

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

TUM School of Life Sciences

Brauchwassergewinnung aus dem Prozessabwasser einer Brauerei

Marcus Verhülsdonk

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Life Sciences der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:	Prof. DrIng. Heiko Briesen
Prüfer der Dissertation:	1. Prof. Dr. Dr. h.c. Harun Parlar
	2. Prof. DrIng. Ulrich Kulozik
	3. Apl. Prof. Dr. Brigitte Helmreich

Die Dissertation wurde am 01.04.2021 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät TUM School of Life Sciences am 10.11.2021 angenommen.

Kurzfassung

Wasserknappheit ist ein globales Problem, nicht nur in Ländern mit begrenzten Wasserressourcen; und die Wiederverwendung von Abwasser wird zu einer wesentlichen Notwendigkeit. Bier ist das fünfthäufigste konsumierte Getränk der Welt, und Brauereien sind ein wichtiger industrieller Wasserverbraucher. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Langzeitbetrieb einer modularen Pilotanlage zur Wiederverwendung von Brauereiabwasser untersucht.

Basierend auf einer Literaturstudie zu den Möglichkeiten der Abwasserbehandlung und -wiederverwendung in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie wurde eine Kombination aus Flotation, Membranbioreaktor, Ultrafiltration und Umkehrosmose ausgewählt und eine Pilotanlage in einer bayerischen Brauerei installiert.

Die Anlage wurde mit dem anaerob vorbehandelten Produktionsabwasser der Brauerei betrieben und im Langzeitversuch die Tauglichkeit der ausgewählten Verfahren untersucht. Im Fokus standen die Reinigungsleistung und die Stabilität der einzelnen Verfahrensschritte.

Basierend auf den Ergebnissen wurde eine Basiskostenschätzung für eine Anwendung im industriellen Maßstab unter Berücksichtigung der tatsächlichen hydraulischen Belastung durch die Brauerei durchgeführt. Um die Unsicherheiten kostensensitiver Faktoren abzuschätzen, wurden diese Faktoren durch Wahrscheinlichkeitsverteilungen ausgedrückt. Unter Verwendung der Monte Carlo Methode wurden die Kosten und die Wahrscheinlichkeit eines wirtschaftlichen Betriebs der Verfahren zur Wiederverwendung von Brauereiabwasser berechnet.

Abstract

Freshwater scarcity is a global concern, not just in countries with limited water resources, and wastewater reuse is becoming an essential necessity. Beer is the fifth-most widely consumed beverage in the world and breweries are a major industrial water consumer. Within this study, the long-term performance of a modular pilot scale plant reusing brewery wastewater was investigated.

Based on a literature study on the feasibilities of wastewater treatment and reuse in the food and beverage industry a combination of flotation, membrane bioreactor, ultrafiltration and reverse osmosis was selected and a pilot plant on a semi-industrial scale was installed in a bavarian brewery.

The pilot plant operated with the effluent from the local anaerobic reactor and the suitability of the selected processes was investigated in long-term tests with the focus on cleaning capacity and stability of the different process steps.

Based on the results, a base case cost estimate was carried out for a full-scale application, taking into account the actual hydraulic load of the brewery. In order to predict the uncertainties of cost-sensitive factors, these factors were expressed by probability distributions. Using the Monte Carlo method, the probability distributions for the costs and economic viability of reusing brewery wastewater were calculated.

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung und Vorgehensweise	1
	1.1	Abwasseraufbereitung und Brauchwassergewinnung in der Getränkeindus- trie	3
		1.1.1 Brauchwassergewinnung in der Lebensmittelindustrie	3
		1.1.2 Brauchwassergewinnung in Brauereien	4
	1.2	Möglichkeiten der Brauchwassergewinnung	6
		1.2.1 Produktionsintegrierte oder End-of-Pipe Behandlung des Abwas- sers?	6
		1.2.2 Biologische Abwasserbehandlung	7
		1.2.3 Notwendigkeit der mechanische Vorreinigung	11
		1.2.4 Membranverfahren zur Brauchwassergewinnung	12
	1.3	Auswahl der Verfahrenstechnik zur Brauchwassergewinnung aus Brauerei- abwasser	15
2	Sta	nd der Technik 1	19
	2.1	Frischwasserbedarf und Abwasseranfall in Brauereien	19
		2.1.1 Frischwasserbedarf in Brauereien	19
		2.1.2 Abwasseranfall in Brauereien	20
	2.2	Anaerobe Abwasserbehandlung	22
	2.3	Flotation	23
		2.3.1 Fällung und Flockung	$\frac{-5}{25}$
	2.4	Aerobe Abwasserbehandlung	27
		2.4.1 Abbauvorgänge	27^{-1}
		2.4.2 Technische Umsetzung im Belebtschlammverfahren	29
		2.4.3 Parameter zur Bemessung	30
	2.5	Membranbioreaktoren	31
		2.5.1 Aufbau von Membranbioreaktoren	31
		2.5.2 Verwendete Membrantypen	34
		2.5.3 Bemessung von Membranbioreaktoren	35
		2.5.4 Kosten von Membranbioreaktoren	41
		2.5.5 Parameter zur Bemessung des MBR	45
	2.6	Membranverfahren zur Brauchwassergewinnung	47
		2.6.1 Mikro- und Ultrafiltration	47
		2.6.2 Nanofiltration und Umkehrosmose	48
		2.6.3 Membranmaterialien	48
		2.6.4 Limitierende Faktoren für den Betrieb 2.6.5 Parameter zur Bemessung druckgetriebener Membranen	$\frac{50}{51}$

	2.7	Foulir	ng und Scaling in Membrananlagen	. 52
		2.7.1	Fouling	. 52
		2.7.2	Scaling	. 60
		2.7.3	Deckschichtkontrolle und Reinigung	. 64
	2.8	Sensit	vivitätsanalysen	. 74
		2.8.1	Unsicherheiten in Kostenschätzungen	. 74
		2.8.2	OAT Methode	. 74
		2.8.3	Monte Carlo Methode	. 75
		2.8.4	Korrelationskoeffizienten	. 78
3	Ma	terial	und Methoden	. 79
	3.1	Versu	chsaufbau	. 79
		3.1.1	Druckentspannungsflotation	. 80
		3.1.2	Membranbioreaktor	. 81
		3.1.3	Ultrafiltrationsanlage	. 84
		3.1.4	Umkehrosmoseanlage	. 86
	3.2	Frisch	wasserbedarf und Abwasseranfall der Brauerei	. 90
		3.2.1	Erfassung des Frischwasserbedarfs	. 90
		3.2.2	Abwasseranfall und Abwasserzusammensetzung	. 90
	3.3	Durch	ngeführte Versuche und verwendete Chemikalien	. 91
		3.3.1	Fällungs- und Flockungsversuche	. 91
		3.3.2	Einsatz von Antiscalants	. 93
		3.3.3	Chemische Reinigungen	. 93
	3.4	Analy	vsemethoden	. 94
	3.5	Pilotv	versuche	. 96
	3.6	Wirts	chaftlichkeitsberechnung	. 97
		3.6.1	Kosten der Brauchwassergewinnung	. 97
		3.6.2	Kostenvergleich Brauchwassergewinnung und Abwasserentsorgung.	. 98
		3.6.3	Monte Carlo Methode	. 99
4	\mathbf{Erg}	ebnis	se und Diskussion	. 101
	4.1	Frisch	wasserbedarf und Abwasseranfall der	
		Braue	erei	. 101
		4.1.1	Aufbau der betrachteten Brauerei	. 102
		4.1.2	Frischwasserbedarf der Brauerei	. 102
		4.1.3	Abwasseranfall der Brauerei	. 105
		4.1.4	Frischwasserbedarf und Abwasseranfall im Vergleich	. 109
		4.1.5	Fazit zum Frischwasserbedarf und Abwasseranfall der untersuchten	
			Brauerei	. 110
	4.2	Voran	alysen und Abwasserzusammensetzung	. 111
		4.2.1	Analyse des Ablaufs des UASB Reaktors	. 111
		4.2.2	Laborversuche mit Fällungs- und Flockungshilfsmitteln	. 112

	4.3	Druckentspannungsflotation	. 114
		4.3.1 Reinigungsleistung der Druckentspannungsflotation	. 115
	4.4	Membranbioreaktor	. 119
		4.4.1 Charakterisierung des Belebtschlammes	. 119
		4.4.2 Reinigungsleistung des Membranbioreaktors	. 124
		4.4.3 Entwicklung der Membranpermeabilität	. 126
		4.4.4 Analyse der Filtrationsverläufe	. 132
		4.4.5 Entwicklung des Transmembrandruckes innerhalb der Filtrations-	100
		Intervalle	. 139
	4 5	4.4.0 REM/EDA Analysen der Memoranobernachen	. 143
	4.5	Ultrafiltration	. 147
		4.5.1 Betriebsdaten der UF	.148
		4.5.2 Analyse der Filtrationskurven	.149
		4.5.5 Reinigungsleistung der Ultrafiltrationsmembranen	154
		4.5.5 Fazit zur Ultrafiltration	155
	46	Umkehrosmose	156
	4.0	4.6.1 Berechnung des Scalingpotentials	150
		4.6.2 Kurzzeitversuche zur Evaluation der NF/UO	. 159
		4.6.3 Langzeitversuche	. 162
		4.6.4 REM/EDX Analysen der Membranoberflächen	. 168
		4.6.5 Rückhalt der Membranen	. 174
		4.6.6 Vergleich der Permeate mit den Grenzwerten der Trinkwasserver-	
		ordnung	. 176
		4.6.7 Eignung der Konzentrate zur Indirekteinleitung	. 178
	4.7	Zusammenfassung und Diskussion des Anlagenbetriebs	. 179
		4.7.1 Bewertung der gewählten Verfahrenstechnik	. 179
		4.7.2 Alternative Verfahren zur Abwasserreinigung	. 184
5	Wi	rtschaftlichkeitsberechnung	. 187
0	5.1	Kenngrößen aus dem Versuchsbetrieb	. 187
	5.2	Auslegung des Produktionsmaßstabs	190
	5.3	Kostenschätzung	194
	0.0	5.3.1 Investitionskosten	. 191 . 195
		5.3.2 Betriebskosten	. 199
		5.3.3 Kostenschätzung im Bemessungsfall	. 202
	5.4	Sensitivitätsanalvse	. 203
		5.4.1 OAT Methode	. 204
		5.4.2 Monte Carlo Simulation	. 205
		5.4.3 Vergleich der Kosten mit Literaturdaten	. 211
	5.5	Fazit zur Wirtschaftlichkeit	. 215

6	Zusammenfassung und Ausblick	$\dots \dots 217$
	Literatur	
	Anhang	
	A.1 Studien zur MBR Deckschichtkontrolle	
	A.2 MBR Blockierungsmodelle	
	A.3 UF Blockierungsmodelle Hyflux	
	A.4 UF Blockierungsmodelle InnoWa	
	A.5 Mikrobiologie nach UF und UO	
	A.6 Kosten A.6.1 Energiebedarf der Anlagen A.6.2 Betriebsmittelkosten	
	A.7 Monte Carlo Methode A.7.1 Frisch- und Abwasserpreise	

Abkürzungs- und Formelverzeichnis

Abkürzungen

AAA	Anaerobe Abwasseraufbereitungsanlage
AACE	Association for the Advancement of Cost Engineering
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AKF	Aktivkohlefilter
AN	Ablauf der Nachklärung
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
BB	Belebungsbecken
BSA	Bovines Serumalbumin
BSB_5	Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen
BWK12	Brauwasser kalt, 12 °C
BWK12E	Brauwasser kalt, 12 °C, entgast
BWW85	Brauwasser warm, 85 °C
BWW90	Brauwasser warm, 90 °C
CA	Celluloseacetat
CNT	Carbon Nanotubes
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
D	Denitrifikationsbecken
DOC	Dissolved organic carbon
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EGSB	Expanded Granular Sludge Blanket
EPS	Extrazelluläre Polymere Substanzen
EW	Einwohnerwert
FHM	Flockungshilfsmittel
FU	Frequenzumrichter
HDF	Huber Druckentspannungsflotation
HRZ	Hefereinzucht
ICP	Inductively coupled plasma mass spectrometry
IDM	Induktiver Messaufnehmer
IP	Ionenprodukt
KBE	Kolonienbildende Einheiten
KW12	Betriebswasser kalt, $12 ^{\circ}\text{C}$
KW12E	Betriebswasser kalt, 12 °C, enthärtet
LF	Leitfähigkeit
LP	Löslichkeitsprodukt
LSI	Langelier Saturation Index
MAB	Misch- und Ausgleichsbecken

MBR	Membranbioreaktor
MF	Mikrofiltration
MSF	Mehrschichtfilter
MWCO	Molecular weight cut off
Ν	Nitrifikationsbecken
NF	Nanofiltration
OAT	One (parameter) at a time
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PES	Polyethersulfon
PP	Polypropylen
PSB	Photosynthetische Bakterien
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
S&DSI	Stiff & Davies Saturation Index
SBR	Sequencing Batch Reactor
SI	Stabilitätsindex
SVI	Schlammvolumenindex
TCF	Temperaturkorrekturfaktor
TDS	Total dissolved solids
THM	Trihalogenmethan
TKN	Kjeldahl-Stickstoff
TMP	Transmembrandruck
TOC	Total organic carbon
TR	Trockenrückstand
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
TS	Trockensubstanz
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose
upm	Umdrehungen pro Minute
ÜS	Überschussschlamm
VB	Verkaufsbier
VRM	Vacuum rotation membrane
VT	Versuchstag

Formelzeichen und Symbole

A_M	$[m^2]$	Membranfläche
AF_i	[-]	Annuitätenfaktor
a	[-]	Anteil nicht hydrolysierbarer Partikel
a_w	[-]	Aktivität
$B_{d,i}$	$[kg/(m^3 d)]$	Tägliche Fracht des Stoffes i im Abwasser
$B_{R,i}$	$[\mathrm{kg}/(\mathrm{m}^{3}\mathrm{d})]$	Raumbelastung mit dem Stoff i
$B_{TS,i}$	[kg/(kgd)]	Schlammbelastung mit einem Stoff i
b	$[barm^3/kg]$	Osmotischer Koeffizient
C_{AW}	[€/a]	Jährliche Abwasserkosten
C_{BM}	[€/a]	Jährliche Betriebsmittelkosten
C_E	[€/a]	Jährliche Energiekosten
C_{IN}	[€/a]	Jährliche Investitionskosten
C_M	[€/a]	Jährliche Membranersatzkosten
C_P	[€/a]	Jährliche Personalkosten
C_S	[mg/l]	Sauerstoffsättigungskonzentration im Belebungsbecken
C_W	[€/a]	Jährliche Wartungskosten
C_{SE}	[€/a]	Jährliche Schlammentsorgungskosten
C_X	[mg/l]	Sauerstoffkonz. im belüfteten Teil des BB
c_l	[mol/l]	Konzentration des Gases i in der Lösung
IK_i	[€]	Investitionskosten der Anlage i
J_P	$[l/(m^2 h)]$	Transmembraner Permeatflux
$J_{P,brutto}$	$[l/(m^2 h)]$	Transmembraner Permeatflux, brutto
$J_{P,netto}$	$[l/(m^2 h)]$	Transmembraner Permeatflux, netto
K_b	[1/s]	Konstante vollständige Blockierung
K_s	[1/m]	Konstante Standradblockierung
K_i	[1/m]	Konstante Zwischenblockierung
K_c	$[s/m^2]$	Konstante Kuchenfiltration
k	[-]	Widerstandskoeffizient
k	[-]	Formparameter der Weibull Verteilung
k_H	[mol/(l bar)]	Henry Konstante
LSI	[-]	Langelier saturation index
M_i	[mol/l]	Molare Konzentration des Stoffes i
m_O	$[\mathrm{kg}_{\mathrm{O2}}/(\mathrm{kg}_{\mathrm{X}}\mathrm{d})]$	Erhaltungskoeffizient bezogen auf Sauerstoff
m_S	$[\mathrm{kg}_{\mathrm{BSB5}}/(\mathrm{kg}_{\mathrm{X}}\mathrm{d})]$	Erhaltungskoeffizient bezogen auf BSB_5
m_{SEi}	[t/a]	Masse des zu entsorgenden Schlammes der Anlagen i
n	[a]	Anzahl der Perioden in Jahren
n	[-]	Blockungsindex

n_m	[a]	Nutzungsdauer der Membranen
OV_C	$[\rm kg_{O2}/\rm kg_{CSB}]$	Spez. Sauerstoffbedarf bezogen auf CSB
$OV_{d,C}$	$[\rm kg_{O2}/d]$	Sauerstoffverbrauch für C-Elimination
$OV_{d,N}$	$[\rm kg_{O2}/d]$	Sauerstoffverbrauch für Nitrifikation
$OV_{d,D}$	$[\rm kg_{O2}/d]$	Sauerstoffverbrauch durch die Denitrifikation abgedeckt
OV_{hAM}	$[\rm kg_{O2}/h]$	Stündlicher Sauerstoffverbrauch
P	$[l/(m^2 h bar)]$	Permeabilität
P_N	$[l/(m^2 h bar)]$	Normierte Permeabilität
p	[-]	Zufallszahl in der Monte-Carlo Simulation
p_0	[bar]	Druck an der Permeatpumpe des MBR während der Filtrationspause
p_{BW}	$[\epsilon/m^3]$	Spez. Kosten der Brauchwassergewinnung
p_{AW}	$[\epsilon/m^3]$	Abwasserpreis
p_E	[€/kWh]	Strompreis
p_F	[bar]	Feeddruck
p_{Filtr}	[bar]	Druck an der Permeatpumpe des MBR während der Filtration
p_{FW}	$[\epsilon/m^3]$	Frischwasserpreis
p_i	[bar]	Partialdruck des Gases i über der Lösung
p_K	[bar]	Konzentratdruck
p_P	[bar]	Permeatdruck
p_{SE}	$[\epsilon/t_{\rm TR}]$	Kosten der Schlammentsorgung pro Tonne TS
Q_d	$[m^3/d]$	Täglicher Abwasserfluss
$Q_{\ddot{U}S,d}$	$[m^3/d]$	Täglicher Überschussschlammabzug
R	[-]	Ideale Gaskonstante
R_i	[%]	Rückhalt des Stoffes i
R_m	[1/m]	Membranwiderstand
$r_{x,y}$	[-]	Pearson Koeffizient
S	[mol/l]	Substratkonzentration
SI	[-]	Stabilitätsindex
SVI	$[ml/g_{TS}]$	Schlammvolumenindex
T	[K]	Temperatur
TCF	[-]	Temperaturkorrekturfaktor
TMP	[bar]	Transmembrandruck
TS_{BB}	[g/l]	Trockensubstanzkonzentration im Belebungsbecken
$TS_{\ddot{U}S}$	[g/l]	Trockensubstanzkonzentration im Überschussschlamm
TS_0	[mg/l]	AFS im Zulauf der Belebung
t	$[\mathbf{s}]$	Zeit

t_F	$[\min]$	Filtrationszeit
t_P	$[\min]$	Pausenzeit
t_{TS}	[d]	Schlammalter
U	[mol/l]	Ionenstärke
$\ddot{U}S_d$	$[kg_{TS}/d]$	Tägliche ÜS-Schlammproduktion
$\ddot{U}S_{CSB}$	$[\rm kg_{TS}/\rm kg_{CSB}]$	Spezifische ÜS-Schlammproduktion in Bezug auf CSB
$\ddot{U}S_{BSB5}$	$[\rm kg_{TS}/\rm kg_{CSB}]$	Spezifische ÜS-Schlamm produktion in Bezug auf BSB_5
\dot{V}_{AW}	$[m^3/h]$	Abwasserzufluss
\dot{V}_F	$[m^3/h]$	Feedfluss
\dot{V}_P	$[m^3/h]$	Permeatfluss
$\dot{V}_{AW,An}$	$[m^3/a]$	Jährl. Abwassermenge im Ablauf des Anaerobreaktors
$\dot{V}_{AW,i}$	$[m^3/a]$	Jährl. Abwassermenge der Module der Brauchwasserge- winnung
\widetilde{V}_w	$[m^3/mol]$	Molares Volumens des Wassers
V_{BB}	$[m^3]$	Volumen des Belebungsbeckens
V_D	$[m^3]$	Volumen des Denitrifikationsbeckens
V_{MZ}	[ml]	Volumen des Belebtschlammes zur SVI Bestimmung
V_{PT}	$[m^3]$	Volumen Puffertank
V_{SF}	[ml]	Volumen des sedimentierten Schlammes zur SVI Be- stimmung
w_s	[g/g]	Massenanteil des Salzes
w_{BW}	$[\epsilon/m^3]$	Wirtschaftlichkeit der Brauchwassergewinnung
$w_{F,i}$	[g/kg]	Massenkonzentration des Stoffes i im Feed
$w_{P,i}$	[g/kg]	Massenkonz entration des Stoffes i im Permeat
X	[mol/l]	Konzentration der Biomasse
$X_{TS,AN}$	[g/l]	Trockensubstanzkonz. im Ablauf der Nachklärung
$Y_{X/O}$	$[\rm kg_X/\rm kg_{O2}]$	Zellertragskoeffizient bezogen auf Sauerstoff
$Y_{X/S}$	$[\rm kg_X/\rm kg_{BSB5}]$	Zellertragskoeffizient bezogen auf BSB_5
Z_i	[-]	Ladungszahl
z	[%]	Zinssatz

α_{OC}	$[\rm kg_{O2}/h]$	Erforderliche Sauerstoffzufuhr pro Stunde	
α	[-]	Formparameter der Beta-Verteilung	
β	[-]	Formparameter der Beta-Verteilung	
η	[Pas]	Dynamische Viskosität	
λ	[-]	Skalenparameter der Weibull Verteilung	
μ	[-]	Mittelwert der Normalverteilung	
ν	$[\mathrm{m}^3/\mathrm{m}^2]$	Spez. filtriertes Permeatvolumen	
π_w	[bar]	Osmotischer Druck	
σ^2	[-]	Varianz der Normalverteilung	
τ	[h]	Minimale hydr. Verweilzeit des Abwassers	
Φ	[-]	Ausbeute	
Φ_G	[-]	Gesamtausbeute der Brauchwassergewinnung	
Φ_{Flo}	[-]	Gesamtausbeute der Flotation	
Φ_{MBR}	[-]	Gesamtausbeute des Membranbioreaktors	
Φ_{UF}	[-]	Gesamtausbeute der Ultrafiltration	
Φ_{UO}	[-]	Gesamtausbeute der Umkehrosmose	

Griechische Buchstaben

Kapitel 1

Einleitung und Vorgehensweise

Bier steht an fünfter Stelle der weltweit am meisten konsumierten Getränke [1] und der spezifische Frischwasserbedarf einer Brauerei beträgt etwa 3–111 pro Liter Verkaufsbier (VB) [2–4]. Dieser Wert schwankt in Abhängigkeit von Brauereigröße, technischer Ausstattung, den abgefüllten Gebinden und der Biersorte. Wassermanagement und Abfallentsorgung sind zu einem bedeutenden Kostenfaktor geworden. Der Wasserverbrauch in einer Brauerei ist nicht nur ein wirtschaftlicher Parameter, sondern auch ein Instrument zur Bestimmung der Prozessleistung im Vergleich zu anderen Brauereien [2]. Hinzu kommen strikter werdende Anforderungen an eine Abwasserbehandlung durch die Behörden [5]. Die Entsorgung unbehandelten Brauereiabwassers in Wasserreservoirs stellt ein potenzielles Umweltproblem dar, da das Abwasser organische Verbindungen enthält, die zum Abbau Sauerstoff benötigen [6]. Brauereiabwasser enthält Restmengen an Rohstoffen, Feststoffen, Zuckern und Hefen aus dem Produktionsprozess [7], resultierend in hohen Konzentrationen an chemischem Sauerstoffbedarf (CSB) und suspendierten Feststoffen [8]. Darüber hinaus beeinflussen Reinigungsmittel, Desinfektionsmittel, Filterhilfsmittel und Bandschmiermittel die Abwasserzusammensetzung [9, 10].

Maßnahmen zur Verringerung des Frischwasserbedarfs sind in Brauereien Stand der Technik. Beispiele für umgesetzte Maßnahmen sind unter anderem die Reduzierung von Abfüllverlusten durch den Wechsel von Wasser zu CO₂ zum Ausschieben von Fülleitungen, wodurch kein Wasser-Bier Gemisch mehr verworfen werden muss, oder die Neugestaltung von Sudhäusern mit integrierter Wärmerückgewinnung [11, 12]. Eine Wiederverwendung von Abwasser ist in der Braubranche aufgrund der öffentlichen Wahrnehmung und möglicher Probleme mit der Verschlechterung der Produktqualität nicht üblich, eine künftige Wiederverwendung von Wasser scheint jedoch unvermeidbar, da das Problem der Wasserknappheit zu einem ernsten globalen und ökologischen Problem geworden ist [13]. Obwohl die Wiederverwendung von Abwasser auch in der Getränkeindustrie zunehmend an Bedeutung gewinnt, ist die wirtschaftliche Analyse bislang eine Ausnahme. So bietet der Einsatz kombinierter Technologien die Möglichkeit, die Wiederverwendung von Wasser zu verbessern, die damit verbundenen Kosten für großtechnische Anwendungen sind jedoch nach wie vor eine Herausforderung [6]. Weitere Studien, unter anderem zur Wirtschaftlichkeit von Verfahren zur Wiederverwendung von Wasser, werden als unbestreitbar erforderlich gesehen [14].

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob die Gewinnung von Brauchwasser aus dem Prozessabwasser einer Brauerei wirtschaftlich sinnvoll erfolgen kann. Um repräsentative Ergebnisse zu erzielen, ergeben sich mehrere Anforderungen:

(1) Auswahl der Verfahrenstechnik

Um eine geeignete Verfahrenstechnik auswählen zu können, wird der Stand der Technik zur Abwasseraufbereitung und Wiedergewinnung analysiert hinsichtlich der ausgewählten Strategien, Verfahren und dem Ort der Brauchwassergewinnung. Anhand des Stands der Technik wird die Verfahrenstechnik für eine mögliche Brauchwassergewinnung ausgewählt. Die einzelnen Module der Aufbereitung sollen im industriellen Maßstab verfügbar sein, um eine solche Übertragung gewährleisten zu können. Des Weiteren soll Brauchwasser in Trinkwasserqualität gewonnen werden können, da es als möglicher Teil des Produktes hygienische Standards erfüllen muss.

(2) Pilotversuche

Die Untersuchung soll im Pilotmaßstab mit realem Abwasser einer Brauerei erfolgen, um Einschränkungen zu vermeiden, die durch einen Labormaßstab oder die Verwendung synthetischen Abwassers entstehen könnten. Auf Basis der unter (1) getroffenen Auswahl der Verfahrenstechnik wird eine Versuchsanlage in der Brauerei installiert. Ziel der Versuche ist die Gewinnung von Brauchwasser in Trinkwasserqualität. Parallel werden die Betriebsbedingungen in Richtung eines stabilen Langzeitbetriebs mit reduziertem Reinigungsbedarf entwickelt.

(3) Analyse des Aufbaus der untersuchten Brauerei

Eine spätere Auslegung einer Brauchwassergewinnung im industriellen Maßstab kann nur erfolgen, wenn Kenntnis über den Frischwasserbedarf und Abwasseranfall innerhalb der Brauerei besteht. Innerhalb der Arbeit werden anhand des Aufbaus der Brauerei die Hauptfrischwasserverbraucher und Abwasserproduzenten identifiziert.

(4) Scale-up

Anhand der Ergebnisse der Pilotversuche (2) und der Analyse des Aufbaus der Brauerei (3) wird ein Scale-up in den industriellen Maßstab berechnet. Grundlage ist der reale Abwasseranfall der Brauerei.

(5) Kostenschätzung und Wirtschaftlichkeit

Für die unter (4) ermittelte Anlagengröße werden die Investitions- und Betriebskosten einer Brauchwassergewinnung berechnet. Für einen Vergleich werden diese Kosten den äquivalenten Kosten für Frisch- und Abwasser ohne Brauchwassergewinnung gegenübergestellt. Durch eine abschließende Sensitivitätsanalyse werden relevante Einflussfaktoren der Wirtschaftlichkeit identifiziert.

1.1 Abwasseraufbereitung und Brauchwassergewinnung in der Getränkeindustrie

Im nachfolgenden Kapitel wird auf den Stand der Technik der Brauchwassergewinnung in der Lebensmittelindustrie und insbesondere in der Brauerei zum Zeitpunkt der Planung der Versuchsanlage eingegangen.

1.1.1 Brauchwassergewinnung in der Lebensmittelindustrie

In verschiedenen Industriezweigen (z.B. Papierindustrie, Chemische Industrie) ist die Gewinnung von Brauchwasser aus Prozessabwasser bereits Stand der Technik im industriellen Maßstab [15–17]. Beispiele für eine Brauchwassergewinnung in der Lebensmittelindustrie im industriellen Maßstab finden sich in der Kartoffelstärkeproduktion und der Mälzerei. Weitere Untersuchungen wurden im Pilot- und Labormaßstab durchgeführt.

Kartoffelstärkeproduktion

In der Kartoffelstärkeproduktion der Firma Emsland Stärke GmbH in Emlichheim werden seit 1997 zwei Verfahren eingesetzt. Zur Einsparung des Frischwasserbedarfs wird Kartoffelfruchtwasser über eine Umkehrosmose bei 40 bar aufgereinigt. Das Permeat wird zur Kartoffelwäsche eingesetzt. Aus dem Konzentrat wird zusätzlich Kartoffeleiweiß gewonnen. Das aus der Eiweißgewinnung verbleibende Wasser wird eingedampft und das Brüdenkondensat einer eigens dafür konzipierten Kläranlage und weiteren Aufbereitung zugeführt [17].

Mälzerei

In der Mälzerei der Heinrich Durst Malzfabriken GmbH & Co. KG in Gernsheim wird aus Mälzereiabwasser Brauchwasser in Trinkwasserqualität gewonnen, welches für die Gerstenweiche wiederverwendet wird [15, 17]. Das Reinigungsverfahren besteht aus einem Sequencing-Batch-Reaktor (SBR) und einer Eisenchloridfällung mit anschließender Filtration. Mit einer abschließenden Umkehrosmose wird Brauchwasser gewonnen. Die Betriebskosten werden mit 1,40 ϵ/m^3 angegeben inkl. Personal-, Wartungs- und Reparaturkosten sowie Membranaustausch, jedoch ohne Investitionskosten.

Fruchtsaftherstellung

Ziel einer Untersuchung durch Chmiel et al. [18] war die Aufbereitung des Abwassers der Fruchtsaftherstellung zu Brauchwasser mit Trinkwasserqualität. Vergleichmäßigtes Abwasser wurde im Membranbioreaktor (MBR) vorbehandelt. Die Brauchwassergewinnung erfolgte über eine zweistufige Nanofiltration (NF) mit einer Gesamtausbeute von 72 %. Im Permeat wurden die Anforderungen der Trinkwasserverordnung erreicht. Für den Membranbioreaktor wurden Versuchsdaten über einen Zeitraum von 30 Tagen ausgewertet. Die Daten deuten darauf hin, dass in diesem Zeitraum zwei chemische Reinigungen durchgeführt wurden. Detaillierte Angaben zur Standzeit und Verblockung der Membranen können nicht entnommen werden.

Flaschenwaschwasser der Getränkeindustrie

Die Wiederverwendung von Flaschenwaschwasser als prozessintegrierter Teilstrom wurde durch Tay und Jeyaseelan [19] untersucht. Das Abwasser wurde direkt über eine Ultrafiltration (UF) oder alternativ eine Umkehrosmose (UO) aufbereitet. Als Schutz wurde ein 30 µm Filter vorgeschaltet. In der Ultrafiltration wurde bei einer Versuchsdauer von 280 min ein konstanter Flux erreicht. Dieser lag mit $178 \, l/(m^2 \, h)$ bei 47% des Ausgangswertes von $373 \, l/(m^2 \, h)$. Durch den hohen Salzgehalt mit einem TDS (engl.: Total Dissolved Solids) von $3370 \, mg/l$ und einer elektrischen Leitfähigkeit von $3360 \, \mu$ S/cm wurde in der Umkehrosmose ein Druck von 35 bar bei einem Flux von $68 \, l/(m^2 \, h)$ benötigt. Über einen Versuchszeitraum von 190 h waren drei Reinigungszyklen nötigt, um die Permeabilität aufrechtzuerhalten.

1.1.2 Brauchwassergewinnung in Brauereien

Wiederverwendbarkeit von Brauereiabwässern

Die Wiederverwendbarkeit von unterschiedlichen Brauereiabwässern im Pilotmaßstab von bis zu 1400 L/h Abwasserzufluss untersuchte Walter [9] in seiner Dissertation. Er verglich die Möglichkeiten einzelner Abwasserströme als produktionsintegrierte Lösung mit der End-of-Pipe Behandlung des gesammelten Abwassers. Vergleichsversuche im Pilotmaßstab wurden in einer deutschen Großbrauerei durchgeführt.

Aufbereitet wurden die Abwässer mit Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen sowie einer Umkehrosmose. Als produktionsintegrierte Lösung wurde die Aufbereitung der im Flaschenkeller entstehenden Abwässer ausgewählt, da hier die größte Abwassermenge anfällt und das Abwasser nur einen geringen Verschmutzungsgrad aufweist. Diese Abwässer entsprachen in ihrer Zusammensetzung im Wesentlichen einem Bier-Wasser-Gemisch mit einem Bieranteil von 1 %. Die Abwässer wurden direkt über eine Umkehrosmose gereinigt. In den Versuchen wurde bei konstantem Betriebsdruck ein Abfall des Permeatflusses beobachtet. Dies wurde auf eine fehlende Vorbehandlung des Abwassers vor der Umkehrosmose und ein damit verbundenes erhöhtes Foulingpotential zurückgeführt. Als Maßnahme wurde eine regelmäßige Reinigung der Membranen alle 40 h empfohlen. Problematisch war der geringe Ethanolrückhalt der Membranen von 65 % und damit einhergehend ein Überschreiten des Grenzwertes für oxidierbare Stoffe der Trinkwasserverordnung (TrinkwV), so dass die Aufbereitung nicht weiter verfolgt wurde.

Für die End-of-Pipe Behandlung von anaerob vorbehandeltem Abwasser wurde ein mehrstufiges Verfahren gewählt. Zur Vorreinigung wurde das Abwasser gefällt und geflockt und die Trübstoffe mittels einer Sedimentation, eines Dekanters, einer Mikrofiltration (MF) oder einer Ultrafiltration entfernt. Die Hauptbehandlung erfolgte durch eine Umkehrosmose. Hauptproblem bei der Aufreinigung war die Entfernung von Schweb- und Trübstoffen aus dem Abwasser. Eine Fällung und Flockung verbesserte die Abtrennung. Eine vollständige Entfernung konnte nicht realisiert werden. Der Einsatz eines Dekanters führte zu keinem positiven Ergebnis und wurde mit der Zerschlagung der zuvor gebildeten Flocken begründet. Als alternative Vorbehandlungsmethode wurde eine Mikrofiltrationsmembran mit einer Porenweite von 0,45 µm eingesetzt, welche jedoch irreversibel verblockte. Als weitere Option wurde das Abwasser durch eine Ultrafiltration vorbehandelt. Es wurden Rohrmodule und Hohlfasermodule eingesetzt. Mit den Rohrmodulen wurden Ausbeuten von 80 % erzielt. Aufgrund der hohen Membrankosten von 500 ϵ/m^2 wurde die Bauform jedoch als nicht wirtschaftlich angesehen. Mit den eingesetzten Hohlfasermodulen wurden Standzeiten von 40 h bei einer Ausbeute von 65% erreicht. Durch den Kanaldurchmesser von 0.8 mm war dieses Verfahren anfällig für eine Verblockung einzelner Kanäle durch partikulare Bestandteile trotz einer vorgeschalteten Sedimentation. Durch die geringeren Kosten von 100 €/m² wurde das Verfahren jedoch als Vorbehandlungsmethode für die Umkehrosmose ausgewählt. Im Permeat der Umkehrosmose wurden mit Ausnahme der Parameter Ammonium und Geruch die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung eingehalten. Problematisch war die geringe Standzeit der Membranen. In der Ultrafiltration betrug die Standzeit zwischen zwei chemischen Reinigungen 40 h, in der Umkehrosmose wurden 80 h erreicht. Die Gesamtkosten der Brauchwassergewinnung wurden mit $1.79 \, \epsilon/m^3$ erzeugten Brauchwasser abgeschätzt ohne Entsorgungskosten des anfallenden Konzentrats. Offen ist, wie sich die in der Kostenschätzung angenommene hohe Anzahl von 208-213 chemischen Reinigungen pro Jahr auf die Membranen auswirkt.

Nanofiltration zur Brauchwassergewinnung

Den direkten Einsatz von Nanofiltrationsmembranen zur Aufbereitung von Teilströmen untersuchten Braeken et al. [20]. Als produktionsintegrierte Teilströme wurden Spülwässer aus dem Bierlagertank, der Flaschenreinigung, dem Braukessel und der Maischebereitung verwendet. Als weiteres Abwasser wurde das End-of-Pipe Abwasser der Abwasseraufbereitungsanlage verwendet. Im Versuch wurden unterschiedliche Nanofiltrationsmembranen im Labormaßstab mit eine Trenngrenze (MWCO, engl. molecular weight cut off) von 150-300 Da verwendet. Untersucht wurde die Filtration über einen Zeitraum von 180 min. Es wurden ausreichende Rückhalte der untersuchten Parameter CSB, Natrium und Chlorid für das End-of-Pipe Abwasser erzielt. Die Abwässer aus den Teilströmen waren für eine direkt Aufbereitung mittels Nanofiltration nicht geeignet. Mit dem Spülwasser der Flaschenreinigung und aus dem Lagertank wurden unzureichende CSB Rückhalte erzielt aufgrund des hohen Ethanolgehalts. Die Spülwässer der Flaschenreinigung und aus dem Braukessel zeigten des Weiteren hohe pH-Werte >11, die sich negativ auf den Salzrückhalt auswirkten durch die Dissoziation von Säuregruppen auf der Membranoberfläche. Als problematisch für die Aufreinigung wurde die schwankende Qualität der produktionsintegrierten Teilströme angesehen.

1.2 Möglichkeiten der Brauchwassergewinnung

Anhand der vorgestellten Ansätze ergeben sich für die Gewinnung von Brauchwasser aus Brauereiabwasser mehrere Optionen zur Umsetzung. Nachfolgend wird auf die einzelnen Optionen eingegangen, die zum ausgewählten Konzept führen.

1.2.1 Produktionsintegrierte oder End-of-Pipe Behandlung des Abwassers?

Aus dem Stand der Technik lassen sich zwei Aufbereitungsvarianten ableiten. Die Endof-Pipe Behandlung des gesamten Produktionsabwassers und die produktionsintegrierte Aufbereitung von im Betrieb lokal anfallenden Abwasserteilströmen.

Ein Vorteil des produktionsintegrierten Ansatzes liegt in der vergleichsweise einfachen Aufreinigung von nur schwach verschmutztem Wasser. Nachteilig sind teilweise große Schwankungen in Menge und Qualität der einzelnen Prozessabwasserströme. Je nach gewähltem Abwasserstrom können Belastungsstöße und hohe pH-Werte durch Reinigungsund Desinfektionsmittel [21] oder Ethanolrückstände [9, 20] die Aufbereitung erschweren.

Bei der End-of-Pipe Behandlung wird das im gesamten Brauereibetrieb gesammelte und vergleichmäßigte Produktionsabwasser aufbereitet. Abwässer aus sanitären Einrichtungen und Regenwasser sind hiervon ausgeschlossen. Der Vorteil liegt in der konstanten Menge des Abwassers. Durch Misch- und Ausgleichsbecken (MAB) wird das Abwasser vergleichmäßigt und Belastungsstöße werden vermieden. Nachteilig ist die aufwendigere Aufbereitung durch den höheren Verschmutzungsgrad. Die Aufbereitung kann jedoch ohne Eingriffe in den Produktionsprozess erfolgen, da die Brauchwassergewinnung einer bestehenden Abwasseraufbereitung des Betriebes nachgeschaltet werden kann. In Hinblick auf ein Null-Einleitungsprinzip stellt neben der Abwasseraufbereitung die detaillierte Erfassung aller Wasserströme ein wichtiges Element zur Verringerung des Wasserverbrauchs dar. Van der Bruggen und Braeken [21] analysierten den Wasserverbrauch einer Brauerei. Durch die Analyse wurde ein Verlust von mehr als 10 % in der Wasserbilanz identifiziert und ließ ein deutliches Einsparpotential erkennen. In einer weiteren Überlegung wurde ein Pinch-Analyse der Abwasserströme diskutiert. Die Methode wurde als relevant für ein weiteres Einsparpotential gesehen, deren Implementierung in bestehenden Brauereien durch den hohen Installationsaufwand jedoch als schwierig erachtet. In Bezug auf ein weitestgehendes Wasserrecycling wurde geschlussfolgert, dass durch prozessintegrierte Ströme nur ein Teil des Wasserbedarfs gesenkt werden kann. Ein Recycling des Abwassers könne lediglich durch eine End-of-Pipe Behandlung nahezu vollständig geschlossen werden.

Für den Neubau von Anlagen lässt sich eine Pinch-Analyse berücksichtigen. Für eine Erweiterung einer Produktion von Energydrinks von 10 t/d auf 300 t/d betrachteten Oktay et al. [22] die einzelnen entstehenden Abwasserströme. Der Gesamtabwasserstrom wies eine CSB-Konzentration von 33 000 mg/l auf. Verursacht wurde diese hohe Konzentration durch Abwässer aus der Filterreinigung. Wenn dieses Abwasser mittels Membranverfahren separat aufgereinigt werden würde inklusive der Gewinnung eines Zuckernebenproduktes, würde das restliche Abwasser mit einer CSB Konzentration von 250 mg/l bereits den Anforderungen zur Abwassereinleitung entsprechen und keine weitere Abwasserbehandlung erfordern.

Ein Null-Einleitungsprinzip (engl. Zero-Discharge) ist nur durch eine Kombination aus einer Analyse des Wasserbedarfs, einer durch Pinch-Analysen unterstützte prozessintegrierte Aufbereitung und einer End-of-pipe Behandlung des Abwassers möglich. Aufgrund der in Brauereien oft gewachsenen Strukturen ist eine Umsetzung einer prozessintegrierten Lösung nur bedingt oder mit großem Aufwand möglich. Für die aktuellen Untersuchungen wird aufgrund der größeren und gleichmäßiger anfallenden Abwassermenge und der Integrierbarkeit auch in bestehenden Brauereien die End-of-Pipe Behandlung ausgewählt.

1.2.2 Biologische Abwasserbehandlung

Anaerobe und/oder aerobe Aufbereitung des Abwassers?

Anaerobe Reaktoren sind für die Behandlung von Brauereiabwässern etabliert [23]. Die Abbaugrade betragen bis zu 70-90 % des CSB [24–26].

Eine direkte Reinigung von anaerob vorbehandeltem Abwasser mittels Membranverfahren (Ultrafiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose) erwies sich bei Walter [9] als nicht wirtschaftlich. Die Membranen zeigten einen Verlust der Permeabilität innerhalb weniger Stunden und Tage. Wen et al. [27] kombinierten im Labormaßstab die anaerobe Abwasserreinigung kommunalen Abwassers mit getauchten Hohlfasermembranen. Im Durchschnitt wurde im Ablauf eine CSB Konzentration von 20 mg/l erreicht bei einer CSB Reduktion um bis zu 97%. Im Vergleich zu aeroben Membranbioreaktoren war der Membranflux mit 5 l/(m^2 h) geringer. Im Versuchsbetrieb stieg der Transmembrandruck (engl.: Transmembrane Pressure, TMP) kontinuierlich, so dass eine Reinigung nach zwei Wochen erforderlich war. Höhere Flüssen von 10 l/(m^2 h) führten zu einem schneller ansteigenden TMP und Verkürzung des Betriebs auf 6 Tage.

Ein verbesserter Abbau der organischen Inhaltsstoffe wird durch eine aerobe Abwasserreinigung erreicht. In Tabelle 1.1 sind die Vor- und Nachteile beider Verfahren aufgelistet. Gegen eine rein aerobe Behandlung des Abwassers vor der Brauchwassergewinnung sprechen die hohen Kosten, welche maßgeblich durch die Belüftung verursacht werden. In einem Vergleich der drei Optionen (anaerob, aerob, anaerob+aerob) durch Driessen und Vereijken [26] wurde die Kombination aus anaerober und aerober Abwasserbehandlung als die mit den meisten Vorteilen angesehen. Eine positive Energiebilanz, reduzierter Schlammanfall und geringerer Platzbedarf sprechen für die Kombination beider Verfahren gegenüber einer rein anaeroben oder aeroben Abwasserbehandlung. In Abhängigkeit von der Belastung des Abwassers kann eine Kombination zu einer geringeren Treibhausgasemission führen [28].

Parameter	Aerob	Anaerob
Energiebedarf	Hoch	Niedrig
Biogasproduktion	Nein	Ja
Überschussschlammproduktion	Hoch	Niedrig
CSB Abbau	90-98%	70-85%
N/P Abbau	Hoch	Niedrig
Raumbedarf	Hoch	Niedrig

Tabelle 1.1: Vergleich der aeroben und anaeroben Abwasserbehandlung [26]

Einsatz von Membranen zur aeroben Abwasserbehandlung

Membranbioreaktoren, eine Kombination aus Belebtschlammverfahren und Membranfiltration, sind ein wirksames System zur Abwasserbehandlung, da sie weltweit zur Erzeugung von qualitativ hochwertigem Abwasser eingesetzt werden [29]. Ihr Einsatz ist Stand der Technik, sowohl in Europa [29], als auch in Schwellenländern wie China [30]. Vorteile des MBR gegenüber einer konventionellen aeroben Abwasserreinigung ist eine erhöhte Ablaufqualität durch einen vollständigen Rückhalt der Feststoffe und eine Verringerung der Keimzahl. Dies macht sie insbesondere für die Wiederverwendung interessant und stellt eine geeignete Vorstufe zur Erzeugung von Prozesswasser dar, die mit einer nachgeschalteten Nanofiltration oder Umkehrosmose kombiniert werden kann [31].

Untersuchungen in Deutschland zur Reinigung von Brauereiabwasser mittels Membranverfahren wurden bereits 2000 durch Hermann et al. [32] durchgeführt. Ziel war nicht die Brauchwassergewinnung, sondern die Verbesserung der Ablaufqualitäten zur Einsparung von Abwassergebühren. Durch den Einsatz getauchter Mikrofiltrationsmembranen sollte Direkteinleiterqualität erreicht werden. Die eingesetzten Membranbioreaktoren bestanden aus einer vorgeschalteten Denitrifikation und einem Belebungsbecken mit den getauchten Membranen. Eingesetzt wurden Flachmembranen und Hohlfasermembranen. Zu Beginn der Versuche wurden die Reaktoren direkt mit vergleichmäßigtem Abwasser aus den MAB des Betriebes beschickt (Einstufiger Betrieb). Im weiteren Versuchsverlauf wurde eine anaerobe Versuchsanlage vorgeschaltet (Zweistufiger Betrieb). Für beide Betriebsweisen ergaben sich Vor- und Nachteile. Gegen den Einsatz eines Anaerobreaktors spricht die Verschlechterung des Verhältnisses zwischen dem Biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB_5) und dem CSB. Das Verhältnis gibt eine Abschätzung über die biologische Abbaubarkeit des Abwassers wieder und sollte für eine gute biologische Abbaubarkeit über 0,5 liegen. Zwischen Zu- und Ablauf des anaeroben Versuchsreaktors verringerte sich das Verhältnis BSB₅:CSB von 0,78 auf 0,54. Der Kjeldahl-Stickstoff (engl.: Total Kjeldahl Nitrogen, TKN) wurde durch die Anaerobie nicht beeinflusst. Dadurch stieg das Verhältnis TKN:BSB₅ um das 10-fache. Eine vollständige Denitrifikation war im MBR nicht mehr möglich. Den Nachteilen stehen eine Reihe von Vorteilen gegenüber. Durch die Anaerobie werden CSB Belastungsspitzen vergleichmäßigt. Der CSB-Grenzwert zur Direkteinleitung von 110 mg/l konnte nur im zweistufigen Betrieb eingehalten werden. Aus wirtschaftlicher Sicht spricht trotz des höheren technischen Aufwands der Gewinn von verwertbarem Biogas für einen zweistufigen Betrieb. Des Weiteren konnte das erforderliche Reaktorvolumen des nachgeschalteten MBR im Vergleich zum einstufigen Betrieb um den Faktor 4-5 reduziert werden.

In der Brauerei Rothaus werden getauchte Hohlfasermembranen seit 2005 großtechnisch zur Reinigung des Abwassers eingesetzt [33]. Ziel ist auch hier die Erreichung von Direkteinleiterqualität im Ablauf. Das mittels Rechensieb mechanisch vorgereinigte Abwasser wird über belüftete MAB vergleichmäßigt und anschließend einem aeroben SBR zugeführt. Der diskontinuierlich anfallende Ablauf des SBR wird in einem Stapelbehälter gesammelt, aus dem die nachfolgende Membranstufe kontinuierlich beschickt wird. Die getauchten Membranen werden nicht als Membranbioreaktor, sondern zum reinen Rückhalt der im Ablauf des SBR enthaltenen Feststoffe eingesetzt. Die zurückgehaltenen Feststoffe reichern sich im Membranbecken an. Bei einer Feststoffkonzentration von 12 g/l wird das Becken vollständig entleert und mit Abwasser aus dem Stapelbehälter neu befüllt. Durch den Einsatz der Membranen wird der CSB auf unter 65 mg/l gesenkt. Auf den Einsatz von Flockungshilfsmitteln (FHM) vor dem SBR-Absetzvorgang kann durch den Membraneinsatz verzichtet werden.

Cornelissen et al. [34] nutzten einen Membranbioreaktor im Pilotmaßstab zur Reinigung von Brauereiabwasser. Der Permeatfluss betrug 100-200 l/h, die CSB Zulaufkonzentration 1500-3500 mg/l, die Belebtschlammkonzentration 10-15 g/l. Durch den Betrieb veränderte sich die Morphologie des Belebtschlammes mit einer Desintegration der Flocken. Der Sauerstofftransferkoeffizient sank durch die im Vergleich zu konventionellen Anlagen höhere Belebtschlammkonzentration von 0,8-0,9 auf 0,4-0,5, wodurch eine erhöhte Belüftung erforderlich war. Durch eine zusätzliche Belüftung des Membranpakets und einer dadurch resultierenden turbulenten Umströmung der Membranen wurde das Fouling reduziert. Zur Vermeidung von mechanischem Stress der Membranen wurde der Differenzdruck auf 0,3 bar limitiert. Im Betrieb wurde unabhängig von der Zulaufkonzentration im Permeat eine im Vergleich zur konventionellen aeroben Abwasserbehandlung reduzierte CSB Konzentration von ca. 30 mg/l erzielt.

Eine großtechnischer MBR wird in Tianjin, China mit dem Ablauf eines UASB Reaktors (engl.: Upflow Anaerobic Sludge Blanket) betrieben [23]. Die Anlage hat einen Zufluss von $208 \text{ m}^3/\text{h}$ und erzielt CSB Ablaufwerte von 40 mg/l. Auffällig ist die niedrige Belebtschlammkonzentration von 6-8 g/l, da höhere Konzentrationen zu einem erhöhten Membranwiderstand geführt haben. Detaillierte Informationen konnten der Studie nicht entnommen werden.

In Tabelle 1.2 sind die Parameter der mit Brauereiabwasser betriebenen Membranbioreaktoren zusammengefasst.

Parameter	Hermann [32]		Gutknech [33]	nt	Dai [23]	Corn. [34]
Zulauf	Versuchs U	ASB	SBR		UASB	
Zufluss $[m^3/h]$	4,6	$13,\!9\text{-}18,\!6$	72	1,2	208	0,1-0,2
Permeat $[l/(m^2 h)]$	3,0-4,8	14,5-19,8	$11,\!9$	$11,\!9$	k.A.	k.A.
Membranfläche $[m^2]$	40	40	6048	100	k.A.	k.A.
Bauart	Hohlfaser	Flach	Hohlfaser	Flach	Hohlfaser	Flach
Betriebsdauer	36 Tage	60 Tage	>2 Jahre	1 Jahr	k.A.	
TS-Schlamm [g/l]	$20,\!8$	$19,\!3-\!23,\!6$	$\max 12$	$\max 12$	6-8	10-15
CSB Zulauf $[mg/l]$	250-408	250-408	k.A.	k.A.	500 - 1000	1500 - 3500
CSB Ablauf [mg/l]	k.A.	63	$<\!\!65$	$<\!\!65$	40	30
Energie $[kWh/m^3]$	k.A.	k.A.	$0,\!5$	$0,\!6$	k.A.	k.A.

Tabelle 1.2: Übersicht des Einsatzes von Membranbioreaktoren mit Brauereiabwasser

Aus den Arbeiten mit Brauereiabwasser lassen sich folgende Erkenntnisse ziehen, die für den Einsatz eines Membranbioreaktors sprechen

- Durch die Aufbereitung des Ablaufs eines Anaerobreaktors wird Direkteinleiterqualität erreicht [23, 32].
- Ein störungsfreier Betrieb eines getauchten MBR ist im kontinuierlichen Betrieb für mehr als 40 Versuchstage möglich [32].
- Ein Langzeitbetrieb ist über mehr als zwei Jahre als nachgeschaltete Filtrationseinheit zur Aufkonzentrierung des Belebtschlammes möglich [33].
- Feststoffe werden vollständig zurückgehalten. Diese hatten bei Walter [9] zu einer Verblockung der zur Brauchwassergewinnung eingesetzten Membranen geführt.
- Kompakte Bauform und geringer Platzbedarf durch höhere Biomassekonzentration.

Nicht eindeutig sind die Angaben zum Permeatfluss und der Belebtschlammkonzentration. Beide Parameter variieren je nach Anwendungsfall. In der Arbeit gilt es zu zeigen, ob ein Langzeitbetrieb auch bei konstant hohen Belebtschlammkonzentrationen möglich ist und eine Wirtschaftlichkeit trotz höherem technischen Aufwand gegeben ist.

1.2.3 Notwendigkeit der mechanische Vorreinigung

Eine mechanische Vorreinigung vor einer aeroben Abwasserbehandlung hat einen positiven Einfluss, sowohl auf die Zusammensetzung des Belebtschlammes als auch bei Einsatz eines MBR auf die Permeabilität der Membranen.

Durch die enge Packung von Membranen können faserige und grobe Feststoffe zu einer mechanischen Verstopfung der Membranen führen [31, 35], so dass eine mechanische Vorbehandlung des Zulaufs für den MBR Prozess zur Entfernung von Feststoffen als relevant angesehen wird [36–39].

Chan et al. [40] berichten, dass die Minimierung der in den aeroben Reaktor eingebrachten anaeroben Biomasse von Bedeutung ist für die Optimierung eines anaeroben-aeroben Systems. Der Ablauf eines Anaerobreaktors enthält obligat und fakultativ anaerobe Organismen. Fakultativ anaerobe Organismen passen sich an die aeroben Bedingungen an und können die Zellpopulation im aeroben Reaktor beeinflussen, in deren Folge sich eine gemischte mikrobielle Population mit geringer Sauerstoffverwertung und biologischer Aktivität ausbilden kann. Die anaeroben Zellen tragen nicht zur Entfernung des CSB bei, erhöhen aber die Schwebstoffkonzentration im Ablauf, welche eine nachgeschaltete Sedimentation zusätzlich belastete. Den positiven Effekt durch Integration einer Flockulierungs- und Sedimentationszone in einem Membranbioreaktor beschreiben Ivanovic et al. [41]. Die Einleitung des Zulaufs des MBR in eine integrierte Flockungszone führte zu einer Verringerung der Anzahl von mikroskopischen Partikeln und einer Reduktion der Konzentration absetzbarer Stoffe im Bereich der Membran um >40 %. Im 30-tägigen Versuchszeitraum wurde eine verbesserte Membranleistung mit verringertem Fouling nachgewiesen.

1.2.4 Membranverfahren zur Brauchwassergewinnung

Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen

Ultrafiltrationsmembranen sind eine wirksame Vorbehandlungsmethode für nachfolgende Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen, mit denen Brauchwasser in Trinkwasserqualität gewonnen werden kann.

Erfahrungen zum Einsatz von MF/UF Membranen als Vorbehandlungsmethode existieren insbesondere in der Meerwasserentsalzung [42–45], jedoch auch zunehmend zur Aufbereitung von Oberflächenwasser und kommunalem Abwasser [45]. Die Hauptvorteile der Membranfiltration im Vergleich zu herkömmlichen Vorbehandlungen wie Koagulation, Flockung und Sandfiltration sind eine verbesserte Wasserqualität, ein geringerer Platzbedarf, ein geringerer Chemikalienbedarf und eine gleichbleibende Qualität des Filtrats mit einem geringen Foulingindex. Dem gegenüber stehen ein erhöhter Energieund Reinigungsbedarf der Vorbehandlung [46–49]. Umkehrosmosemembranen sind empfindlich gegenüber Fouling, so dass eine Membranvorbehandlung die Leistung erheblich verbessern und die Energiekosten der Umkehrosmose senken kann [45]. Für die Meerwasserentsalzung wurde nachgewiesen, dass die Gesamtkosten trotz höherer Teilkosten für die Vorbehandlung mit Membranen gegenüber einer konventionellen Vorbehandlung niedriger sein können [50].

Die Auswirkungen der Mikrofiltration als Vorbehandlung für eine Umkehrosmose auf das Biofouling von Umkehrosmosemembranen untersuchten Herzberg et al. [51]. Abwasser aus dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage wurde mit und ohne MF Vorbehandlung über eine Umkehrosmosemembran filtriert. Die MF-Vorbehandlung reduzierte den Rückgang des Permeatflusses um das zwei- bis dreifache und verbesserte den Salzrückhalt der Umkehrosmosemembran.

Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen können sowohl im Cross-flow als auch im Dead-End betrieben werden. Parameshwaran et al. [52] verglichen beide Betriebsarten miteinander bei der Mikrofiltration von aufbereitetem Brauereiabwasser nach einer kombinierten anaeroben/aeroben Vorbehandlung. Sie stellten fest, dass eine Cross-flow Filtration gegenüber einer Dead-End Filtration keine Vorteile ausweist, da die Frequenz intermittierender Rückspülungen nicht verlängert wird. Trotz geringerer Produktivität waren die Kosten der Dead-End Filtration geringer.

Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen

Aufbereitetes zur Wiederverwendung gedachtes Abwasser sollte von hoher Qualität sein und mindestens den geltenden Trinkwassernormen entsprechen. Unter den möglichen Verfahren sind Membranverfahren, insbesondere die Umkehrosmose, von größter Bedeutung [53]. Der Vergleich konventioneller Abwasserbehandlung und MBR und deren Auswirkung auf eine nachfolgende Filtration mittels Nanofiltration oder Umkehrosmose ist Gegenstand mehrerer Studien [54–56]. Qin et al [54] erzielten im Pilotmaßstab einen Betrieb einer Umkehrosmose mit dem Ablauf eines MBR über fünf Monate ohne chemische Reinigung bei 50% Ausbeute und einem Rückgang des Permeatflusses um 11%. Der Salzrückhalt lag im Bereich der Herstellerangaben der Membran >98%. Im Vergleich zur Filtration eines mittels UF vorbehandelten Ablaufs einer konventionellen Abwasserbehandlung lag mit dem Ablauf des MBR der Permeatflux um 30% höher bei gleichzeitig besserer Permeatqualität. Jacob et al. [55] testeten NF- und UO Membranen mit dem Ablauf einer konventionellen Abwasseraufbereitung und zweier MBR im Labormaßstab im Batchbetrieb. Sie fanden heraus, dass eine niedrigere TOC Konzentration (engl.: Total organic carbon) im Abwasser eines MBR-Systems ein geringeres Fouling der UO verursachte als das Abwasser der konventionellen Abwasserbehandlung sowie des zweiten MBR-Systems mit höherem TOC und Salzgehalt im Abwasser. Kent et al. [56] verglichen die Auswirkung der Abwasservorbehandlung mittels MBR und konventionellem Belebtschlammverfahren auf den Betrieb einer Umkehrosmose. Die Ergebnisse legten nahe, dass der MBR zu weniger Fouling der UO führte. Weiter wurde in der Studie festgestellt, dass sich das Foulingverhalten der ersten drei Betriebstage vom Langzeitbetrieb über einen Monat unterschied mit einem Trend zu geringerem Fouling durch die konventionelle Abwasserbehandlung innerhalb der ersten Tage. Während Fouling der Membranoberfläche in den ersten Betriebstagen vorherrschend durch Proteine verursacht wurde, zeigte sich nach einem Monat eine Fouling vor allem durch Ablagerungen von Polysacchariden. Daraus wurde geschlussfolgert, dass Kurzzeitstudien keine langfristigen Verschmutzungstrends vorhersagen können.

Ob sich für die Aufbereitung von Brauereiabwasser Nanofiltrations- oder Umkehrosmosemembranen besser eignen, kann aus der Literatur nicht sicher festgestellt werden. Liu et al. [57] hielten sowohl Nanofiltration als auch Umkehrosmose für die Filtration biologisch vorbehandelten Abwasser der Textilindustrie geeignet. Beide Membrantypen reduzierten CSB, BSB₅, Salzgehalt und die Farbe effektiv. Die CSB Reduktion der NF-Membran war im Vergleich höher, während die UO Membran die Konzentration der enthaltenen Salze stärker reduzierte. Bei gleichem initialen Permeatflux zeigte die verwendete Umkehrosmosemembran eine höhere Foulingtendenz als die verwendete Nanofiltrationsmembran, resultierend in einem stärkeren Rückgang des Permeatfluxes. In der zuvor beschriebenen Studie durch Jacob et al. [55] zeigten im Vergleich die NF-Membranen ein höheres Fouling, verursacht durch interne Verblockung der im Vergleich zur UO größeren Poren durch niedermolekulare Stoffe. Nach Bellona et al. [58] sind bisher durchgeführte Vergleichsstudien (Stand 2012) häufig auf den Labormaßstab oder die Verwendung synthetischen Abwassers beschränkt. Um den Rückhalt und die Permeabilität von NF- und UO-Membranen unter für den industriellen Maßstab repräsentativen Bedingungen untersuchen zu können, wurden Langzeituntersuchungen im Pilotmaßstab als erforderlich angesehen. In der dort durchgeführten Studie wurden beide Verfahren im Pilotmaßstab im Langzeitbetrieb von mindestens 1300 h untersucht. Im Vergleich zeigte die NF-Membranen einen geringeren Rückgang des Permeatflusses auf 87% des initialen Flusses, begründet durch den geringeren Rückhalt schwer löslicher Salze bei gleichzeitig höherem spezifischen Permeatflux. Nachteilig war der im Vergleich geringere Rückhalt (<40%) einwertiger Ionen wie Natrium, Kalium und Chlorid aber auch Silizium sowie eine vollständige Durchlässigkeit für Nitrat, was zur Überschreitung der für Trinkwasser geltenden Grenzwerte führte. Eine chemische Reinigung wurde erst nach 500 h Betriebszeit durchgeführt.

Nanofiltration und Umkehrosmose in der Getränkeindustrie

Wie zuvor beschrieben, erzielte Walter [9] bei der End-of-Pipe Behandlung von Brauereiabwasser mit den eingesetzten Umkehrosmosemembranen eine ausreichende Permeatqualität, jedoch bei einer Standzeit von nur 80 h.

Ähnliche Ergebnisse erzielten Braeken et al. [20] bei der Nanofiltration unterschiedlicher Brauereiabwässer im Labormaßstab. Es wurden ausreichende Rückhalte der untersuchten Parameter CSB, Natrium und Chlorid erzielt. Analog zu Walter war die Filtration der im Flaschenkeller anfallenden Abwässer durch den geringen Ethanolrückhalt dagegen unzureichend.

Mit den durch Chmiel [18] eingesetzten Nanofiltrationsmembranen zur Rückgewinnung von Abwasser aus der Fruchtsaftherstellung wurde eine Gesamtausbeute von 72 % erreicht. Die zweistufige Nanofiltration wurde mit dem Permeat eines vorgeschalteten Membranbioreaktors gespeist. Problematisch war der hohe Salzgehalt des Prozesswassers mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 4700 μ S/cm, welche zu einem hohen osmotischen Druck von 5-6 bar führte. Die Qualität des aufbereiteten Wassers ermöglichte die Wiederverwendung beispielsweise als Kesselspeisewasser, Kühlwasser, zur Pasteurisierung oder Flaschenvorwäsche.

1.3 Auswahl der Verfahrenstechnik zur Brauchwassergewinnung aus Brauereiabwasser

Auf Basis der zuvor beschriebenen Anforderungen und der aus der Literatur gesammelten Daten wurden die in Abbildung 1.1 dargestellten Verfahren zur Gewinnung von Brauchwasser aus dem Produktionsabwasser einer Brauerei ausgewählt.



Abbildung 1.1: Verfahrensschema der Brauchwassergewinnung aus Brauereiabwasser

Um für eine spätere Wirtschaftlichkeitsbetrachtung einen repräsentativen Scale-up berechnen zu können, wurde die Anlage auf einen durchschnittlichen Abwasserzufluss von bis zu 1 m^3 /h ausgelegt. Damit verbunden ist die Zielsetzung einer möglichst langen Betriebszeit der einzelnen Verfahrenstechniken ohne chemische Reinigung, da diese im Industriemaßstab neben erhöhten Kosten durch Ausfallzeiten und Personal eine zusätzliche Belastung durch Reinigungsmittel bedeuten würden. Ein Vorteil ist die gute Skalierbarkeit dieser Anlagengröße und die Verwendung von Abwasser, wie es real im Betrieb anfällt. Nachteilig gegenüber dem Labormaßstab ist die reduzierte Möglichkeit zur Variation der Parameter und der Untersuchung von Extrema, da eine Reinigung oder ein Austausch von Modulen insbesondere im Membranbioreaktor einen hohen zeitlichen und finanziellen Aufwand bedeuten.

In Tabelle 1.3 wird der Stand der Technik der einzelnen Verfahrensschritte im Bereich der Aufbereitung von Brauereiabwasser dargestellt. Die einzelnen Verfahrensschritte sind Stand der Technik und auch in anderen Industriezweigen und der kommunalen Abwasseraufbereitung bekannt.

Aufgrund der energetischen Vorteile einer Kombination aus anaerober und aerober Abwasserbehandlung wurde als Ausgangspunkt der Versuche das Abwasser eines bestehendes

Verfahren	Maßstab	Quelle
Anaerobreaktor	Industrie	[5, 59]
Membranbioreaktor	Pilot, Industrie	[32 - 34]
Ultrafiltration	Pilot	[9]
Umkehrosmose/Nanofiltration	Labor, Pilot	[9, 20]

Tabelle 1.3: Versuchsanlage im Vergleich zum Stand der Technik bei der Behandlung von Brauereiabwasser

Anaerobreaktors einer bayerischen Großbrauerei gewählt. Dieses Verfahren ist im Industriemaßstab etabliert und nicht Bestandteil des Versuchsaufbaus. Die Vorbehandlung durch einen Anaerobreaktor bietet den Vorteil eines gleichmäßigeren Abwasseranfalls gegenüber produktionsintegrierten Abwässern und lässt sich leichter auf andere Brauereien übertragen.

Die Vorbehandlung umfasst eine Flotation und einen Membranbioreaktor. Zur Verringerung des Feststoffgehalts im Abwasser und zum Rückhalt anaerober Mikroorganismen wird eine Flotation als notwendig erachtet. Durch den Rückhalt der Feststoffe werden CSB und BSB₅ in der Flotation reduziert. Es besteht die Möglichkeit der Dosierung von Fällungs- und Flockungshilfsmitteln, um die Klärwirkung der Flotation zu verbessern. Durch die Dosierung ist eine weitere Reduktion von CSB und BSB₅ sowie der Phosphatkonzentration möglich.

Im Membranbioreaktor wird das Abwasser biologisch gereinigt. Eine typische Ammoniumkonzentration von anaerob vorbehandeltem Brauereiabwasser beträgt etwa 30 mg/l [9]. Um den Ammoniumgrenzwert der TrinkwV von 0,5 mg/l zu unterschreiten [60], besteht die biologische Reinigung aus einer Nitrifikations- und einer Denitrifikationsstufe. Da keine aktive biologische Phosphatentfernung stattfindet, wird nicht erwartet, das die Phosphatkonzentration entscheidend beeinflusst wird. Das biologisch vorgereinigte Abwasser wird durch eine getauchte Ultrafiltrationsmembran filtriert.

Der Vorteil einer Ultrafiltration auf den Betrieb der Umkehrosmose durch höhere Flüsse und geringeres Fouling wird unter anderem für die Aufbereitung von Oberflächenwasser, Abwasser und Meerwasser beschrieben [42–45]. Die Ultrafiltration besteht aus druckgetriebenen Hohlfasermodulen. Hohlfasermodule sind aufgrund der hohen Packungsdichte eine günstige Modulform der Ultrafiltration. Die bei Walter [9] beschriebene Verblockung durch Suspensa wird durch den MBR vermieden. Anhand der zweiten Ultrafiltration soll untersucht werden, ob eine zusätzliche UF mit einer geringeren Trenngrenze einen positiven Effekt auf die Standzeit der nachfolgenden Umkehrosmose hat oder es zu einer Verblockung der UF kommt. In der Umkehrosmose werden im Wasser verbleibende Organik, gelöste Salze, sowie Stickstoff- und Phosphorverbindungen zurück gehalten. Wahlweise können in der Anlage auch Nanofiltrationsmembranen eingesetzt werden. Einer Rückverkeimung des Wassers wird durch die Desinfektion entgegengewirkt.

Kapitel 2

Stand der Technik

2.1 Frischwasserbedarf und Abwasseranfall in Brauereien

Wasser ist mit 90-92 % Hauptbestandteil des Bieres und bildet mengenmäßig den größten Anteil der Bierproduktion [61]. Bei einem Frischwasserbedarf von 3–111 pro Liter Verkaufsbier [2–4] geht damit der größte Teil des Frischwassers in das Abwasser ein. Im nachfolgenden Abschnitt wird genauer auf den Frischwasserbedarf und den Abwasseranfall in Brauereien eingegangen.

2.1.1 Frischwasserbedarf in Brauereien

Die Frischwasserversorgung von Brauereien erfolgt über die öffentliche Wasserversorgung oder eigene Brunnen. Vom Gesetzgeber wird gefordert, dass in Brauereien grundsätzlich Wasser mit Trinkwasserqualität verwendet wird. Somit gelten für jedes in der Brauerei verwendete Wasser die Bestimmungen der Trinkwasserverordnung [60, 62].

Der Frischwasserbedarf einer Brauerei hängt ab von seiner Größe, der technischen Ausstattung, der Sortenvielfalt und den abgefüllten Gebindearten. Für Brauereien mit einer Produktionsleistung von mehr als $200\,000\,hl_{VB}/a$ beträgt die Spannweite für den Frischwassereinsatz 3,3–8,5 hl/hl_{VB}. Der mittlere Frischwasserbedarf sinkt mit der Betriebsgröße. Bei einer Produktion von $200\,000-500\,000\,hl_{VB}/a$ beträgt der Median 4,8 hl/hl_{VB}. Für Brauereien größer $1\,000\,000\,hl_{VB}/a$ sinkt der Wert auf 3,7 hl/hl_{VB} [10].

Eine detaillierte Aufschlüsselung der Frischwasserverbraucher in einer Großbrauerei mit mehr als $1\,000\,000\,hl_{VB}/a$ ermittelte Walter in seiner Arbeit [9]. Eine Zusammenstellung für mehrere Brauereien größer 200 000 hl_{VB}/a mit minimalen und maximalen Verbräuchen gibt die DWA [10]. In Tabelle 2.1 sind die Verbräuche nach Produktionsbereichen gegliedert dargestellt. Die Angaben der DWA beinhalten auch Brauereien in der Größenordnung der von Walter untersuchten Brauerei.

Der höchste spezifische Wasserverbrauch wie auch die größte Schwankung finden sich in der Abfüllung. Der Wasserverbrauch ist abhängig vom Gebindeportfolio. Bei einem hohen Fassbieranteil liegt der spezifische Wasserbedarf pro Hektoliter VB in der Abfüllung niedriger als bei einem hohen Flaschenbieranteil. Auch die Unterscheidung von Einweg-

Brauereigröße $[hl_{VB}/a]$		> 200 00	00	> 1000000
Bereich	Einheit	Min	Max	
Wasseraufbereitung	$[hl/hl_{VB}]$	0,12	0,19	0,19
Sudhaus/ Würzekühlung	$[hl/hl_{VB}]$	$1,\!59$	$1,\!87$	1,80
Gärung und Lagerung	$[hl/hl_{VB}]$	$0,\!27$	1,02	$0,\!47$
Filtration	$[hl/hl_{VB}]$	$0,\!20$	$1,\!04$	$0,\!14$
Abfüllung	$[hl/hl_{VB}]$	$0,\!65$	2,76	0,92
Sonstiges	$[hl/hl_{VB}]$	$0,\!43$	$1,\!66$	$1,\!00$
Summe	$[hl/hl_{VB}]$	3,26	8,54	4,52

Tabelle 2.1: Frischwasserbedarf in Brauereien, gegliedert in Produktionsbereiche [9, 10]

und Mehrweggebinden hat einen Einfluss auf den Wasserverbrauch, da bei Einweggebinden die Flaschenreinigung entfällt.

2.1.2 Abwasseranfall in Brauereien

Abwassermengen

Die spezifische Abwassermenge liegt in Deutschland im Durchschnitt bei ca. $3,5 \text{ hl/hl}_{VB}$, wobei von einer realistischen Schwankungsbreite von $2,5-4,5 \text{ hl/hl}_{VB}$ auszugehen ist [63]. Der Abwasseranfall wird im Tages- und Wochenverlauf beeinflusst. Hier ist mit Tag-/Nachtschwankungen durch die Arbeitsschichten des Betriebes und reduzierten Abwassermengen an Tagen ohne Produktion, wie Wochenenden und Sudpausen für Wartungsarbeiten zu rechnen. Hinzu kommen jahreszeitliche Schwankungen aufgrund des unterschiedlichen Bierabsatzes in den Sommer- und Wintermonaten.

Abwasserinhaltsstoffe

Im unbehandelten Abwasser finden sich lösliche und unlösliche Stoffe, beispielsweise Etikettenreste, Treber, Bier- und Würzereste, Kronkorken oder Chemikalienrückstände [9, 10, 63, 64]. Die Konzentration der Abwasserinhaltsstoffe verschiedener Brauereien unterscheiden sich zum Teil beträchtlich voneinander. Je nach Arbeitsweise, Brauereigröße und apparativer Ausstattung ergeben sich für jeden Betrieb andere Abwasserverhältnisse. Tabelle 2.2 enthält gemittelte Brauereiabwasserparameter sowie die Schwankungsbereiche dieser Parameter.

Die größten Schmutzfrachten entstehen in einer Brauerei durch Produktreste, welche ins Abwasser gelangen. Hinzu kommen die eingesetzten Hilfsstoffe. Den mengenmäßig größten Anteil bilden Reinigungs- und Desinfektionsmittel sowie Filterhilfsmittel (z.B. Kieselgur), wobei letztere nur einen geringen Einfluss auf die Abwasserzusammensetzung

Parameter	Einheit	Min	Max	Ø
Absetzbare Stoffe	[ml/l]	2,5	$61,\!6$	$15,\!8$
BSB_5	[mg/l]	600	3671	1668
CSB	[mg/l]	933	5515	2628
TKN	[mg/l]	$26,\!6$	126,8	58,2
Phosphat (P_{ges})	[mg/l]	$1,\!0$	$33,\!6$	11,8

 Tabelle 2.2: Zusammensetzung von Brauereiabwasser [63]
 Contraction
 Contract

haben [10]. Mit den gebrauchten Reinigungs- und Desinfektionslösungen gelangen sämtliche Inhaltsstoffe in weitgehend unveränderter Form ins Abwasser. Die Auswirkungen dieser Stoffe auf die Abwasserzusammensetzung sind unterschiedlich. Organische Stoffe haben nur einen geringen Einfluss auf die Gesamtfracht im Abwasser. Der Anteil an der gesamten CSB-Fracht durch Reinigungs- und Desinfektionsmittel liegt unter 11 % [64]. Dagegen werden die Stickstoff- und Phosphatfrachten im Abwasser wesentlich durch die verwendeten Reinigungsmittel beeinflusst. Schmaus [64] wies bei der Untersuchung von acht Brauereien nach, dass durchschnittlich 67 % der Phosphatfracht und 54 % der Nitratfracht im Abwasser von Reinigungsmitteln stammen.

In Tabelle 2.3 sind die Beispiele für Abwasseranfallstellen in der Brauerei aufgeführt [9]. Anhand der Werte wird die Schwankung in Menge und Qualität der einzelnen Abwasserströme deutlich. Dies spricht für eine vergleichmäßigte End-of-Pipe Behandlung des Abwassers. Brauereiabwässer haben in der Regel eine für die anaerobe Vorbehandlung günstige Temperatur von 25–35 °C. Der pH-Wert reicht von sauer, bedingt durch saure Abwässer aus Reinigungen, bis leicht alkalisch bei Mehrwegflaschenabfüllungen durch die Laugebäder in der Flaschenreinigung [10].

Abteilung	Ø CSB	Menge
Abtenung	[mg/l]	$[hl/hl_{VB}]$
Wasseraufbereitung	<15	0,19
Sudhaus	3000	$0,\!29$
Gärkeller, Lagerkeller	800-2000	$0,\!47$
Filterkeller, Drucktankkeller	3000	0,33
Flaschenfüllerei	800-1200	$0,\!97$

Tabelle 2.3: Abwasseranfallstellen in der Brauerei [9]

2.2 Anaerobe Abwasserbehandlung

Bei der anaeroben Abwasserbehandlung werden organische Stoffe, wie Eiweiße, Kohlenhydrate und Fette zu organischen Zwischenprodukten, wie Säuren und Alkoholen abgebaut. Angestrebt wird ein möglichst vollständiger Umsatz zu Biogas [65]. Anaerobe Verfahren werden in der Regel für die Vorbehandlung von Abwasser eingesetzt. Direkteinleiterqualität wird nicht erreicht.

Unterschieden werden anaerobe Reaktoren nach der Art der Biomasseanreicherung, des Biomasserückhalts und nach der Art der Biomasse. Die Biomasse kann flockig oder granular sein oder auf Trägermaterialien anhaften [59]. In Brauereien finden Reaktoren mit pelletförmiger Biomassestruktur am häufigsten Anwendung [4, 7, 23]. 2008 waren 26 Anaerobanlagen in deutschen Brauereien in Betrieb. Davon elf vom Typ UASB und elf vom Typ EGSB (engl.: Expanded Granular Sludge Blanket) [59]. In UASB Reaktoren bilden Mikroorganismen Pellets mit einem Durchmesser von mehreren Millimetern. Durch die feste und kompakte Form werden gute Absetzeigenschaften erzielt. Pelletbildende Mikroorganismen werden im Reaktor angereichert, nicht zur Pelletbildung geeignete Mikroorganismen werden ausgewaschen. EGSB Reaktoren stellen eine Weiterentwicklung der UASB Reaktoren dar. Sie werden auch als Hochleistungs UASB Reaktoren bezeichnet. Der Hauptunterschied besteht in einer schlankeren Bauform, einer besseren Verteilung des Zulaufs, einem verbesserten Gasabscheidesystem und einer Reaktorhöhe von bis zu 27 m [66]. Die Raumbelastung ist mit $20-25 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{d})$ höher als im UASB-Reaktor mit 8– $10 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{d})$ [10]. Schlammbettreaktoren haben nur eine geringe Toleranz gegenüber Feststoffen im Reaktorzulauf. Für einen stabilen Betrieb ist daher eine mechanische Vorreinigung durch Rechen und Sedimentationsbecken sowie ausreichend dimensionierte MAB notwendig [10]. Einen typischen Aufbau einer anaeroben Abwasserreinigung zeigt Abbildung 2.1. Versäuerung und Methanisierung erfolgen in zwei getrennten Reaktoren. Bevor das Abwasser bei Indirekteinleitern in die Kanalisation gelangt, wird es nachbelüftet. Dadurch werden Geruchsstoffe eliminiert und im Ablauf enthaltene anaerobe Bakterien inaktiviert.



Abbildung 2.1: Verfahrensschema der anaeroben Abwasserreinigung

2.3 Flotation

Die Flotation ist ein Verfahren zur Fest-Flüssig Trennung. Partikel mit einer Dichte im Bereich des Wassers können nur bedingt durch Sedimentation abgetrennt werden, da diese in der Schwebe gehalten werden. Beim Prinzip der Flotation werden feine Gasblasen an diese Partikel angelagert. Durch den zusätzlichen Auftrieb steigen diese als Flotat an die Wasseroberfläche und können dort abgetrennt werden. In der Abwassereinigung wird die Flotation verwendet zur Abtrennung und Eindickung von Klärschlamm sowie zur Vorreinigung von Wässern, insbesondere bei Belastung mit öl- und fetthaltigen, faserigen oder flockigen (Fest)Stoffen [67, 68].

Ein spezielles Flotationsverfahren ist die Druckentspannungsflotation. Die Druckentspannungsflotation wird hauptsächlich in konventionellen Wasseraufbereitungsanlagen verwendet, findet aber zunehmend Anwendung als Vorbehandlungsschritt in Ultrafiltrationsund Umkehrosmoseanlagen. Im Vergleich zu einer konventionellen Sedimentation ist die Entfernung von Partikeln verbessert, wodurch die Leistung nachfolgender Filtrationen positiv beeinflusst wird [69].

Bei diesem Verfahren wird Luft unter Druck in Wasser gelöst und bei einer Druckverminderung (Entspannung) wieder ausgegast. Die entstehenden feinen Luftblasen lagern sich beim Aufstieg an schwebende Feststoffpartikel an, so dass deren Flotation ermöglicht wird [67]. Das Prinzip der Druckentspannungsflotation basiert auf dem Henry-Gesetz. Die Konzentration eines Gases in der Flüssigkeit c_l verhält sich direkt proportional zum Partialdruck p_i eines Gases. Die Proportionalität wird durch die Henry-Konstante k_H ausgedrückt.

$$c_l = k_H \cdot p_i \quad \left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{l}}\right] \tag{2.1}$$

Im Verfahren wird Wasser bei einem Druck von 2 bis 8 bar mit Luft gesättigt. Bei der Entspannung im Flotationsbecken tritt die zuvor gelöste Luftmenge in Form von feinen Gasblasen mit einem Durchmesser von 10–100 µm aus, welche an der Oberfläche der Schmutzpartikel anhaften [70]. Eine Beispiel für den Aufbau einer Druckentspannungsflotation zeigt Abbildung 2.2. Der Abwasserstrom wird beim Eintritt in die Flotation mit dem Luft-Wassergemisch in Kontakt gebracht. Flocken, deren Dichte kleiner der des Wassers ist, steigen als Flotatschlamm an die Wasseroberfläche und werden über einen Flotaträumer in einen Schacht abgezogen. Sedimentierende Partikel werden am Behälterboden abgezogen. Zur Verbesserung der Trennwirkung werden Lamellenpakete schräg in den Apparat eingebaut, um die effektive Fläche zu erhöhen. Zur Erzeugung des mit Luft gesättigten Wassers wird ein Teilstrom des Klarlaufs rezirkuliert. Gleichzeitig wird



Luft über einen Kompressor mit dem rezirkulierenden Klarwasserteilstrom in Kontakt gebracht und gelöst.

Abbildung 2.2: Verfahrensschema der Druckentspannungsflotation, nach [71]

Der größte Teil der Energiekosten der Druckentspannungsflotation fällt bei der Erzeugung der Gasblasen an. Entscheidend für die Leistungsfähigkeit der Flotation ist die Größe der Gasblasen. Je feiner die Gasblasen, desto besser ist die Anlagerung der Feststoffe. Gasblasen mit einem Durchmesser größer 150 µm haben bereits einen negativen Effekt. Durch die höhere Aufstiegsgeschwindigkeit wird die Anlagerung nicht optimal genutzt. Hinzu kommt eine Störung des Flotationsvorganges durch die entstehende Turbulenz [67].

Die Haftungsvorgänge werden positiv beeinflusst durch [67]:

- Hydrophobe Teilchen und Flocken
- Koagulation der emulgierten und suspendierten Stoffe
- Kompakte und scherstabile Flocken
- Fetthaltige Substanzen

Durch die mechanische Abscheidung der Feststoffe wird der CSB im Abwasser um ca. 25% reduziert. Durch den Einsatz von Fällungs- und Flockungshilfsmitteln können Reduktionen von 50-75\% erreicht werden [72].
2.3.1 Fällung und Flockung

Die Sedimentationszeit ist von der Partikelgröße abhängig und beträgt bei Partikeln mit einem Durchmesser von weniger als 0,01 mm bereits zwei Stunden pro Meter Wassersäule [73]. Durch Fällung und Flockung werden kleine oder gelöste Wasserinhaltsstoffe in eine sedimentierbare Form überführt.

Fällung

Bei der Fällung werden gelöste Wasserinhaltsstoffe in eine ungelöste Form überführt. Es handelt sich um einen Phasenübergangsprozess [74]. Typische Fällungsmittel basieren auf Fe³⁺, Al³⁺. Die mehrwertige Metallionen bilden nach Zugabe zum Abwasser mit den darin gelösten Ionen unlösliche Verbindungen. Die Fällung besteht aus einer partikulären Verbindung der Fällmittelkationen (Fe³⁺, Al³⁺) mit Anionen aus dem Abwasser (z.B. PO_4^{3-}). Anschließend erfolgt eine Aggregation zu Mikroflocken und die Bildung von abtrennbaren Makroflocken. Durch die Verwendung von Metallsalzen kommt es zu einem Anionenaustausch im Wasser. Die im Fällmittel enthaltenen Anionen, meist Cl⁻ oder Sulfat (SO₄²⁻), belasten das Abwasser zusätzlich. Die Aufsalzung liegt jedoch in einem tolerierbaren Bereich. Hinzu können Verunreinigungen aus dem Fällmittel kommen, die jedoch weitestgehend im Klärschlamm gebunden werden [75, 76].

Flockung

Die Flockung bezeichnet die Erzeugung von Flocken aus ungelösten oder kolloidal gelösten Stoffen. Bei der Flockung werden abstoßende Kräfte zwischen den Partikeln herabgesetzt oder überlagert, es findet kein Phasenübergang statt [74]. Ziel der Flockung ist eine Bildung scherstabiler Makroflocken. Flockungshilfsmittel bestehen oft aus Polymeren. Dies sind langkettige, verzweigte oder aliphatische Makromoleküle die durch Verknüpfung von Monomeren synthetisiert werden, von denen einige elektrische Ladungen oder ionisierbare Gruppen besitzen. Eine grobe Einteilung der FHM erfolgt nach ihrer Ionogenität (anionisch, neutral, kationisch) und ihrem Aggregatszustand (fest, flüssig) [73]. Weitere Unterscheidungen können erfolgen nach der chemischen Struktur der funktionellen Gruppen, Ladungsdichte und Molekulargewichtsverteilung [77]. Die Flockung setzt sich aus zwei Prozessschritten zusammen. Im ersten Schritt werden Mikroflocken durch eine Destabilisierung der Oberflächenladung (Koagulation) gebildet. Im zweiten Schritten lagern sich die Mikroflocken zu abtrennbaren, möglichst scherstabilen Makroflocken zusammen. Diese Flockulation erfolgt durch Brückenbildung [77].



Flokkulation

Abbildung 2.3: Flockungsmechanismus [77]

Verfahrenstechnik der Fällung und Flockung

In der Abwasserbehandlung werden FHM zur Abwasserreinigung und zur Schlammbehandlung eingesetzt. In konventionellen Kläranlagen wird die Flockenstruktur und damit die Absetzbarkeit fein suspendierter Belebtschlämme erhöht. Übliche Dosiermengen liegen bei 0,25–1,0 kg FHM pro Tonne Trockensubstanz (TS) [77].

Verfahrenstechnisch verlaufen Fällung und Flockung in vier Stufen [78]:

- 1. Dosierung und Mischung: Gleichmäßige Verteilung der Flockungschemikalien
- 2. Entstabilisierung: Entstabilisierung von Trübstoffen und Kolloiden
- 3. Aggregation zu Mikroflocken: Schnelle Aggregation von entstabilisierten Trübstoffen zu kleinen Flocken bei hohen Schergradienten ohne FHM
- 4. Aggregation zu Makroflocken: Aggregation zu abtrennbaren Flocken mit/ohne Dosierung von FHM

Im Prozess müssen die Chemikalien bei hoher Turbulenz und kurzer Verweilzeit verteilt werden, um die Gefahr einer lokalen Über-, bzw. Unterdosierung zu vermeiden. In diesem Schritt kommt es zur Ausbildung der Mikroflocken. Bei niedriger Turbulenz kommt es nachfolgend zur Zusammensetzung zu Makroflocken. Die Scherstabilität der Makroflocken wird durch FHM im Vergleich zum alleinigen Einsatz von Fällungsmitteln erhöht [74].

2.4 Aerobe Abwasserbehandlung

In der aeroben Reinigung wird der natürliche Abbau organischer Verbindung durch Mikroorganismen verfahrenstechnisch genutzt. Ziel ist ein Umsatz der organischen Inhaltsstoffe zu Endprodukten wie Kohlendioxid, Stickstoff und Wasser.

2.4.1 Abbauvorgänge

Abbau organischer Stoffe

Im aeroben Abbau organischer Stoffe mineralisieren heterotrophe Mikroorganismen einen Teil der organischen Stoffe zu CO_2 und Wasser [35].

$$CH_2O + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$
 (2.2)

Das Maß an organischen Inhaltsstoffen im Abwasser wird durch den BSB_5 ausgedrückt. Es wird die Sauerstoffmenge gemessen, die bei mikrobiellen Abbauprozessen innerhalb von 5 Tagen bei 20 °C verbraucht wird. Um alle organischen Schmutzstoffe erfassen zu können, wird der CSB bestimmt. Bei dieser Methode werden die organischen Inhaltsstoffe mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung bei 148 °C oxidiert. Während der BSB₅ nur die innerhalb von 5 Tagen biologisch abbaubaren Stoffe erfasst, werden mit dem CSB alle biologisch abbaubaren und biologisch inerten, oxidierbaren Stoffe erfasst. Das Verhältnis BSB₅:CSB ist daher <1 und gilt als ein Maß für die biologische Abbaubarkeit eines Abwassers [65]. Werte größer 0,5 sind ein Indikator für eine gute biotische Abbaubarkeit des Abwassers.

Nitrifikation

In der Nitrifikation oxidieren spezialisierte Bakterien Ammonium (NH_4^+) zu Nitrat (NO_3^-) . Am Prozess sind zwei Bakteriengruppen beteiligt, Ammoniumoxidierer (z.B. *Nitrosomas*) und Nitritoxidierer (z.B. *Nitrobacter*) [65].

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+ \qquad Nitrosomas \qquad (2.3)$$

$$NO_2^- + 1/2O_2 \longrightarrow NO_3^-$$
 Nitrobacter (2.4)

Aus den beiden Reaktionen ergibt sich die Gesamtreaktionsgleichung. Durch die entstehenden H^+ Ionen kommt es zu einer Absenkung des pH-Wertes. Der Sauerstoffbedarf der

Nitrifikation lässt sich aus der Reaktionsgleichung berechnen. Pro Gramm im Ammonium enthaltenen Stickstoff (NH_4-N) werden 4,6 g Sauerstoff benötigt.

$$NH_4^+ + 2O_2 \longrightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$$

$$(2.5)$$

Nitrifikanten haben im Vergleich zu heterotrophen Bakterien einen geringeren Zellertrag und damit verbunden eine geringere Wachstumsrate, die stark temperaturabhängig ist. Das erforderliche Mindestschlammalter ist der reziproke Wert der Generationszeit. Für eine weitgehende Nitrifikation ist es notwendig, das tatsächliche Schlammalter um den Faktor 2-4 des Mindestschlammalters einzustellen.

Tabelle 2.4: Wachstumsrate der Nitrifikanten in Abhängigkeit von der Temperatur [nach 65]

Temperatur	$[^{\circ}\mathbf{C}]$	10	20	30
Generationszeit Nitrosomas	$[d^{-1}]$	0,29	0,76	$1,\!97$
Generationszeit Nitrobacter	$[d^{-1}]$	$0,\!58$	$1,\!04$	$1,\!87$
Mindestschlammalter	[d]	$3,\!44$	$1,\!32$	$0,\!53$

Denitrifikation

In der Denitrifikation werden oxidierte Stickstoffverbindungen (Nitrat und Nitrit) anstelle von Sauerstoff reduziert. Als Produkt entsteht elementarer Stickstoff, der als Gas in die Atmosphäre abgegeben wird. Bei der Denitrifikation wird analog zur Sauerstoff-Atmung organisches Substrat, hier am Beispiel von Formaldehyd (CH₂O) zu CO₂ und Wasser abgebaut. Durch die Bindung der H^+ Ionen steigt in der Denitrifikation der pH-Wert.

$$5 \,\mathrm{CH}_2\mathrm{O} + 4 \,\mathrm{NO}_3^- + 4 \,\mathrm{H}^+ \rightarrow 2 \,\mathrm{N}_2 + 5 \,\mathrm{CO}_2 + 7 \,\mathrm{H}_2\mathrm{O}$$
 (2.6)

Die Denitrifikation findet nur bei anoxischer Umgebung statt, da die Sauerstoffatmung gegenüber der Niratatmung bevorzugt wird. Denitrifikanten unterscheiden sich im aeroben Milieu nicht von anderen heterotrophen Bakterien.

Biologische Phosphorelimination

Bei der biologischen Phosphorelimination ist zwischen zwei Formen der Elimination zu unterscheiden, der konventionellen und der vermehrt biologischen Phosphorelimination. Bei der konventionellen biologischen Phosphorelimination wird Phosphor von den Mikroorganismen als Nährstoff für den Erhaltungsstoffwechsel und zum Aufbau neuer Biomasse benötigt. Diese Form der Phosphorelimination findet ohne gezielte Maßnahmen bei jeder biologischen Abwasserreinigung statt. Der biologisch gebundene Phosphor wird über den Überschussschlamm entfernt [75]. Der Anteil des biologisch entfernbaren Phosphors ist von der Biomasseproduktion und dem Phosphorbedarf der Mikroorganismen abhängig. Ein konstantes biologisches Nährstoffverhältnis der Biomasse ist bei einem C:N:P Verhältnis von 100:20:5 gegeben. Durch die Vorklärung von Abwasser verschiebt sich diese Zusammensetzung zu einem Verhältnis von 100:36:6 und ist den Bedürfnissen der Biomasse nicht mehr angepasst. Die organischen Stoffe werden zum limitierenden Substrat. Überschüssiger Phosphor verbleibt im Abwasser, sofern keine zusätzliche Fällung erfolgt [79]. Eine vermehrte biologische Phosphorelimination ist durch bestimmte Bakterienstämme (*Pseudomonas spec., Aeromonas spec., Rhodocyclus spec., Tetraspaera spec.*) möglich, wenn diese einem schnellen Wechsel von anaeroben und aeroben Zuständen ausgesetzt werden [75]. Durch den Stoffwechselstress können diese Bakterien mehr Phosphat in ihren Zellen einlagern, als für das Wachstum benötigt wird. Durch diesen "luxury uptake"erhöht sich der Phosphorgehalt des Überschussschlammes auf bis zu 30 g_P/kg_{TS} [75, 80].

2.4.2 Technische Umsetzung im Belebtschlammverfahren

Das Belebtschlammverfahren stellt das wichtigste biologische Abwasserreinigungsverfahren dar. Im Verfahren wird Schlamm gebildet, der aktive Mikroorganismen enthält und das Abwasser aerob reinigt. Abbildung 2.4 zeigt ein einfaches Belebtschlammverfahren. Die Belebungsanlage besteht aus mehreren Zonen, der anoxischen Denitrifikationszone, der belüfteten Nitrifikation und dem Nachklärbecken. Für die Verschaltung von Nitrifikation und Denitrifikation sind mehrere Betriebsweisen möglich. Für die Stickstoffelimination von anaerob vorbehandeltem Brauereiabwasser wird aufgrund des schlechten Verhältnisses von TKN:BSB₅ die hier abgebildete vorgeschaltete Denitrifikation bevorzugt. Das Abwasser gelangt zunächst in die Denitrifikation. Dadurch stehen den Denitrifikanten leicht verfügbare Kohlenstoffe aus dem Abwasser zur Verfügung. Nachteilig ist ein höherer Energieaufwand, da der Abwasserstrom aus dem nachfolgenden Nitrifikationsbecken in die Denitrifikation rezirkuliert werden muss. Eine ausreichende Durchmischung des Denitrifikationsbeckens wird über Rührwerke hergestellt. In der Nitrifikation wird der Belebtschlamm durch die kontinuierliche Belüftung in der Schwebe gehalten. Das Abwasser-Schlamm-Gemisch gelangt in das Nachklärbecken. Da die Mikroorganismen im Belebtschlamm Flocken bilden, kann dieser durch Sedimentation abgetrennt und zurück in das Belebungsbecken gepumpt werden. Um die Biomassekonzentration konstant zu halten, wird ein Teil des Schlammes als Überschussschlamm abgetrennt. Die Bemessung von Belebungsanlagen erfolgt in der Regel nach dem Arbeitsblatt DWA-A 131 [81] oder dem Ansatz der Hochschulgruppe (HSG-Ansatz) [82].



Abbildung 2.4: Fließschema eines einfachen Belebtschlammverfahrens nach [35]

2.4.3 Parameter zur Bemessung

Die wichtigsten Parameter zur Bemessung und Charakterisierung der aeroben Abwasserbehandlung werden nachfolgend aufgeführt.

Schlammalter

Das Schlammmalter t_{TS} entspricht der mittleren Aufenthaltszeit der Mikroorganismen im Belebungsbecken. Aus dem Verhältnis zwischen der Schlammmenge im Belebungsbecken (als Produkt aus Beckenvolumen V_{BB} und Trockensubstanzkonzentration TS_{BB}) und der täglichen Schlammproduktion US_d errechnet sich das Schlammalter. US_d ist gleich der Summe aus Überschussschlammanfall $(Q_{US,d} \cdot TS_{US})$ und der Fracht an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) im Ablauf der Nachklärung $(Q_d \cdot X_{TS,AN})$. Die AFS im Ablauf der Nachklärung sind in der Regel jedoch vernachlässigbar [81].

$$t_{TS} = \frac{TS_{BB} \cdot V_{BB}}{\ddot{U}S_d} = \frac{TS_{BB} \cdot V_{BB}}{Q_{\dot{U}S,d} \cdot TS_{\dot{U}S} + Q_d \cdot X_{TS,AN}} \quad [d]$$
(2.7)

Raumbelastung

Die Raumbelastung B_R beschreibt die tägliche Belastung der Belebung B_d mit einem Abwasserinhaltsstoff *i*. Typische Bemessungen sind die BSB₅ und CSB-Raumbelastung.

$$B_{R,i} = \frac{B_{d,i}}{V_{BB}} \quad \left[\frac{\mathrm{kg}_{\mathrm{i}}}{\mathrm{m}^{3}\,\mathrm{d}}\right] \tag{2.8}$$

Schlammbelastung

Die Schlammbelastung gibt die tägliche Belastung pro kg TS an.

$$B_{TS,i} = \frac{B_{d,i}}{V_{BB} \cdot TS_{BB}} \quad \left[\frac{\mathrm{kg}_{i}}{\mathrm{kg}_{\mathrm{TS}},\mathrm{d}}\right]$$
(2.9)

Schlammvolumenindex (SVI)

Der SVI ist ein Maß für die Eindickungseigenschaft eines Belebtschlammes. Der SVI gibt an, wie viel Volumen ein Belebtschlamm pro Gramm TS beansprucht. Zur Messung wird Belebtschlamm für 30 Minuten in einem 11 Messzylinder sedimentiert. Das eingefüllte Volumen V_{MZ} und die Menge der sedimentierten Schlammflocken unterhalb der Klarphase V_{SF} werden zueinander in Beziehung gesetzt.

$$SVI = \frac{V_{SF}}{V_{MZ} \cdot TS_{BB}} \quad \left[\frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{g}_{\mathrm{TS}}}\right] \tag{2.10}$$

2.5 Membranbioreaktoren

Die ersten kommerziellen MBR wurden Ende der 1960er Jahre entwickelt. Heute werden Membranbioreaktoren weltweit zur Erzeugung qualitiv hochwertiger Abwässer eingesetzt [29, 83]. Insbesondere seit Anfang des neuen Jahrtausends wächst der Markt stetig und der globale Marktwert für MBR Systeme wurde für 2013 auf 500 Millionen US-\$ geschätzt [84]. In Europa waren 2005 insgesamt 300 MBR in Industriebetrieben und 100 MBR in kommunalen Kläranlagen in Betrieb. Der mittlere Abwasserzufluss lag bei $180 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ in den industriellen Anlagen und $2500 \,\mathrm{m^3/d}$ in kommunalen Anlagen [29]. In kommunalen Kläranlagen hat der Einsatz von Membranbioreaktoren den Vorteil verbesserter Ablaufwerte durch eine sichere Abtrennung von Biomasse und Mikroorganismen. Dadurch ist es möglich, die hygienischen Anforderungen an Badegewässer ohne eine weitere Nachbehandlung einzuhalten [17, 85]. Für die Behandlung von Industrieabwässern hat der Einsatz von MBR vornehmlich wirtschaftliche Gründe. Hier stehen die Kosten für Frischund Abwasser den Einsparungen durch eine potentielle Kreislaufführung des gereinigten Wassers gegenüber. Der feststofffreie und keimarme Ablauf des MBR stellt eine Vorstufe zur Erzeugung von Prozesswasser dar, die mit einer nachgeschalteten Nanofiltration oder Umkehrosmose kombiniert werden kann [31].

2.5.1 Aufbau von Membranbioreaktoren

Membranbioreaktoren sind eine Kombination aus einer Belebung und einer Membran zur Trennung des Schlamm-Wasser Gemisches, welche die Nachklärung ersetzt. Abbildung 2.5 zeigt den schematischen Vergleich zwischen einer konventionellen Belebung und einem MBR. Die dunkel eingezeichneten Einheiten sind Erweiterungen, auf die bei Einsatz eines MBR verzichtet werden kann [86]. Durch den Einsatz der Membranen ist die Abtrennung nicht von der Sedimentationseigenschaft des Belebtschlammes abhängig. Dadurch können die Anlagen mit hoher Schlammkonzentration von $10-25 g_{\rm TS}/l$ und hohem Schlammalter

betrieben werden [35, 87, 88]. Die Hauptaufgabe der Membranen ist die Trennung des Schlamm-Wasser Gemisches und der Rückhalt von Mikroorganismen. In Abbildung 2.6 ist der Trennbereich der einzelnen Membranverfahren dargestellt. Für MBR-Anlagen werden Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen verwendet. Mikroorganismen werden zurückgehalten, es erfolgt jedoch keine Desinfektion des Wassers [35]. Auf eine detaillierte Unterscheidung der Membranverfahren wird in Kapitel 2.6 "Membranverfahren zur Brauchwassergewinnung" eingegangen.



Abbildung 2.5: Schematischer Vergleich zwischen einer konventionellen Belebungsanlage mit Erweiterungen und einem Membranbioreaktor [nach 86]



Abbildung 2.6: Transmembrandruck und Porengröße unterschiedlicher Membranen [nach 35]

In Abbildung 2.7 sind die grundsätzlichen Verschaltungsarten eines MBR dargestellt. Die Membranfiltration kann extern (1) oder intern (2) angeordnet werden [89].



Abbildung 2.7: Verschaltungsarten der Membranbioreaktoren; in Anlehnung an [89] D:Denitrifikation, N:Nitrifikation, M:Membranfiltration

Für den externen Einsatz werden trocken aufgestellte Module der Belebung nachgeschaltet. Meist wird über Rohrmodule bei hohen Überströmungsgeschwindigkeiten filtriert. Durch die hohe Geschwindigkeit wird Fouling verhindert, so dass auf eine Belüftung verzichtet werden kann. Nachteilig ist der höhere Energiebedarf durch den benötigten Überdruck [90]. Intern kommen getauchte Module zum Einsatz, die entweder direkt in das Belebungsbecken getaucht werden (2a) oder in gesonderte Filtrationskammern eingesetzt werden (2b,c). Durch eine gesonderte Filtrationskammer wird das Risiko verringert, dass unzureichend abgebautes Abwasser durch eine Kurzschlussströmung an die Membran gelangt, was zu erhöhten Ablaufwerten und einem höheren Foulingpotential der Membran führen kann [91]. Wartung und chemische Reinigung werden durch eine separate Anordnung vereinfacht. Nachteilig sind neben einem höheren Investitionsaufwand die höheren Betriebskosten durch eine zusätzliche Rezirkulation und Belüftung [92]. Die Rezirkulation des Belebtschlammes erfolgt entweder direkt in das anoxische Denitrifikationsbecken (2b) oder über das aerobe Nitrifikationsbecken (2c). Zweit genanntes trägt weniger Sauerstoff vom stark belüfteten Filtrationsbereich in das anoxische Denitrifikationsbecken ein [89].

Getauchte Membranen lassen sich nicht eindeutig dem Cross-Flow oder dem Dead-End Prinzip zuordnen und werden daher auch als Hybrid zwischen diesen beiden Betriebsweisen bezeichnet. Da im Becken keine Kreislaufführung des Belebtschlammes stattfindet und dieser bei der Filtration eine Deckschicht bildet, ähnelt es dem Dead-End Prinzip. Eine grobblasige Belüftung und bei manchen Systemen eine zusätzliche Rotation der Membranplatten erzeugen eine Querströmung, die durch die auftretenden Scherkräfte die Deckschicht ähnlich der Cross-Flow Filtration abtragen [87].

2.5.2 Verwendete Membrantypen

Für die Abwasserbehandlung werden meist organische Polymermembranen eingesetzt. Keramische Membranen finden nur selten Anwendung. Häufig eingesetzte Materialien sind Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyethersulfon (PES), Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP). Diese Materialien erfüllen die Anforderungen an chemische Beständigkeit und hohe mechanische Stabilität. In Tabelle 2.5 sind die Eigenschaften der organischen Membranmaterialen zusammengefasst. Zur technischen Nutzung werden die Membranen zu Modulen zusammengefasst. Anwendung finden Rohrmodule, Hohlfasermodule und Plattenmodule. [93].

Tabelle 2.5: Eigenschaften organischer Membranmaterialien [93] ++ sehr gut, + gut, \bigcirc ausgeglichen, - schlecht

Material	pH-Bereich	Cl-Beständig	Hydrophil
PE	++	++	-
PES	++	+	++
PP	++	\bigcirc	-
PVDF	+	++	+

Rohrmodule werden trocken aufgestellt. Sie sind bis zu 6 m lang und werden vom Belebtschlamm mit einer Geschwindigkeit von bis zu 4 m/s durchflossen. Die Abtragung der Deckschicht erfolgt durch die hohen Überströmungsgeschwindigkeiten. Mit Rohrmodulen können Trockensubstanzkonzentrationen von $20-30 g_{\rm TS}/l$ erreicht werden. Nachteilig ist der hohe Druckverlust in den Modulen und der damit einhergehende erhöhte Energiebedarf.

Hohlfasermodule bestehen aus Hohlfasern mit einem Durchmesser von 1-2 mm und gehören zu den getauchten Modulen. Vorteile sind eine hohe Packungsdichte von etwa $45 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und die Rückspülbarkeit der Module. Nachteilig ist die höhere Anfälligkeit für Verzopfungen und Verschlammung im Vergleich zu Plattenmodulen. Verzopfungen entstehen vorwiegend im oberen Bereich von an der Oberseite geschlossenen Modulen durch faserige Abwasserinhaltsstoffe, welche durch die Belüftung nach oben gefördert werden und nicht aus dem System gespült werden können. Die Folge ist ein Zuwachsen der

Membranen von oben nach unten. Verschlammungen entstehen im unteren Bereich der Membranen, wenn sich Sedimente auf nach unten geschlossenen Modulen festsetzen.

Plattenmodule bestehen aus Flachmembranen, die beidseitig auf einer Trägerplatte verschweißt werden. Die Module werden in das Belebungsbecken getaucht und das Permeat durch einen permeatseitig angelegten Unterdruck durch die Membranen filtriert. Da die Module i.d.R. nur an den Rändern mit der Trägerplatte verschweißt sind, sind die Module nicht rückspülbar. Es gibt Neuentwicklungen, bei denen die Membran flächig mit einer Drainageschicht verbunden werden und so die Rückspülbarkeit ermöglicht wird [93]. Die Abtragung der Deckschicht erfolgt durch eine grobblasige Crossflow-Belüftung und teilweise zusätzlich durch eine Rotation der Module. Die Packungsdichte beträgt etwa $15 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Die Module sind nach oben und unten hin offen verbaut und neigen im Vergleich zu Hohlfasermodulen weniger zu Verzopfung und Verschlammung.

2.5.3 Bemessung von Membranbioreaktoren

Da Membranbioreaktoren eine Kombination aus einer biologischen Abwasserbehandlung und Membranverfahren darstellen, erfolgt neben der Bemessung der biologische Stufe eine Auslegung der Membranstufe. Grundsätzlich kann der biologische Abbau organischer Stoffe analog zu konventionellen Anlagen erfolgen. Die meisten Erfahrungen liegen in der kommunalen Abwasserbehandlung vor. Erfahrungen aus der Behandlung von Industrieabwässern sind nur bedingt auf andere Anlagen übertragbar, da die Anlagen den spezifischen Gegebenheiten vor Ort (Abwasserzusammensetzung, Abwasseranfall) angepasst werden müssen. Für die Bemessung der biologischen Stufe kann auf das Arbeitsblatt DWA-A 131 zur "Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen" [81] oder den Hochschulgruppenansatz [82] zurückgegriffen werden. Unterschiede zu einer konventionellen Belebung ergeben sich vor allem durch die höhere TS-Konzentration des Schlammes. Übliche TS-Konzentrationen liegen in getauchten Systemen bei $10-15 \,\mathrm{g_{TS}/l}$ [88]. Bei der Behandlung von Schlämmen aus Membranbioreaktoren ergeben sich nur unwesentliche Abweichungen gegenüber aerob-stabilisierten Schlämmen aus konventionellen Anlagen [17]. Besonderheiten für Membranbioreaktoren, insbesondere bei der Behandlung von Industrieabwässern werden nachfolgend hervorgehoben.

Zulaufqualitäten

Da die Membranen eng gepackt sind, besteht die Gefahr der Verstopfung durch grobe Feststoffe, so dass eine Vorreinigung des Abwassers notwendig wird [35]. Folgende Stoffe haben einen negativen Einfluss auf einen konstanten Betrieb der Membranen und sollten entfernt werden. [31]

- Langfaserige oder scharfkantige Inhaltsstoffe können die Membran verstopfen oder schädigen.
- Ungelöste schwer abbaubare Fette und Öle können sich auf der Membranoberfläche ablagern und diese verstopfen.
- Nicht abbaubare organische Lösungsmittel und Oxidationsmittel können das Membranmaterial schädigen.
- Hohe Feststoffkonzentrationen im Zulauf, um eine Anreicherung im MBR zu vermeiden.
- Hohe Calciumkonzentrationen über 200 mg/l, da diese zur Ausfällung von CaCO₃ auf der Membranoberfläche führen können.
- Oxidationsmittel, die bei dauerhaftem Kontakt das Membranmaterial angreifen.

Abwassertemperatur

Die Abwassertemperatur hat sowohl auf die Bemessung der Belebung als auch die Bemessung der Membran einen Einfluss. Für die Bemessung der Belebung sind die niedrigste und die höchste Temperatur im 2-Wochen-Mittel maßgebend [81].

Niedrigere Temperaturen führen zu höheren Membranwiderständen. Von Jiang et al. [94] bei zwei unterschiedlichen Temperaturbereichen von 13-14°C und 17-18°C durchgeführte Experimente zeigten, dass die hydraulischen Widerstände bei niedrigeren Temperaturen selbst nach Normalisierung der Werte im Vergleich höher waren. Die bei niedriger Temperatur beobachteten höheren Widerstände wurden durch vier im System auftretende Phänomene erklärt: (1) Innerhalb dieses Temperaturbereichs wurde eine Zunahme der Schlammviskosität um 10% berechnet, wodurch die durch grobe Blasen erzeugte Scherspannung verringert wurde (2) Eine verstärkte Deflockulation tritt bei niedriger Temperatur auf, wodurch die Flockengröße der Biomasse verringert und extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) freigesetzt werden. (3) Die mit dem Brownschen Diffusionskoeffizienten (linear bezogen auf die Temperatur) berechnete Partikelrücktransportgeschwindigkeit ist bei niedriger Temperatur geringer und (4) der biologische Abbau von CSB wurde auch bei erniedrigter Temperatur verringert, was zu einer höheren Konzentration von CSB in gelösten Stoffen und Partikeln im Reaktor führte.

Eine Auslegung der erforderliche Membranfläche erfolgt anhand der tiefsten anzunehmenden Temperatur im Tagesmittel [86]. Als Richtwert kann eine Veränderung der Permeabilität von 2 % pro °C angenommen werden [88]. Bei Industrieabwasser wird im Vergleich zu kommunalem Abwasser ein geringerer Einfluss der Jahreszeitenten auf die Abwassertemperatur erwartet. Im Ablauf eines mesophilen Anaerobreaktors beträgt die Temperatur 33–35 °C, wodurch für die Bemessung des MBR eine höhere Temperatur erwartet wird.

Sauerstoffversorgung

Die höhere Schlammkonzentration bewirkt eine höhere Viskosität des Belebtschlammes und dadurch einen schlechteren Sauerstoffeintrag [31]. Für die Berechnung des Lufteintrages kann für MBR zur Aufbereitung von kommunalem Abwasser ein α -Wert von 0,6 bei einer TS-Konzentration von $12 g_{TS}/l$ angesetzt werden [31, 95]. Bei Industrieabwasser ist aufgrund der unterschiedlichen Abwasserinhaltsstoffe keine generelle Aussage möglich. Durch z.B. hohe Salzkonzentrationen sind hier auch α -Werte >1 möglich [88]. Bei der Sauerstoffversorgung wird zwischen einer feinblasigen Belüftung für die Nitrifikation und einer grobblasigen Belüftung als Spülluft für die Deckschichtkontrolle auf der Membran unterschieden. Für den Sauerstoffeintrag kann die grobblasige Spülluft berücksichtigt werden. Der Sauerstoffeintragswert und Stillstandszeiten der Membranen müssen dabei beachtet werden [17]. Des Weiteren hat die Temperatur im Belebungsbecken einen Einfluss auf den Sauerstoffeintrag. Die Löslichkeit von Gasen in Wasser sinkt mit steigender Temperatur [96]. Für die Abschätzung des Sauerstoffbedarfs existieren Ansätze auf Basis des CSB [81] und des BSB₅. Gleichung 2.11 gibt die Berechnung aus dem ersten Arbeitsbericht Membranbelebungsverfahren des DWA Fachausschusses KA-7 [86] anhand des BSB₅ wieder, welche für die Behandlung von kommunalem Abwasser gültig ist.

$$OV_C = \frac{1 + m_O \cdot Y_{X/O} \cdot t_{TS}}{Y_{X/O} \cdot \left(\frac{1}{Y_{X/S}} + m_S \cdot t_{TS}\right)} \quad \left[\frac{\mathrm{kg}_{O2}}{\mathrm{kg}_{BSB5}}\right]$$
(2.11)

Tabelle 2.6: Koeffizienten zur Berechnung des Sauerstoffverbrauchs für die Veratmung von Kohlenstoffverbindungen [86]

Koeffizient	Einheit	Bedeutung	Wert
$Y_{X/S}$	$[\rm kg_X/\rm kg_{BSB5}]$	Zellertragskoeffizient	$0,\!6$
		bezogen auf BSB_5	
$Y_{X/O}$	$[kg_X/kg_{O2}]$	Zellertragskoeffizient	$1,\!2$
		bezogen auf Sauerstoff	
m_S	$[\rm kg_{BSB5}/(\rm kg_X\cdot d)]$	${\it Erhaltungskoeffizient}$	$0,\!133$
		bezogen auf BSB_5	
m_O	$[kg_{O2}/(kg_{X} \cdot d)]$	Erhaltungskoeffizient	$0,\!24$
		bezogen auf Sauerstoff	

Schlammalter und Überschussschlammproduktion

Der Überschussschlamm bezeichnet die aus einer Belebung entfernte Schlammenge. Die Schlammproduktion ergibt sich aus dem Wachstum der Biomasse, der Menge an zugeführtem inerten Material und dem durch abgestorbene Biomasse entstandenen inerten Material. Die Überschussschlammproduktion wird durch die Schlammbelastung, den Feststoffeintrag, das Schlammalter und die Temperatur beeinflusst. Bei hohen Temperaturen und geringen Feststoffanteilen, wie es häufig bei Industrieabwasser der Fall ist, ist die Produktion im Vergleich zu kommunalen Anlagen niedriger [88].

Nach Pinnekamp wird für die Berechnung der Überschussschlammproduktion zwischen zwei Ansätzen unterschieden [17]. Ist das Schlammalter <30 Tage, erfolgt die Bemessung nach DWA-A 131 [81]. Bei höheren Schlammaltern wird die Überschussschlammproduktion gemäß den Empfehlungen des DWA-Fachausschusses KA-7 Membranbelebung [86] nach Gleichung 2.12 iterativ berechnet. Die Überschussschlammproduktion US_{BSB_5} ist abhängig vom Verhältnis zwischen dem Feststoffanteil TS_0 (=Menge der abfiltrierbaren Stoffe in mg/l) und der BSB₅-Konzentration im Zulauf der Belebung, der Temperatur Tund dem Schlammalter t_{TS} . Das Schlammalter ist eine Funktion der Schlammbelastung B_{TS} und US_{BSB_5} .

$$\ddot{U}S_{BSB5} = a \cdot \frac{TS_0}{BSB_5} + \frac{Y_{X/S}}{1 + m_S \cdot 1,072^{(T-15)} \cdot Y_{X/S} \cdot t_{TS}} \quad \left[\frac{\mathrm{kg}_{\mathrm{US}}}{\mathrm{kg}_{BSB5}}\right]$$
(2.12)

$$t_{TS} = \frac{1}{B_{TS} \cdot \ddot{U}S_{BSB5}} \quad [d] \tag{2.13}$$

Tabelle 2.7: Koeffizienten zur Berechnung der ÜS-Schlammproduktion [86]

Koeffizient	Einheit	Bedeutung	Wert
$Y_{X/S}$	$[\rm kg_X/\rm kg_{BSB5}]$	Zellertragskoeffizient	0,6
		bezogen auf BSB5	
m_S	$[kg_{BSB5}/(kg_X d)]$	Erhaltungskoeffizient	$0,\!133$
		bezogen auf BSB_5	
a	[-]	Anteil nicht hydrolysierbarer	$0,\!5$
		Partikel in TS_0	

Reaktorvolumen

Aufgrund der höheren Feststoffkonzentration ist theoretisch eine Verkleinerung der Beckenvolumina möglich. Gegenüber konventionellen Kläranlagen kann mit einer Reduktion der erforderlichen Belebungsbeckengröße auf ¹/₂ bis ¹/₃ gerechnet werden [88]. Wird die Membran in einem separaten Becken installiert, kann die Membrankammer rechnerisch dem Belebungsbeckenvolumen zugerechnet werden, wenn durch die Rezirkulation eine ausreichende Durchmischung sichergestellt ist [97] und das Milieu in den Membrankammern als anoxisch oder dauerhaft aerob definiert werden kann [91]. Bei nicht dauerhaft aerob betriebenen Membrankammern muss das Belebungsbecken gegebenenfalls vergrößert werden, da die Membranbecken nicht angerechnet werden dürfen [98]. Des Weiteren muss bei der Bemessung die Raumbeanspruchung der Membranen berücksichtigt werden [91].

Häufig werden die Beckenvolumina größer als erforderlich gebaut, um eine ausreichende Pufferkapazität zu gewährleisten und Stoßbelastungen im MBR zu vermeiden. Durch eine Kombination aus hoher Schlammkonzentration und großem Beckenvolumen sinkt dadurch die Schlammbelastung und steigt das Schlammalter. Kommunale MBR werden daher überwiegend mit einem Schlammalter größer 25 Tagen betrieben [91, 99].

Es wird diskutiert, ob eine minimale hydraulische Aufenthaltszeit erforderlich ist. Pinnekamp und Friedrich [17] empfehlen eine pauschale Mindestaufenthaltszeit von 6 h, bzw. 8 h bei weitergehenden Anforderungen bei einer Bemessungstemperatur von 10 °C, um das Risiko von Stoßbelastungen zu minimieren.

Nach Alt und Wedi [91] ist eine hydraulische Mindestaufenthaltszeit nicht maßgebend. Die Belebungsbecken sollten lastfallspezifisch so ausgelegt werden, dass eine ausreichende Nitrifikation sichergestellt wird. Anhand einer Simulation wurde die Auswirkung der Verkleinerung des Nitrifikationsvolumens auf die Ammoniumkonzentration im Ablauf untersucht. Eine Verkleinerung des Nitrifikationsvolumens um 75 % bei gleich bleibendem Schlammalter von 14,4 Tagen führte zu einer geringen Erhöhung der Ammoniumkonzentration um 1,3 mg/l.

Im Gegensatz dazu berichtet Thiemig [92], dass das Risiko für eine Überschreitung der Grenzwerte für Ammonium im Ablauf des MBR bei einer Verweilzeit unter sechs Stunden signifikant steigt. Auch Seyfried [100] wies mit Untersuchungen an Pilot-MBR Anlagen nach, dass Stoßbelastungen zu höheren Ablaufspitzen im Vergleich zu konventionellen Anlagen führen können.

Schier [101] führte vergleichende Simulationen zwischen einem MBR und einer konventionellen Kläranlage mit Nachklärbecken durch. Die Gesamtschlammenge wurde für beide Systeme konstant gehalten, so dass bei einer Verkleinerung des Beckenvolumens auf 25% der konventionellen Anlagengröße die Schlammkonzentration um das 4-fache gesteigert wurde. Als Datenbasis dienten Bemessungsdaten der Kläranlage Edermünde. Im Vergleich wies der MBR größere relative Schwankungen in der CSB Ablaufkonzentration auf, blieb jedoch unterhalb des Wertes der konventionellen Anlage, da durch den vollständigen Feststoffrückhalt des MBR nur gelöster CSB in den Ablauf gelangte. Der Grenzwert der anorganischen Stickstoffkonzentration wurde aufgrund der höheren Amplitude an keinem Tag eingehalten.

Im 2014 erschienenen Merkblatt DWA-M 227 [98] wird lediglich gefordert, dass ein frühzeitiger Kontakt der Membranen mit Rohabwasser, z.B. durch Kurzschlussströmungen, vermieden werden soll. Die Membranbecken sollen einem voll durchmischten Reaktor entsprechen. Eine Bemessung der Belebungsbecken ausschließlich anhand hydraulischer Mindestaufenthaltszeiten sei nicht zweckmäßig [98].

Um eine vermehrte Sauerstoffverschleppung zu reduzieren, ist bei der Bemessung die Größe der Denitrifikation in etwa der Größe der Nitrifikation gleichzusetzen ($V_D : V_N = 1$) [17]. Eine Integration von Beruhigungszonen vor der Schlammrückführung reduziert zusätzlich die Sauerstoffverschleppung. Die Rückführung aus einer separaten Filtrationskammer sollte in die Nitrifikation erfolgen, so dass die Rezirkulation in die Denitrifikation aus der Nitrifikationsstufe und die Rezirkulation aus der Membranstufe voneinander getrennt einstellbar sind. Bei Umsetzung dieser Maßnahmen ist eine Verkleinerung des Verhältnisses $V_D : V_N$ möglich.

Bemessung der Membranfiltrationsstufe

Grundsätzlich sollte die Membranfläche so bemessen sein, dass ein dauerhafter, stabiler Betrieb - auch bei Spitzenzuflüssen - möglich ist. Kurzzeitige Überschreitungen der maximalen Flüsse über wenige Stunden sind möglich. Zur langfristigen Erhaltung der Permeabilität sollten diese Überschreitungen jedoch vermieden werden. Übliche Permeabilitäten von neuen Membranen liegen im Bereich von 150–2001/(m² h bar). Fällt die Permeabilität unter 1001/(m² h bar), ist eine Intensivreinigung durchzuführen. [17] Die Membranstufe ist grundsätzlich mit zwei oder mehr parallel betriebenen Straßen auszuführen, um den Betrieb auch bei Ausfall einer einzelnen Straße zu erhalten. Bei Anlagen mit mehr als vier Straßen sollte die Membranfläche so ausgelegt werden, dass mit 80 % der Membranfläche die maximal bemessene Wassermenge behandelt werden kann [17].

2.5.4 Kosten von Membranbioreaktoren

Investitions- und Membranersatzkosten

Die Investitionskosten für den Bau einer Membranbelebungsanlage setzen sich aus den Kosten für die mechanische Vorbehandlung, die Belebungsbecken und die Membrankomponenten zusammen. In Abbildung 2.8 sind die Investitionskosten für die Membranfiltrationsanlagen in Abhängigkeit von der Größe dargestellt. Die Kosten beinhalten die Maschinentechnik (Pumpen, Gebläse, Steuerung, Chemikaliendosieranlagen), jedoch nicht die baulichen Gewerke der Kläranlage [98]. Die Kosten für den Austausch der Membranen können mit ca. 40-80 ϵ/m^2 abgeschätzt werden [98].



Abbildung 2.8: Kostenrichtwerte für die betriebsfertige Membranfiltrationsanlagen (Ausrüstungstechnik ohne baulichen Teil, Stand 2010) [nach 98]

Personalkosten

Für den Betrieb einer Membranbelebungsanlage bestehen keine weiteren Anforderungen an die Qualifikation des Personals. Die Erfahrung mit dem Betrieb einer kommunalen Kläranlage für 3000 Einwohnerwerte (EW) hat einen Zeitaufwand von 0,5 Manntagen pro Tag ergeben [17].

Energiebedarf

Membranbioreaktoren haben im Vergleich zu konventionellen Anlagen einen erhöhten Energiebedarf. Aufgrund ähnlicher Randbedingungen ist ein Vergleich des Energieverbrauchs zwischen konventionellen Kläranlagen und Membranbioreaktoren am einfachsten für kommunales Abwasser möglich. Für kommunale Kläranlagen der Größenklassen 1 und 2 (bis 5000 EW) mit aerober Schlammstabilisierung wird ein volumenspezifischer Energiebedarf von $0,6-0,8 \text{ kWh/m}^3$ angenommen. Der mittlere Energiebedarf von Membranbioreaktoren beträgt etwa $0,9 \text{ kWh/m}^3$ und ist somit bis zu 50 % höher als bei konventionellen Anlagen [102]. Veltmann [97] gibt einen um den Faktor 2-3 erhöhten spezifischen Energiebedarf im Vergleich konventionellen Kläranlagen an. Bei der Untersuchung von sieben kommunalen MBR (Anschlussgröße bis 80 000 EW) wurden spezifische Energieverbräuche von $0,74-1,83 \text{ kWh/m}^3$ ermittelt. Der Mittelwert liegt bei $1,1 \text{ kWh/m}^3$ In Abbildung 2.9 ist der theoretische Energiebedarf kommunaler MBR, unterteilt nach Verbrauchern, dargestellt. Auffällig ist der hohe Anteil der Filtration am Gesamtenergiebedarf.



Abbildung 2.9: Theoretischer Energiebedarf kommunaler MBR Anlagen [99]

Spülluftbedarf

Der höhere Energiebedarf der Filtration wird hervorgerufen durch die Überströmung der Membran mit Spülluft. Der Spülluftbedarf macht je nach Quelle ca. 50–70 % [99], bzw. 34–72 % [97] des gesamten Energiebedarfs eines MBR aus. Der theoretische Energiebedarf für die Versorgung der Membran mit Spülluft beträgt 0,4–0,5 kWh/m³ [103]. In der Praxis wird dieser Wert bestätigt, der mittlere Energiebedarf für die Cross-Flow Belüftung beträgt in kommunalen MBR im Mittel 0,35–0,7 kWh/m³ [99]. Der spezifische Energiebedarf ist insbesondere von der aktuell behandelten Abwassermenge abhängig. Kommunale Anlagen werden für eine maximal anfallende Abwassermenge ausgelegt, die jedoch nur an wenigen Tagen im Jahr erreicht wird. Bei geringeren Volumenströmen steigt der spezifische Energiebedarf proportional an, da der Spülluftbedarf von der eingesetzten Membranfläche und nicht von der Abwassermenge abhängt. Die Anlagen werden auf einen Flux von $20-301/(m^2 h)$ ausgelegt, aber im Jahresmittel bei einem Flux von nur $5-81/(m^2 h)$ betrieben (Abbildung 2.10). [99]



Abbildung 2.10: Spezifischer Energieverbrauch in Abhängigkeit vom Flux [nach 99]

Der erforderliche Lufteintrag der Membrangebläse wird durch die Hersteller vorgegeben und darf durch die Betreiber aus Gründen der Gewährleistung nicht unterschritten werden. Die Belüftungsrate ist somit ein fixer Wert, unabhängig von der aktuellen Filtrationsleistung [97].

Möglichkeiten zur Minimierung des spezifischen Energiebedarfs bestehen nach Krause [99] in einem füllstandgeregelten Betrieb des MBR. Anstelle einer durchgehenden Filtration mit an den Abwasseranfall angepassten Flüssen wird das Abwasser aufgestaut. Bei niedrigem Füllstand stoppen Filtration und Spülluft. Bei hohem Füllstand startet die Filtration und wird im Bereich der Auslegung betrieben. Durch diese Maßnahme lässt sich der Energiebedarf für die Cross-Flow Belüftung auf etwa 0,2-0,4 kWh/m³ reduzieren.

Ist eine Membranstraße längere Zeit nicht in Betrieb, erfolgt eine kurze Zwangsbelüftung, um ein Absetzen des Schlammes und anaerobe Zustände zu vermeiden. Zwangsbelüftungen können durch einen regelmäßigen Wechsel der in Betrieb befindlichen Membranstraßen vermieden werden. Eine Verlängerung der Zeiten, bis eine Zwangsbelüftung ausgelöst wird, verringert zusätzlich den Energiebedarf. An einer kommunalen Kläranlage in Seelscheid konnte die Stillstandszeit von 30 Minuten auf 120 Minuten verlängert werden, ohne dass es zu Problemen mit abgesetztem Schlamm oder anaeroben Zuständen kam. [97] Wird die Membran mit im Nitrifikationsbecken verbaut, kann die Spülluft zusätzlich für die Sauerstoffversorgung der Nitrifikation genutzt werden. Mit fein- bis mittelblasigen Belüftungselementen wird ein Sauerstoffeintrag von etwa $10 \,\mathrm{g/(m^3 \,m)}$ erreicht, wodurch in kommunalen Anlagen bis zu 90% des Sauerstoffbedarfs gedeckt werden können. Wird die Membran in einem separaten Becken verbaut, werden im Vergleich nur etwa 5%des Sauerstoffbedarfs der Nitrifikation durch die Spülluft gedeckt, bedingt durch Verschleppung über die Rezirkulation aus dem Membranbecken in die Nitrifikation. [99] Die Anwendung einer solchen Maßnahme wird kontrovers diskutiert. Krause [99] gibt ein mögliches Einsparpotential von $0.1 \,\mathrm{kWh/m^3}$ an, resultierend aus der verbesserten Nutzung des Sauerstoffeintrags und dem Wegfall der Rezirkulation aus dem Membranbecken in die Nitrifikation. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass eine Verschleppung durch die Rezirkulation aus dem sauerstoffgesättigten Nitrifikationsbecken nicht zu einer Beeinträchtigung der Denitrifikation führt. Veltmann [97] warnt dagegen davor, die Spülluftgebläse zum primären Zweck des Sauerstoffeintrags zu nutzen. Da die Spülluftgebläse in der Regel grobblasig belüften, wird nur ein spezifischer Sauerstoffeintrag von 3.5 g/(m^3 m) erreicht. Bei Tests in der kommunalen Membranbelebungsanlage Seelscheid wurde die Belüftung der Belebung ursprünglich ausschließlich durch die Spülluft sichergestellt. Durch den Einbau zusätzlicher feinblasiger Belüftungselemente im Belebungsbecken wurde das Spülluftgebläse von der primären Funktion des Sauerstoffeintrags entkoppelt. Dadurch konnte die Betriebszeit des Spülluftgebläses von 10 h auf 5,5 h verkürzt werden, resultierend in einer Energieeinsparung von 0,26 kWh/m³ im Vergleich zum ursprünglichen Zustand.

Permeatpumpe

Bei getauchten Systemen ist für den Abzug des Permeats ein Unterdruck von ca. 0,05-0,6 bar erforderlich [88]. Der Energieaufwand für die Permeatförderung beträgt 0,1-0,2 kWh/m³ bei einem Permeatflux von 20-40 l/(m² h) [87].

Rezirkulationspumpen

Zusätzliche Kosten entstehen durch eine höhere Rezirkulationsrate des Belebtschlammes bei Installation der Membranen in einem separaten Becken. Während in konventionellen Kläranlagen die Rezirkulation aus dem Nachklärbecken im Bereich des 0,5 bis 1,5-fachen der Zulaufmenge liegt, beträgt die Rezirkulationsmenge aus dem Membranbecken in die Nitrifikation üblicherweise das 3 bis 6-fache der Zulaufmenge [104]. Die DWA empfiehlt, eine Rezirkulation mindestens im Bereich des 4 bis 5-fachen zu wählen [88]. Trotz der energetischen Nachteile wird aufgrund der Vorteile (einfachere chemische Reinigung, Vermeidung von Kurzschlussströmungen) eine Installation der Membranen in einem separaten Becken empfohlen [97].

2.5.5 Parameter zur Bemessung des MBR

Flux

Der Flux J_P ist ein Maß für den flächenspezifischen Permeatfluss. Die Berechnung erfolgt durch Division des gesamten Permeatflusses \dot{V}_P durch die effektive Membranfläche A_M .

$$J_P = \frac{\dot{V}_P}{A_M} \quad \left[\frac{1}{\mathrm{m}^2 \,\mathrm{h}}\right] \tag{2.14}$$

Eine Besonderheit in der Berechnung des Fluxes ergibt sich, wenn die Membranen alternierend betrieben werden. Während der Filtration kann durch den Saugdruck die Deckschicht nicht vollständig entfernt werden. Daher erfolgt der Betrieb in Intervallen mit Filtrationszeiten t_F und Pausenzeiten t_P . Die Pausenzeiten führen durch die Entspannung der Membran zu einer verbesserten Abreinigung der Deckschicht. Beim Betrieb wird daher zwischen zwei transmembranen Flüssen unterschieden. Der Brutto-Flux $J_{P,brutto}$ entspricht dem tatsächlichen Flux während des Filtrationsintervalls. Der niedrigere Netto-Flux $J_{P,netto}$ ist der mittlere Flux unter Berücksichtigung der Pausenzeiten. Das Verhältnis der beiden Flüsse zueinander wird durch Gleichung 2.15 beschrieben:

$$J_{P,netto} = J_{P,brutto} \cdot \frac{t_F}{t_F + t_P} \quad \left[\frac{1}{\mathrm{m}^2 \,\mathrm{h}}\right] \tag{2.15}$$

Transmembrandruck

Der TMP wird beeinflusst von der Durchlässigkeit der Membran und dem Flux. Durch den Belebtschlamm wird eine Deckschicht auf der Membranoberfläche gebildet, welche einen zusätzlichen hydraulischen Widerstand erzeugt und den TMP erhöht. Der Langzeitverlauf des TMP kann damit zur Überwachung der Deckschichtbildung herangezogen werden. In getauchten Systemen wird der Druck vor der Permeatpumpe gemessen (Abbildung 2.11). Durch die Flüssigkeitssäule im Becken liegt in Filtrationspausen der hydrostatische Druck p_0 an. Während der Filtration wird durch die Pumpe ein Unterdruck p_{Filtr} erzeugt. Der TMP ergibt sich aus der Differenz der beiden Drücke.

$$TMP_{MBR} = p_0 - p_{Filtr} \quad [bar] \tag{2.16}$$



Abbildung 2.11: Messung des TMP im MBR unter Berücksichtigung der Flüssigkeitssäule h [nach 92]

Permeabilität

Die Permeabilität P berechnet sich aus der Division von Flux und TMP.

$$P = \frac{J_P}{TMP_{MBR}} \quad \left[\frac{1}{\mathrm{m}^2 \,\mathrm{h} \,\mathrm{bar}}\right] \tag{2.17}$$

Die Viskosität des Belebtschlammes ändert sich mit der Temperatur. Um die Permeabilität der Membranen unabhängig von der Temperatur vergleichen zu können, wird diese durch Multiplikation mit einem Temperaturkorrekturfaktor (TCF) auf 20 °C normiert.

$$P_N = P \cdot TCF \quad \left[\frac{1}{\mathrm{m}^2 \,\mathrm{h} \,\mathrm{bar}}\right] \tag{2.18}$$

Der TCF ist ein dimensionsloser Faktor. Vereinfacht kann der TCF aus dem Verhältnis der Viskosität von Wasser bei der Bemessungstemperatur im Vergleich zur Viskosität bei 20 °C berechnet werden [105].

$$TCF = \frac{\eta_T}{\eta_{20}} \quad [-] \tag{2.19}$$

2.6 Membranverfahren zur Brauchwassergewinnung

In der Trinkwasseraufbereitung werden vor allem druckgetriebene Membranverfahren eingesetzt. Zur Klassifizierung des Trennverhaltens wird bei Membranen der MWCO angegeben. Die Trenngrenze gibt die Molekülgröße an, bei der 90 % aller Moleküle mit diesem Molekulargewicht zurückgehalten werden. Mit geringer werdender Trenngrenze steigt der Membranwiderstand und somit der Betriebsdruck an.

2.6.1 Mikro- und Ultrafiltration

Mikrofiltration und Ultrafiltration zählen zu den Porenmembranen. Der Stofftransport erfolgt konvektiv. Stoffe, deren Durchmesser größer ist als der Porendurchmesser, werden zurück gehalten. Gelöste Stoffe passieren die Membranen. Bei Porenmembranen wird das Trennverhalten durch die Porengrößenverteilung der Membran bestimmt. Der Betrieb kann im Dead-End oder im Cross-Flow erfolgen. Im Dead-End-Betrieb wird die Membran vom Fluid orthogonal durchströmt, so dass sich auf der Membranoberfläche eine Deckschicht aus den zurück gehaltenen Kompartimenten bildet (Abbildung 2.12). Als Folge der Deckschichtbildung kommt es durch den zusätzlichen Widerstand zu ei-



Abbildung 2.12: Dead-End und Cross-Flow-Betrieb im Vergleich

nem Abfall des Filtratflusses. Da häufig ein konstanter Fluss gefordert wird, muss der Eingangsdruck kontinuierlich erhöht werden, bis ein oberer Grenzwert erreicht wird. Danach erfolgt eine Rückspülung zum Austragen der Deckschicht. Dabei wird die Membran in umgekehrter Richtung mit Permeat rückgespült, um den Filterkuchen zu lösen. Durch eine anschließende Spülung mit einem Luft-Wassergemisch auf der Zulaufseite wird die abgelöste Deckschicht ausgetragen. Der Energiebedarf im Dead-End liegt bei 0,1-0,5 kWh/m³ Permeat [106]. Bei steigender Feststoffdichte im Wasser werden kürzere Rückspülintervalle notwendig und die Gefahr der irreversiblen Membranverblockung steigt. Beim Cross-Flow Betrieb wird die Membran parallel zur Fläche überströmt. Durch die entstehenden Scherkräfte wird die Deckschicht permanent gelöst und abgetragen. Ein Nachteil ist der höhere Energiebedarf für die Überströmung der Membran.

2.6.2 Nanofiltration und Umkehrosmose

Nanofiltration und Umkehrosmose zählen zu den Lösungs-Diffusions-Membranen. Der Stofftransport des Wassers erfolgt diffusiv durch die Membran. Gelöste Stoffe, welche die Membran nicht passieren können, konzentrieren sich an der Membranoberfläche auf. Nanofiltration und Umkehrosmose unterscheiden sich durch den unterschiedlichen Rückhalt von Ionen. Bei der NF können einwertige Ionen die Membran meist ungehindert passieren. Höherwertige Ionen (z.B. Phosphate, Carbonate) werden zurück gehalten. Der Rückhalt der gelösten Komponenten in der Nanofiltration und der Umkehrosmose erfolgt durch Überwindung des osmotischen Druckes. Osmose tritt auf, wenn zwei Flüssigkeiten unterschiedlicher Salzkonzentration durch eine Membran getrennt sind. Wird auf der konzentrierten Seite ein Druck größer dem osmotischen Druck angelegt, wird die Flussrichtung umgekehrt, bis der osmotische Druck dem angelegten Druck entspricht. Eine Konzentration von 1 g/kg NaCl-Lösung entspricht einem osmotischen Druck von 0,8 bar [106].

Der osmotische Druck kann ausgedrückt werden durch Gleichung 2.20:

$$\pi_w = -\frac{RT}{\widetilde{V}_w} \ln(a_w) \tag{2.20}$$

mit dem osmotischen Druck π_w , dem molaren Volumen des Wassers \tilde{V}_w , der idealen Gaskonstante R und der Aktivität a_w . Für wässrige Lösungen kann die Gleichung durch das van't Hoffsches Gesetz vereinfacht werden:

$$\pi_w = -\frac{RT}{\widetilde{V}_w} \ln(1 - x_s) \approx RT \frac{x_s}{\widetilde{V}_w} \approx RT c_s = b \cdot w_s$$
(2.21)

Der osmotische Druck π_W kann damit vereinfacht in Abhängigkeit von zwei Parametern, dem osmotischen Koeffizienten *b* und der Salzkonzentration w_S , berechnet werden.

2.6.3 Membranmaterialien

Heutige Membranen sind in der Regel asymmetrisch aufgebaut. Asymmetrische Membranen erfüllen die Forderung nach einem möglichst hohen Permeatdurchfluss bei maximaler mechanischer Belastbarkeit. Die Filtereigenschaften werden allein durch eine aktive Schicht bestimmt. Die aktive Schicht ist auf einer porösen Stützschicht aufgebracht, die zur Stabilisierung dient. Als Membranmaterial sind sowohl organische Polymere als auch anorganische Materialien (Metalle, Keramik) gebräuchlich.

UF Membranen

In Kapitel 2.5.2 wurde in Bezug auf die in MBR eingesetzten Membranen bereits eine kurze Übersicht der verwendeten Materialien gegeben. In Tabelle 2.8 sind die Eigenschaften der häufig eingesetzten Werkstoffe für Ultrafiltrationsmembranen zusammengefasst. Membranen aus Polyethersulfon zeichnen sich insbesondere durch eine enge Porengrößenverteilungen aus [106].

Struktur	Aktive Schicht	Stützschicht	pH- Bereich	\mathbf{T}_{\max} [°C]	MWCO [kDa]	Chlor Beständigkeit
asym./comp	\mathbf{PS}	PP/Polyester	1-13	90	1-500	mittel
asym./comp	PES	PP/Polyester	1-14	95	1-300	mittel
composite	PAN	Polyester	2-10	45	10-400	hoch
asymmetrisch	PP	CA/PP	4-10	60	1-500	gering
asym./comp	CA	PP	3-7	30	1-50	hoch
composite	PVDF	PP	2-11	70	50-200	hoch

Tabelle 2.8: Aufbau und Eigenschaften von Ultrafiltrationsmembranen [106]

NF/UO Membranen

Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen werden zu Spiralwickelmodulen verbaut, um sie für technische Prozesse nutzbar zu machen. Diese stellen eine gute Balance dar in Bezug auf Durchlässigkeit, Packungsdichte, Foulingkontrolle und einfache Bedienung [49]. Gebräuchliche Membranmaterialien sind Celluloseacetat (CA) und Polyamid (PA) [107, 108].

Celluloseacetatmembranen unterliegen einer Hydrolyse, da Celluloseacetate als Ester der Essigsäure in Wasser instabil sind [106]. Bei Kontakt mit Wasser wird die Acetatmembran reaktionsbedingt geschädigt. Diese Reaktion ist pH-abhängig und wird unter sauren oder alkalischen Bedingungen beschleunigt. Ein Minimum existiert bei einem pH-Wert von 4 bis 5 und einer erwartete Membranlebendauer von >4 Jahren. Dagegen kann die Lebensdauer der Membran bei einem pH-Wert von 1 und 9 im Bereich von nur Tagen liegen. [49]. Die Anwendung von Celluloseacetatmembranen erfordert daher eine sorgfältige Einstellung und Kontrolle des pH-Werts. Darüber hinaus neigen CA-Membranen unter hohem Druck dazu, sich zu verdichten. Die Temperatur ist auf 35 °C limitiert. [49, 109]. Der Vorteil der CA Membranen liegt in einer Beständigkeit gegen freies Chlor von bis zu 1 mg/l und einer geringen Anfälligkeit gegenüber Fouling [106, 109]. Kompositmembranen bestehen aus einer aktiven Schicht aus Polyamid und einem porösen Träger aus unterschiedlichem Material. Kompositmembranen sind im Vergleich zu CA-Membranen chemisch und physikalisch stabiler, weisen eine starke Beständigkeit gegen Bakterienabbau auf, hydrolysieren nicht, werden weniger durch die Membranverdichtung beeinflusst und sind in einem breiteren pH-Bereich von 3–11 stabil. Nachteilig ist eine höhere Neigung zum Fouling, da die Oberfläche im Vergleich zu CA-Membranen weniger hydrophil ist, sowie eine geringere Beständigkeit gegen freies Chlor von <0,1 mg/l [49, 106].

In einem Vergleich beider Materialien im Pilotmaßstab über 300 h bei 75% Ausbeute durch Lopez-Ramirez at al. [53] mit dem Ablauf einer konventionellen Abwasserbehandlung zeigte die CA-Membran einen geringeren Rückgang des Permeatflusses. Zurückgeführt wurde dies auf die glattere Oberfläche der Membran und damit eine kontinuierliche Abtragung möglicher Ablagerungen durch den angelegten Cross-flow. Für beide Membranen wurde eine ausreichende Vorreinigung als relevant für eine Reduzierung des Foulings angesehen.

2.6.4 Limitierende Faktoren für den Betrieb

Seitens der Membranhersteller sind mehrere Faktoren für die Auswahl und den Betrieb der Umkehrosmose zu berücksichtigen. In der Regel werden Richtwerte vorgegeben, um Schädigungen der Membranen vorzubeugen und das Fouling-Verhalten zu minimieren. Im Einzelnen können limitiert werden:

- Maximale Ausbeute
- Maximaler transmembraner Flux
- Maximaler Zufluss
- Maximaler Betriebsdruck
- Minimaler Konzentratfluss
- Eigenschaften des Wassers (z.B. pH, Temperatur)

Ein Betrieb außerhalb der vorgegebenen Grenzen kann sich in erhöhtem Reinigungsaufwand, höheren Kosten und einer geringeren Lebensdauer der Membran widerspiegeln.

2.6.5 Parameter zur Bemessung druckgetriebener Membranen

Ausbeute

Die Ausbeute ϕ beschreibt das Verhältnis zwischen dem erhaltenen Permeatfluss \dot{V}_P und dem Zufluss (engl.: Feed) \dot{V}_F .

$$\phi = \frac{\dot{V}_P}{\dot{V}_F} \quad [\%] \tag{2.22}$$

Die Ausbeute hängt vom System und der Wasserzusammensetzung ab. Im Dead-End betriebene Ultrafiltrationsmembranen können Ausbeuten über 95 % erreichen. Umkehrosmoseanlagen werden in der Regel bei Ausbeuten zwischen 50 und 85 % betrieben [109].

Rückhalt

Der Rückhalt R gibt wieder, welcher Anteil einer Komponente i durch die Membran zurückgehalten wird. Er wird durch das Verhältnis zwischen der Massenkonzentration wim Permeat (P) und der im Feed (F) definiert. Der Rückhalt ist von der ausgewählten Membran und der Komponente i abhängig.

$$R_i = 1 - \frac{w_{P,i}}{w_{F,i}} \quad [\%] \tag{2.23}$$

Transmembrandruck

Der TMP von mit Überdruck betriebenen Membransystemen entspricht der Druckdifferenz zwischen Feed, bzw. Konzentratseite und Permeatseite der Membran. Da der Zufluss über die Länge der Membran wegen Reibungswiderständen an Druck verliert, wird das arithmetische Mittel aus dem Feeddruck p_F und dem Konzentratdruck p_K gebildet. Der Mittelwert ist gleich dem TMP, wenn der Permeatdruck p_P dem Umgebungsdruck entspricht.

$$TMP = 0, 5 \cdot (p_F + p_K) - p_P$$
 [bar] (2.24)

Zu beachten ist die abweichende Definition des TMP_{MBR} für die getauchten Membranen im Membranbioreaktor in Gleichung 2.16 aufgrund der Unterschiede der Systeme.

Flux und Permeabilität

Die Berechnung des Fluxes J_P und der Permeabilität P erfolgt analog zu den Berechnungen für den MBR.

$$J_P = \frac{\dot{V}_P}{A_M} \quad \left[\frac{1}{\mathrm{m}^2 \,\mathrm{h}}\right] \tag{2.25}$$

$$P = \frac{J_P}{TMP} \quad \left[\frac{1}{\mathrm{m}^2 \,\mathrm{h} \,\mathrm{bar}}\right] \tag{2.26}$$

2.7 Fouling und Scaling in Membrananlagen

Fouling und Scaling haben einen direkten Einfluss auf den Betrieb einer Membrananlage, sowohl in Membranbioreaktoren als auch bei Membranen zur Brauch- und Trinkwassererzeugung. Fouling wird durch organische Substanzen und Mikroorganismen hervorgerufen und kann sich auf der gesamten Membranoberfläche bilden. Scaling bezeichnet die Ablagerung von ausgefällten Salzen auf der Membranoberfläche. Es ist ein typisches Problem bei Umkehrosmoseanlagen durch den Anstieg der Salzkonzentration und Überschreiten der Löslichkeitsgrenze während des Filtrationsprozesses. Daher tritt Scaling vor allem auf der Konzentratseite von NF/UO Membranen auf. Bei Ultrafiltrationsmembranen kann Scaling ebenfalls auftreten, wenn sich die Löslichkeit der Salze durch Änderungen des pH-Wertes oder der Temperatur verändert. Durch beide Phänomene kommt es zu einer Verblockung der Membran und einen Anstieg des TMP. Eine Folge sind die Notwendigkeit häufigerer Reinigungsintervalle und eine geringere Leistungsfähigkeit der Membran.

2.7.1 Fouling

Fouling stellt eines der Hauptprobleme in den Membranverfahren dar [110–115]. Durch Fouling wird die Kapazität reduziert, der Energieverbrauch sowie der Bedarf an chemischen Reinigungen erhöhen sich. Ursachen für Fouling werden in unterschiedlichen Stoffen gefunden [116, 117]. Biofouling als Akkumulation und Wachstum von Biomasse über ein tolerierbares Level hinaus ist ein essentielles Problem [117]. Ein wichtiger Faktor ist die Fließgeschwindigkeit innerhalb der Membran. Biofouling beginnt in Bereichen mit geringer Fließgeschwindigkeit, beispielsweise im Fließschatten von Membranspacern in Wickelmodulen [117, 118]. Hohe Scherkräfte können die Biofilmbildung jedoch nicht vollständig verhindern, sondern führen zu dünneren und dichteren Biofilmen [119, 120]. Die Zusammensetzung eines Biofilms kann sich räumlich und zeitlich ändern infolge der durch den Permeatfluss induzierten Ablagerung löslicher mikrobieller Produkte, der Freisetzung von Biopolymeren durch tote Zellen und des Abbaus beider Stoffe durch lebende Zellen [121]. Innerhalb eines sich bildenden Biofilms kann die physiologische Aktivität von Bakterien als heterogen betrachtet werden aufgrund der Konzentrationsgradienten von Sauerstoff und Substraten. Durch die Limitierung des Sauerstoffs in tiefen Schichten des Biofilms kann der Anteil toter Zellen zunehmen. Diese führen zur Ansammlung von Biopolymeren und anderen Zellabbauprodukten. Im Gegensatz dazu können die aktiven Zellen in der Oberfläche des Biofilms dazu beitragen, den biologischen Abbau der abgelagerten Biopolymere zu verbessern [121].

EPS werden ebenso als eine Ursache für Fouling gesehen und führen zu einer Abnahme des Flusses [122, 123]. Eine weitere Ursache sind gelöste Stoffe, welche Schäden an Membranen hervorrufen können [110]. In weiteren Studien werden suspendierte Feststoffe [111] oder Kolloide [112] als Hauptursache genannt. Aufgrund der Komplexität der Abwassermatrix ist es jedoch schwierig zu beurteilen, welche Substanzen eine Membranverblockung verursachen und welche die Filtrationsleistung nicht beeinträchtigen [3].

In einer zwei Jahre dauernden Langzeituntersuchung eines großtechnischen mit kommunalem Abwasser betriebenen MBR durch Lyko et al. [124] wurde der Zusammenhang der Membraneigenschaften und der im Abwasser enthaltenen Inhaltsstoffe eingehend untersucht. Zusätzlich zu den Betriebsdaten sowie Wasser- und Schlammqualitätsparametern wurden Analysedaten gelöster und kolloidaler Substanzen gesammelt. Es wurden Hinweise auf den Einfluss der Temperatur auf die Bildung von Foulants, die Absetzbarkeit und Filtrierbarkeit des Schlamms als auch den Permeatfluss beobachtet. In Bezug auf lösliche Kohlenstoffverbindungen und andere makromolekulare Verbindungen wurden ausgeprägte jahreszeitliche Schwankungen festgestellt. Im Vergleich zu im Labormaßstab mit synthetischem Abwasser durchgeführten Studien wurde jedoch kein klarer Zusammenhang zwischen den im Überstand enthaltenen löslichen Komponenten und der Filtrierbarkeit gefunden. Aufgrund der Komplexität ergaben selbst eine intensive Charakterisierung des Belebtschlammes und des Überstandes keine sinnvolle Erklärung für die Entwicklung der Membranpermeabilität. Weiter wurde beobachtet, dass die Messung des DOC (engl.: dissolved organic carbon) eine Alternative zu komplexeren und kostspieligeren Messungen der löslichen EPS-Bestandteile darstellt, um den Überstand zu charakterisieren. Beide Parameter konnten jedoch nicht als zuverlässige Vorhersagemaßnahme für die Filtrationsleistung verwendet werden. Als Schlussfolgerung wurde eine regelmäßige Überprüfung der Schlammparameter sowie der Reinigungsprozeduren für den nachhaltigen Betrieb von MBR als unerlässlich angesehen.

Kritischer und nachhaltiger Fluss

Der durch Fouling verursachte zusätzliche Druckverlust führt zu einer Verringerung des Permeatflusses (bei konstanten Betriebsdruck), bzw. einem Anstieg des Betriebsdruckes (bei konstant gehaltenem Permeatfluss) [125]. Um die Permeabilität während des Betriebs aufrechtzuerhalten, versuchen die Bediener, die auf der Membranoberfläche gebildete Oberflächenschicht zu minimieren, indem sie den Permeatfluss auf ein nachhaltiges Niveau begrenzen und/oder die Verschmutzung durch intermittierende Filtration mit Pausen oder Rückspülphasen mechanisch zu entfernen.

Um diese Art von Membranprozessen zu verfolgen, führten Field et al. [126] das Konzept des kritischen Flusses ein. Es gilt die Hypothese, dass ein Permeatfluss existiert (kritischer Fluss), unterhalb dessen es bei konstantem TMP zu keinem Rückgang kommt. Ein Betrieb unterhalb des kritischen Flusses wird als unterkritischer Flussbetrieb bezeichnet. Während die ursprüngliche Definition des kritischen Flusses besagte, dass der Betrieb unterkritisch ist, wenn keine Verschmutzung auftritt, wurden im Laufe der Zeit die Kriterien gelockert, sodass auch eine niedrige Foulingrate als unterkritisch akzeptiert wird, insbesondere im Betrieb mit komplexen Medien [127].

Die Bestimmung des kritischen Flusses kann durch unterschiedliche Methoden erfolgen. Navaratna und Jegatheesan [128] geben eine Zusammenfassung der gebräuchlichen Methoden: (a) eine schrittweise Erhöhung des Permeatflusses oder des TMP in Intervallen von <1 h, (b) eine schrittweise Erhöhung des Permeatflusses, wobei vor jeder Erhöhung ein Betrieb bei konstantem niedrigen Permeatfluss erfolgt in Intervallen von <1 h, beschrieben durch van der Marel et al. [129], und (c) Langzeitexperimente über mehrere Tage/Wochen bei konstantem Fluss. Die Ergebnisse unterscheiden sich teils erheblich in Abhängigkeit von der verwendeten Methode.

Die in Kurzzeitversuchen ermittelten kritischen Flüsse und Foulingraten sind im Vergleich zu Langzeitexperimenten höher [128, 130, 131]. Cho und Fane [130] untersuchten den Betrieb eines anaeroben MBR als Kombination eines UASB Reaktors und einer nachgeschalteten Mikrofiltration im Labormaßstab. Mittels eines Stufentests mit schrittweiser Erhöhung des Permeatflusses wurde eine kritischer Fluss von 501/(m² h) bestimmt. Im Langzeitversuch zeigte sich, dass ein konstanter Betrieb von bis zu drei Wochen erst bei deutlich geringerem Fluss von 301/(m² h) möglich war. Ein Betrieb bei 501/(m² h) führte zu einem sprunghaften Anstieg des TMP bereits nach 10 h. In einem Vergleich zwischen Kurz- und Langzeitfiltrationsversuchen durch Le-Clech et al. [131] zeigten die Langzeitversuche deutlich niedrigere Foulingraten im Vergleich zu denen, die während des Kurzzeittests gemessen wurden, führten aber trotz Betrieb unterhalb des kritischen Flusses nach Überschreiten einer kritischen Zeitspanne zu einem plötzlichen Anstieg der Foulingrate. Navartna und Jegatheesan [128] kamen bei einem Vergleich der drei Methoden zur Bestimmung des kritischen Flusses im Labormaßstab mit synthetischem Abwasser ebenfalls zum Ergebnis, dass in Langzeitbestimmungen der ermittelte kritische Fluss sowie die damit verbundenen gemessene Foulingrate geringer sind als die mittels Kurzzeitbestimmungen ermittelten Werte. Zurückgeführt wird dies darauf, dass die über Langzeittests ermittelte Foulingrate in kurzen Testintervallen nicht nachweisbar ist und gleich Null gesetzt wird. Erst bei sehr hohen Flüssen wird innerhalb der kurzen Testintervalle eine Foulingrate nachgewiesen und damit ein hoher kritischer Fluss angenommen. So betrug die im Kurzzeitexperiment (20 min Intervalle) ermittelte Foulingrate 0,0375 kPa/min bei einem kritischen Fluss von 15–181/(m² h), die im Langzeittest mit Intervallen von 7 Tagen gemessene Foulingrate lag mit 0,1–0,28 kPa/d deutlich niedriger bei einem kritischen Fluss von 9–10,51/(m² h).

Die Bestimmung des kritischen Flusses durch schrittweise Erhöhung des Flusses in Kurzzeitexperimenten ist umstritten. Le-Clech et al. [131] kamen zu dem Schluss, dass Kurzzeitexperimente nützliche Daten zu Foulingtendenzen liefern können, aber nicht zur Vorhersage des Langzeitverschmutzungsverhaltens in realen MBR-Systemen verwendet werden sollten. Navaratna und Jegatheesan [128] schätzten, dass hohe kritische Flüsse aus Kurzzeitexperimenten im industriellen Maßstab möglicherweise nicht realistisch sind. Nach Diez et al. [132] ist die schrittweise Erhöhung des Flusses in kurzen Intervallen jedoch der am weitesten akzeptierte Ansatz unter den Methoden zur Bestimmung des kritischen Flusses.

In komplexen Medien findet ein Fouling bereits bei geringen Permeatflüssen unterhalb des kritischen Flusses statt [133]. Um eine Unterscheidung zwischen kritischen Flüssen mit hohen Foulingraten und Flüssen mit niedrigen, auch über einen langen Zeitraum akzeptablen Foulingraten zu treffen, wurde der Begriff des nachhaltigen Flusses eingeführt [127]. Die Kriterien für eine akzeptable Foulingrate hängen vom Anwendungsbereich ab, in dem die Filtration durchgeführt wird. Bacchin et al. [127] stellten fest, dass der Betrieb oberhalb des nachhaltigen Flusses aufgrund des höheren Energieverbrauchs, des vermehrten Einsatzes von Chemikalien und einer schwierigeren Prozesskontrolle wirtschaftlich und ökologisch nicht nachhaltig ist. Insbesondere bei der Behandlung von Abwässern mit komplexen Medienbestandteilen können sich die Werte des nachhaltigen Flusses von denen unterscheiden, die für einzelne Abwasserkomponenten bestimmt wurden. Die Wechselwirkungen zwischen makromolekularen und partikulären Komponenten können zu unerwarteten und schnellen Änderungen der Verblockung führen [133].

Um zeitabhängiges Fouling zu charakterisieren, kann das Fouling von Membranen, die mit konstantem Fluss betrieben werden, in zwei Phasen aufgeteilt werden [133]. Phase I zeigt eine niedrige lineare Verschmutzungsrate mit einer langsam fortschreitenden Adsorption von Makromolekülen an die Membranoberfläche. Ein fortschreitender Verschluss der Membranporen führt zu einer verstärkten Ablagerung größerer Partikel, die durch den Permeatfluss zur Membranoberfläche, bzw. dem Filterkuchen transportiert werden. Nach einer längeren Betriebsdauer tritt in Phase II ein exponentieller Anstieg des TMP auf.

Als Indikatoren für den Betrieb unterhalb des kritischen Flusses werden zwei Parameter genutzt: Die kritische Zeit t_{krit} , über welche die erste Phase aufrechterhalten wird, und der als Foulingrate dTMP/dt bezeichnete zeitliche Anstieg des TMP während dieser Phase [134]. Eine Übersicht ermittelter Werte für t_{krit} und dTMP/dt verschiedener Studien mit MBR geben Pollice et al. [134], ergänzt durch Le-Clech et al. [133]. Eine auf Basis der Werte erstellte grafische Darstellung zeigt Abbildung 2.13. Die verfügbaren Daten zeigen keine globale Beziehung zwischen Fluss, Foulingrate und kritischer Zeit. Pollice et al. [134] führten dies auf unterschiedliche Betriebsbedingungen, Membrantypen, Prozesskonfigurationen und Anlagengrößen zurück.



Abbildung 2.13: Indikatoren t_{krit} und dTMP/dt für den Betrieb im unterkritischen Fluss, nach [133, 134]

Foulingmechanismen

Die klassischen Gesetzte zur Beschreibung der Membranverblockung werden durch vier verschiedene Mechanismen abgebildet, die ursprünglich 1982 durch Hermia [135] für die Dead-End Ultrafiltration bei konstantem Filtrationsdruck eingeführt wurden. In den Modellen wird die Struktur der Membranen vereinfacht als zylindrische Poren angesehen, die laminar vom Permeat durchströmt werden (Abb. 2.14).

Vollständige Verblockung (a) wird hervorgerufen durch Partikel, deren Durchmesser größer als der Porendurchmesser ist. Diese werden von der Membran zurückgehalten und lagern sich an den Poreneingängen an. Jedes einzelne Partikel, das die Membran erreicht, nimmt am Blockierungsphänomen durch Porenversiegelung teil und es kommt zu keiner Überlagerung mehrerer Partikel. Für das Standardblockierung (b) wird angenommen, dass Partikel, die kleiner als die Porengröße der Membran sind, an den Porenwänden adsorbieren und es zur Verengung der Poren kommt. Das Porenvolumen nimmt proportional zum Filtratvolumen ab. Für die Zwischenblockierung (c) wird angenommen, dass ein Partikel, wenn es in eine Pore eintritt, diese vollständig blockiert, sich die Partikel jedoch überlagern können und eine Mehrfachschicht von Partikeln auftreten kann. Auf die Verstopfung der Poren folgt die Bildung des Filterkuchens (d), der sich auf der Membranoberfläche ansammelt und eine Überlagerung der Partikel darstellt, wodurch der Filtrationswiderstand stark erhöht wird.



Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Blockierungsphänome, (a) vollständige Blockierung, (b) Standardblockierung, (c) Zwischenblockierung und (d) Kuchenfiltration [136]

In all gemeiner Form kann die Änderung des Filtrationswiderstands $d^2t/d\nu^2$ beschrieben werden durch

$$\frac{d^2t}{d\nu^2} = k \cdot \left(\frac{dt}{d\nu}\right)^n \tag{2.27}$$

 ν entspricht dem Volumen des zum Zeitpunkt *t* filtrierten Permeats. Die Konstante *k* ist der Widerstandskoeffizient in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Suspension, der Membran und den Betriebsbedingungen bei der Filtration. Der Wert des Blockungsindex *n* hängt von der Art des Blockierungsmechnismus ab und nimmt 2,0 für die vollständige

Blockierung, 1,5 für die Standardblockierung, 1,0 für die Zwischenblockierung und 0 für die Kuchenfiltration an.

Aus industrieller Sicht ist eine Filtration bei konstantem Fluss von Bedeutung. Durch Umschreiben ergibt sich bei konstantem Fluss J

$$\frac{dp}{d\nu} = k'p^{n'} \tag{2.28}$$

Für den Blockungindex n' für die Filtration bei konstantem Fluss können die gleichen Werte zur Beschreibung der Blockierungsmechanismen eingesetzt werden. In Tabelle 2.9 sind die Gleichungen aufgeführt, die für die Filtration durch Einsetzen des Blockungsindex n' abgeleitet wurden. J_0 entspricht dem spezifischen Permeatfluss, p_0 dem Transmembrandruck zum Start der Filtration. K_b ist die Konstante für die vollständige Blockierung, K_s für die Standardblockierung, K_i für die Zwischenblockierung, K_c für die Kuchenfiltration. Anhand der in Abbildung 2.15 dargestellten Steigungen können die einzelnen Konstanten aus dem Filtrationsverlauf bestimmt werden.

Tabelle 2.9: Blockungsfiltrationsgesetzte bei konstanter Flussrate, nach [136]

Mechanismus	Blockungsindex n	Gleichung
Vollständige Blockierung	2	$\frac{p_0}{p} = 1 - \frac{K_b}{J_0} \cdot \nu$
Standardblockierung	1,5	$\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{2}} = 1 - \frac{K_s}{2} \cdot \nu$
Zwischenblockierung	1	$\ln\left(\frac{p_0}{p}\right) = K_i \cdot \nu$
Kuchenfiltration	0	$\frac{p_0}{p} = 1 + K_c \cdot J_0 \cdot \nu$



Abbildung 2.15: Grafische Identifizierung der Blockierungsfiltrationsgesetze für die Filtration mit konstantem Permeatfluss: (a) vollständiges Blockierungsgesetz, (b) Standardblockierungsgesetz, (c) Zwischenblockierungsgesetz und (d) Kuchenfiltrationsgesetz [136]

Konzentrationspolarisation

Während der Filtration werden alle im Zulauf enthaltenen Komponenten durch den Permeatfluss konvektiv und diffusiv an die Membranoberfläche transportiert (Abbildung 2.16).



Abbildung 2.16: Schematische Darstellung von Konzentrationspolarisation und Fouling an der Membranoberfläche, nach [137]

Durch die Selektivität der Membran werden Stoffe, die für den Eintritt in die Membran
poren zu groß sind, an der Membranoberfläche zurückgehalten. Das Lösemittel
Wasser permeiert durch die Membran. Im stationären Betriebszustand müssen die zu-
rückgehaltenen Komponenten aufgrund der Massenerhaltung in die konvektive Strömung
zurücktransportiert werden. Innerhalb der laminaren Grenzschicht kann dieser Transport
nur diffusiv erfolgen durch die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten. Die Kon-
zentration der zurückgehaltenen Komponenten erhöht sich an der Membranoberfläche
von C_b auf C_w , die Konzentration germeierenden Komponente (Wasser) sinkt. Die
Ausbildung dieser Konzentrationsprofile wird als Konzentrationspolarisation bezeichnet
und führt zu einer Verschlechterung des Prozesses. Die Triebkraft für die bevorzugt
permeierende Komponente wird verringert, wodurch sich der Permeatflüss J_P verringert .
Die Triebkraft der zurückgehaltenen Komponente wird erhöht, was zu einer Verschlechte-
rung der Permeatqualität führt [106]. Die Konzentrationspolarisation wird als reversibel
angesehen und kann in einem Membranmodul durch Geschwindigkeitsanpassung, Pulsa-
tion, Ultraschall oder ein elektrisches Feld gesteuert werden [138]. Sie ist ein inhärenter

Bestandteil eines Membrantrennprozesses. Während der anfänglichen Betriebsdauer innerhalb eines Zyklus ist die Konzentrationspolarisation einer der Hauptgründe für die Abnahme des Flusses. Scaling als gesonderte Form des Foulings, welches durch Konzentrationspolarisation ausgelöst wird, reduziert den Fluss und kann mit Hilfe von Antiscalants reduziert werden. In Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen kommt es zu einer Erhöhung des osmotischen Drucks und damit zu einer Abnahme des Permeatflusses aufgrund der geringeren Triebkraft [139].

Bei Ultrafiltrationsmembranen kann die Ansammlung hochmolekulare gelöster Stoffe in der Grenzschicht zu Strömungswiderständen führen [139]. Nikolova und Islam [140] berichteten über eine Konzentrationspolarisation unter Verwendung einer UF Membran im Labormaßstab bei der Filtration einer Dextranlösung. Es wurde festgestellt, dass ein Rückgang des Permeatflusses gleichzeitig durch den osmotischen Druck und den Adsorptionswiderstand verursacht wurde. Die reversibel adsorbierte gelöste Schicht an der Membranoberfläche wurde als Hauptursache für den Rückgang des Permeatflusses identifiziert und nicht der höhere osmotische Druck an der Membranoberfläche. Mit der Entwicklung einer Konzentrationspolarisationsschicht nahm der Widerstand der adsorbierten Schicht an der Membranoberfläche in Abhängigkeit von der Konzentration des gelösten Stoffes an der Wand linear zu.

$$J_P = \frac{\Delta P - \Delta \pi(w)}{\mu \left(R_m + k \cdot C_w\right)} \tag{2.29}$$

Dabei ist ΔP die hydraulische Druckdifferenz über der Membran und C_w die Konzentration an der Membranoberfläche. $\pi(w)$ ist der entsprechende osmotische Druck, R_m ist der Membranwiderstand, $k \cdot C_w$ ist der Widerstand der adsorbierten Schicht und μ ist die Viskosität des Fluids. Dieser Effekt wird als *Osmotic pressure model* bezeichnet. Das Modell geht davon aus, dass auch bei hoher Konzentrationspolarisation keine Deckschicht gebildet wird, sondern das in diesem Falle auch makromolekulare Lösungen einen signifikanten osmotischen Druck ausüben können, der für die Filtratflussbegrenzung verantwortlich ist [106].

2.7.2 Scaling

Scaling stellt eine gesonderte Form des Foulings durch anorganische Ablagerungen dar und tritt durch Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von Salzen und deren Ausfällung auf. Durch saure Reinigungen kann der Scalingbelag durch Rücklösung stellenweise entfernt werden. Diese Reinigungen führen jedoch nicht immer zu einer vollständigen Wiederherstellung der ursprünglichen Permeabilität der Membran. Einerseits können nicht alle Salzverbindungen gelöst werden, andererseits ist ein vollständiges Ausspülen
der Salzlösung aus den teils dicht gepackten Membranmodulen schwierig. Daher ist das primäre Ziel eine Vermeidung des Scalings und kann unter anderem durch die Dosierung von Inhibitoren, sogenannten Antiscalants, oder Säuren erreicht werden.

Verschiedene Betriebsbedingungen wie pH, Temperatur, Betriebsdruck, Permeatflux, Überströmungsgeschwindigkeit und das Vorhandensein anderer Salze oder Metallionen können Scaling beeinflussen [141]. Exakte Aussagen über das Auftreten von Scaling sind schwierig, da es keine kohärente Theorie gibt, die zur Beschreibung und Vorhersage von Scaling verwendet werden kann. In der Literatur und durch die Membranhersteller wird empfohlen, die Scalingtendenz durch vereinfachte Berechnungen abzuschätzen. Diese Berechnungen berücksichtigen jedoch keine Wechselwirkungen im Wasser, beispielsweise den Einfluss von Fouling auf das Scaling durch eine höhere Konzentrationspolarisation oder den Einfluss von Antiscalants.

Eine erste Abschätzung des Scalingpotentials ist durch den Vergleich des Ionenproduktes (IP) mit dem Löslichkeitsprodukt (LP) eines Salzes möglich. In gesättigten Lösungen ist IP gleich LP. Ist IP größer als LP, tritt Scaling auf. Für die Berechnung von IP wird Gleichung 2.30 verwendet [109].

$$IP = [Kation]^a \cdot [Anion]^b \tag{2.30}$$

Die Konzentration der Ionen wird in [mol/l] angegeben. Die Exponenten a, b stehen für die Häufigkeit des Ions innerhalb des Salzes. Die Löslichkeit ist häufig abhängig von der Temperatur und dem pH-Wert. Im folgenden Abschnitt wird auf die wichtigsten Scalingbildner und die Berechnung des Scalingpotentials eingegangen.

Phosphatscaling

Phosphatscaling tritt häufig bei der Behandlung von Abwässern mit Membranen auf. Die Phosphorkonzentration im Brauereiabwasser liegt bei etwa 10–30 mg/l [142]. Phosphate können in Brauereien in das Abwasser eingetragen werden durch Reinigungsmittel oder Anteile von Restbier. Phosphorverbindungen haben häufig eine geringe Löslichkeit. Da Phosphat eine Vielzahl von Polymerionen bilden kann, sind verschiedene Formen von Phosphatsalzen möglich [141]. Das Vorkommen von Orthophosphaten als Salze der Phosphorsäure (H_3PO_4) ist vom pH-Wert abhängig. Im Abwasser liegen vornehmlich Hydrogenphosphat und Dihydrogenphosphat vor (Abbildung 2.17).

Neben Calciumphosphatverbindungen können zusätzlich Chlorid-, Fluorid-, Aluminium-, Eisen- sowie Hydroxylverbindungen vorkommen. [109]. In Tabelle 2.10 sind einige schlecht lösliche Phosphatverbindungen aufgelistet. Anstelle des LP wird in der Literatur auch der negative dekadische Logarithmus, der pK_{sp} -Wert, verwendet $(pK_{sp} = -\log[LP])$. Die am



Abbildung 2.17: Phosphat Phasen in Abhängigkeit vom pH-Wert [143]

häufigsten vorkommende Form ist Apatit, ein Calciumphosphat mit variablen Anteilen an Hydroxid OH⁻, Cl⁻ und Fluorid F⁻. Weiter sind Verbindungen mit Aluminium und Eisen möglich.

Verbindung	Summenformel	$\rm pK_{sp}$
Bruschit	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	6,68
Calciumphosphat	$Ca_3(PO_4)_2$	28,9
Oktacalciumphosphat	$Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$	46,9
Hydroxylapatit	$Ca_5(PO_4)_3OH$	57,7
Fluorapatit	$Ca_5(PO_4)_3F$	60
Ammonium magnesium phosphat	$\rm NH_4MgPO_4$	$12,\! 6$
Aluminiumphosphat	$AlPO_4$	20
Eisenphosphat	$\rm FePO_4$	15

Tabelle 2.10: Löslichkeiten ausgewählter Phosphatverbindungen [109, 144]

Aufgrund der Komplexität der möglichen Verbindungen ist eine Vorhersage des Phosphatscalings nur schwer zu treffen [144]. Für den wichtigsten Parameter Calciumphosphat wird der Stabilitätsindex (SI) verwendet zur Schätzung des Scalingpotentials von Phosphat an Umkehrosmosemembranen [144, 145]. Der *SI* wird bestimmt durch den pH-Wert und die Temperatur des Wassers und die Calcium- und Phosphatkonzentration. Ein positiver *SI*, gebildet aus der Differenz zwischen dem pH-Wert des Wassers und einem kritischen pH-Wert pH_c kennzeichnet ein Potential für Calciumphosphatscaling. Eingesetzt werden CaH als Calciumhärte [mg/l CaCO₃], die Phosphatkonzentration in [mg/l PO₄³⁻] und die Temperatur in [°C].

$$SI = pH - pH_c \tag{2.31}$$

$$pH_c = \frac{11,755 - \log_{10}(\text{CaH}) - \log_{10}(\text{PO}_4) - 2 \cdot \log_{10}(T)}{0,65}$$
(2.32)

Carbonatscaling

Die am häufigsten vorkommende Scalingform ist die des Calciumcarbonats. Zur Abschätzung des Scalingpotentials wird für Wässer mit einem TDS unter 10 000 mg/l der Langelier Saturation Index (LSI) angewendet [146]. Für Meerwasser findet der Stiff & Davis Saturation Index (S&DSI) Anwendung [147]. Der *LSI* ist definiert als die Differenz aus dem pH-Wert des Wassers und einem berechneten Sättigungs pH-Wert pH_S . Ein positiver *LSI* ist ein Indikator für Scaling. Durch Absenken des pH-Wertes kann der *LSI* in den negativen Bereich verschoben werden. Der *LSI* lässt sich anhand der Gleichungen 2.33 bis 2.38 berechnen. Die Konzentrationen werden in [mg/l] eingesetzt, *T* in [°C].

$$LSI = pH - pH_S \tag{2.33}$$

$$pH_S = (9.30 + A + B) - (C + D) \tag{2.34}$$

$$A = \frac{\log_{10}[TDS] - 1}{10} \tag{2.35}$$

$$B = -13, 12 \cdot \log_{10}(T + 273, 15) + 34, 55 \tag{2.36}$$

$$C = \log_{10} [\mathrm{Ca}^{2+} \text{ als } \mathrm{Ca}\mathrm{CO}_3] - 0, 4 \tag{2.37}$$

$$D = \log_{10}[\text{Alkalinität als CaCO}_3] \tag{2.38}$$

Sulfatscaling

Die Berechnung des Scaling-Potentials von Calcium-, Barium- und Strontiumsulfat wird bei AlShammiri et al. [148] beschrieben. Im Ansatz wird das LP berechnet als Funktion der Ionenstärke U. Die Ionenstärke ist abhängig von der molaren Ionenkonzentration

 M_{li} und der Ladungszahl Z. M_{li} wird über die Gleichungen 2.39 und 2.40 aus der Ionenkonzentration C_i in [mg/l] und der Konzentration der TDS berechnet.

$$M_i = \frac{C_i}{MW_i \cdot 1000} \tag{2.39}$$

$$M_{li} = M_i \cdot \frac{10^6}{10^6 - TDS} \tag{2.40}$$

$$U = 0, 5 \cdot \sum \left(M_{li} \cdot Z_i^2 \right) \tag{2.41}$$

$$LP_{\text{CaSO}_4} = 0,0016 \cdot U^{0,6742} \tag{2.42}$$

$$LP_{\rm SrSO_4} = 0,00001 \cdot U^{0,6916} \tag{2.43}$$

$$LP_{\text{BaSO}_4} = 7 \cdot 10^{-9} \cdot U^{0,835} \tag{2.44}$$

Durch den Vergleich von LP mit IP erfolgt die Abschätzung des Scalingpotentials. Insbesondere Barium- und Strontiumsulfat sind nur schwer von der Membran zu lösen und sollten vermieden werden. Für Strontiumsulfat sollte der IP maximal 80 % des LPbetragen [109].

2.7.3 Deckschichtkontrolle und Reinigung

Um die Permeabilität während des Betriebes zu erhalten, wird versucht, die auf der Membranoberfläche entstehende Deckschicht mechanisch zu minimieren. Die Kontrolle der Deckschicht kann kontinuierlich durch Cross-Flow Belüftung (Platten- und Hohlfasermodule) oder durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten (Rohrmodule, Hohlfasermodule, Wickelmodule) erfolgen. Diskontinuierliche Methoden sind intermittierende Pausen oder Rückspülungen. Wird die Permeabilität der Membran durch Verblockungen verringert, welche sich nicht durch die mechanische Deckschichtkontrolle vermeiden lassen, sind chemische Reinigungen der Membranoberfläche erforderlich.

Periodische Deckschichtkontrolle

Um die Deckschichtkontrolle zu verstärken, werden periodische Rückspülungen oder Filtrationspausen durchgeführt. Bei den periodischen Rückspülungen wird Permeat entgegen der Filtrationsrichtung rückgespült. Dadurch wird die Deckschicht auf der Feedseite der Membran verstärkt gelöst. Rückspülungen können unter Zusatz von Chemikalien intensiviert werden. Plattenmodule sind in der Regel nicht rückspülbar. Um die Deckschichtkontrolle zu intensivieren, wird der Permeatabzug in regelmäßigen Intervallen ausgesetzt. Ohne den permeatseitigen Unterdruck entspannen sich die Membranplatten (Relaxation). Die Deckschicht kann durch die weiter betriebene Cross-Flow Belüftung verstärkt abgetragen werden. Bei der hydraulischen Bemessung der Membranen in Bezug auf den maximalen Flux während der Filtration (Brutto-Flux) sind die Rückspülungen/Pausen zu berücksichtigen, da diese zu einem geringeren durchschnittlichen Netto-Flux führen (Abb. 2.18).



Abbildung 2.18: Betriebsweisen der Filtration (a) Kontinuierliche Filtration, (b) Diskontinuierliche Filtration mit Pausen, (c) Diskontinuierliche Filtration mit Rückspülung, nach [17, 86]

Der Einfluss einer kontinuierlichen Deckschichtkontrolle in MBR mittels Rückspülung und Filtrationspausen wurde in mehreren Studien untersucht. Eine Zusammenfassung der betrachteten Studien ist im Anhang in Tabelle A.1 aufgeführt. Limitierender Faktor der meisten betrachteten Studien ist die Beschränkung auf den Labormaßstab [149–158] oder der Einsatz synthetischer Abwässer [149–153, 157].

Eine frühe Studie führten Hong et al. [149] durch mit vier verschiedenen MF- und UF Membranen im Labormaßstab mit synthetischem Abwasser und konstantem TMP. In den Versuchen wurden der TMP, die Belüftungsrate und die Belebtschlammkonzentration variiert. Die Ergebnisse zeigten, dass das Fouling vom Membrantyp und der Modulkonfiguration beeinflusst wurde. Der Abfall des Permeatflusses nahm mit zunehmender Porosität der Membran zu. Die UF-Membranen zeigten innerhalb der 6-stündigen Betriebszeit keinen signifikanten Flussabfall. Die Belebtschlammkonzentration hatte im untersuchten Bereich von 3,6–8,4 g/L keinen Einfluss auf das Fouling. Ein höherer TMP führte aufgrund des höheren anfänglichen Permeatflusses zu einem stärkeren Fouling. Eine höhere Belüftungsrate verringerte bis zu einem bestimmten Grad das Fouling. Kritisch wurde in diesem Zusammenhang ein gegebenenfalls vorhandener negativer Effekt auf eine Denitrifikation aufgrund der höheren gelösten Sauerstoffkonzentration gesehen. Ein intermittierender Betrieb mit 45 min Filtration, gefolgt von 15 min Relaxation hatte über einen untersuchten Zeitraum von 48 h einen positiven Effekt auf das Fouling und verlangsamte den Abfall des Permeatflusses. Chua et al. [150] wählten für ihre Versuche im Labormaßstab mit synthetischem Abwasser kürzere Filtrationszeiten von 8 min. Eine 4-minütige Relaxationszeit war bei einem Permeatfluss von $221/(m^2 h)$ ausreichend, um den TMP innerhalb des beobachteten Zeitraums von 70 min auf einem konstanten Wert zu halten. Eine Verkürzung auf 2 min führte dagegen zu einem Anstieg des TMP von Zyklus zu Zyklus.

Gui et al. [159] nutzen einen MBR mit 4 m^2 Membranfläche, betrieben mit kommunalem Abwasser bei einer Belebtschlammkonzentration von 10 g/l. Innerhalb der Experimente wurden der Permeatfluss, die Belüftungsintensität, die Filtrationszeit und die Relaxationszeit variiert. Den größten Einfluss auf den Anstieg des TMP hatte der Permeatfluss $(3-6 \text{ l/(m^2 h)})$, gefolgt von der Relaxationszeit (1-8 min) und der Filtrationszeit (8-15 min). Die Belüftungsintensität (25–175 m³/(m² h)) hatte den geringsten Einfluss, bzw. bei hoher Intensität einen negativen Einfluss aufgrund höherer Scherung der Belebtschlammflocken. Sie fanden heraus, dass die durchschnittliche Foulingrate linear mit der Relaxationszeit abnimmt und linear mit der Filtrationszeit (8-15 min) für Systeme mit konstantem Fluss zunimmt.

In der Studie von J. Wu et al. [151] wurde die Auswirkung von fünf unterschiedlichen Rückspülung- und drei Relaxationsbedingungen auf das Fouling bewertet unter Berücksichtigung der Permeatverluste durch längere Pausen-/Rückspülintervalle. Synthetisches Abwasser wurde in einem MBR im Labormaßstab mit 0,25 m² Membranfläche für 24 h bei einem konstanten Netto-Permeatfluss von 20 l/(m² h) filtriert. Um den Netto-Permeatfluss konstant zu halten, wurde der Brutto-Permeatfluss in den Filtrationsintervallen angepasst. Die Versuche zeigten, dass sich die Relaxation positiv auf die Foulingkontrolle auswirkte. Eine lange und häufige Entspannung würde jedoch aufgrund des relativ hohen Brutto-Permeatflusses eine starke Verschmutzung verursachen. In den Versuchen mit Rückspülung wurde festgestellt, dass ein höherer Rückspülfluss eine stärkere Wirkung hat als einer Verlängerung des Rückspülintervalls. Verglichen mit der Relaxation zeigte das Rückspülen keinen positiveren Effekt auf die Foulingkontrolle.

Z. Wu et al. [152] variierten in einer vergleichbaren Studie mit Flachmembranen im Labormaßstab und synthetischem Abwasser die Relaxationszeiten (2, 5, 10 min) bei konstanter Filtrationszeit (10 min). Zur Erhaltung eines konstanten Netto-Permeatflusses von $16,71/(m^2 h)$ wurde der Brutto-Permeatfluss mit steigender Relaxationszeit auf bis zu $33,31/(m^2 h)$ erhöht, lag jedoch unterhalb des zuvor ermittelten kritischen Flusses von $44-471/(m^2 h)$. Eine kontinuierliche Filtration ohne Pause führte im Ergebnis zur geringsten Foulingrate. Die Foulingrate stieg mit zunehmender Relaxationszeit an. Zurückgeführt wurde das Ergebnis auf den kritischen Einfluss des steigenden Brutto-Permeatflusses, welcher zu einer schnelleren Verblockung der Membran führte.

In der Studie von Maqbool et al. [153] wurde ein getauchter MBR im Labormaßstab $(0,7 \text{ m}^2 \text{ Membranfläche})$ mit synthetischem Abwasser und drei verschiedenen Filtrationsmodi von 8/2, 10/2 und 12/3 min Filtrations-/Relaxationszeit betrieben mit dem Ziel einer Optimierung auf geringe Foulingraten und längere Filtrationsdauer. Im 8/2 Betrieb mit 8-minütiger Filtration und 2-minütiger Relaxation wurde die geringste Foulingrate innerhalb der linearen Phase (0,20 kPa/d) und die längste Betriebszeit (12 d) bis zum erreichen des maximalen TMP von 30 kPa erzielt. Eine verlängerte Filtrationszeit im Betrieb 12/3 führte zu einem kompakteren Filterkuchen auf der Membran.

Tabraiz et al. [155] führten Experimente mit realem kommunalem Abwasser und einem MBR im Labormaßstab $(0,07 \text{ m}^2 \text{ Membranfläche})$ durch. Ziel war die Untersuchung unterschiedlicher Rückspül- und Relaxationszeiten auf die Foulingrate. Die Studie wurde bei vergleichsweise hohen Permeatflüssen von 30 l/(m^2 h) durchgeführt. Es wurden drei Zyklen untersucht mit 5/0,5 min, 10/1 min und 15/1,5 min Filtrations/Rückspül,bzw. Relaxationszeit. In den Untersuchungen wurde analog zu Le-Clech et al. [133] ein zunächst linearer TMP Anstieg, gefolgt von einer exponentiellen Phase, beobachtet. Im Vergleich wurde durch Rückspülung eine geringere Foulingrate festgestellt. Kurze Filtrationsintervalle zeigten die geringsten Foulingraten mit einem Anstieg des TMP von 0,5 kPa/h innerhalb der linearen Phase mit Relaxation und 0,3 kPa/h mit Rückspülintervallen im Vergleich zu 1,7 kPa/h ohne Deckschichtkontrolle. Die maximale Zeit bis zum Erreichen eines maximalen TMP von 35 kPa betrug 27 h mit Relaxation und 33 h mit Rückspülungen.

Christensen et al. [156] untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Belebtschlämme aus 15 verschiedenen kommunalen Anlagen in Verbindung mit einer Variation der Relaxationszeiten im Labormaßstab. Bei einer konstanten Filtrationszeit von 12 min wurde die Pausenzeit zwischen 0,25 und 25 min variiert. Der TMP wurde konstant bei 30 mbar gehalten, resultierend in Permeatflüssen von $25-1021/(m^2 h)$. Es wurde eine optimale Pausenzeit von 0,2 bis 4 min ermittelt. Ein Zusammenhang zwischen den Schlammeigenschaften und der optimalen Pausenzeit konnte nicht ermittelt werden. Als Schlussfolgerung wurde empfohlen, die optimale Pausenzeit nicht anhand von Herstellerangaben, sondern individuell im Betrieb zu ermitteln und ggf. an veränderte Bedingungen anzupassen. Die Ergebnisse wurden mit dem Betrieb eines MBR im Pilotmaßstab verglichen. Der Pilot-MBR wurde bei konstantem TMP von 30 mbar betrieben, so dass der Permeatfluss in Abhängigkeit von der Verblockung zwischen 8 und $121/(m^2h)$ variierte. Der höchste Nettofluss wurde in beiden Maßstäben bei gleicher Relaxationszeit erhalten. Der Permeatfluss war im Labormaßstab im Vergleich zum Pilot Maßstab jedoch 6 bis 8-fach höher und wurde auf irreversibles Fouling und Verschlammung im Pilot-MBR zurückgeführt, welches erst durch den längeren Betrieb von 30 Tagen sichtbar wurde. In einer nachfolgenden Veröffentlichung [158] wurde der Einfluss der Relaxation durch mathematische Modelle abgebildet, um die Entwicklung und Entfernung von Fouling während der Filtrations- und Relaxationsphase abzuschätzen. Die Simulationen zeigten, dass die Geschwindigkeit der Kuchenentfernung zu Beginn der Entspannung am höchsten ist und mit der Zeit abnimmt. Des Weiteren ist die Entfernungsrate bei stärkeren anfänglichen Kuchenschichten höher. Es wurde gefolgert, dass der Kuchen nicht als einzelne Flocken oder Kolloide entfernt wird, sondern als Fragmente von Flocken, die zu Beginn freigesetzt werden oder sich entspannen, gefolgt von der Freisetzung von Kolloiden, welche stärker an der Membranoberfläche haften, sowie aufgrund einer anfänglichen Quellung der Kuchenschicht während der Entspannung. Auf Basis der Simulationen wurde die optimale Relaxationszeit für zwei Schlämme aus kommunalen Kläranlagen berechnet mit dem Ziel eines maximalen Nettofluxes. Die Relaxationsphase sollte lang genug sein, um die Permeabilität wiederherzustellen, jedoch kurz genug, um den Nettofluss nicht zu verringern. Die optimale Relaxationszeit wurde für ein fixes Filtrationsintervall von 10 Minuten bestimmt. Der durchschnittliche Nettofluss nahm mit der Relaxationszeit zu, bis ein Maximalwert erreicht wurde. Oberhalb dieses kritischen Wertes trug die Relaxation nicht mehr wesentlich zur Verbesserung der Permeabilität bei, führte jedoch zu einer Verringerung des durchschnittlichen Nettoflusses. In Abhängigkeit von den untersuchten Belebtschlämmen wurden unterschiedliche optimale Zeiten von 55-80s berechnet mit einer Steigerung des Nettopermatflusses um 11-51% im Vergleich zum Betrieb ohne Relaxation.

Eine der wenigen Studien mit MBR im Pilotmaßstab und realem (kommunalem) Abwasser wurde durch Zsirai et al. [160] durchgeführt. Ein mit drei unterschiedlichen Hohlfasermembranen bestückter MBR mit jeweils 3,3 m² Membranfläche wurde unter mit dem industriellen Maßstab vergleichbaren Bedingungen betrieben, um den Einfluss von Rückspülung, Relaxation und chemisch verstärkter Rückspülung zu untersuchen. Einem initialer Vergleich mit den Betriebsparametern existierender Großanlagen, davon 18 mit kommunalem Abwasser, vier mit Industrieabwasser und eine mit Flusswasser betrieben, wurden Filtrationszeiten von 5,8–15 min, Relaxationszeiten von 0–3 min und Rückspülzeiten von 0-1 min entnommen. Der TMP Anstieg dieser Anlagen zwischen zwei Reinigungszyklen reichte von 0,07 bis 0,6 bar. Der Reinigungszyklus betrug 7-14 Tage. Gereinigt wurde in der Regel mit NaOCl, in fünf Fällen ergänzt durch eine saure Reinigung mit Zitronensäure. Als Schlussfolgerung wurde eine Foulingrate von 0,42 mbar/h als tolerabel angesehen, um irreversibles Fouling bei den bestehenden Reinigungsintervallen zu vermeiden. Als Ergebnis der Variation des Permeatflusses zwischen 5 und $301/(m^2h)$ wurde festgestellt, dass in Bezug auf irreversibles Fouling die Relaxation bei der Aufrechterhaltung der Permeabilität weniger wirksam ist als das Rückspülen. Ab einem Fluss

von 20–251/(m² h) kam es zu einem plötzlichen Anstieg der Foulingrate im Betrieb mit Relaxation. In der folgenden Langzeituntersuchung wurde der Fokus auf den Betrieb mittels Rückspülung gelegt. Ein erhöhter Rückspülfluss bei gleichem Rückspülvolumen war geringfügig wirksamer als eine längere Rückspüldauer. Trotz sequentieller chemisch verstärkter Rückspülungen waren alle Membranen innerhalb von 48 Tagen verblockt mit einem Abfall auf 51-68 % der Ausgangspermeabilität.

Dosierung von Antiscalants und Säuren

Zur Vermeidung von Scaling werden Säuren und Antiscalants eingesetzt. Säuren eigenen sich zur Kontrolle von Calciumcarbonatscaling, Antiscalants zur Kontrolle von Carbonat-, Sulfat-, und Calciumfluoridscaling [49].

Antiscalants verzögern die Ausfällung der Salze, indem sie die Bildung von Kristallen aufgrund unterschiedlicher Mechanismen stören. Dies kann auf der Ionenstufe erfolgen, indem deren Zusammenlagerung zu Clustern verhindert wird (Threshold-Effekt). Weitere Antiscalants zögern das Wachstum der Kristallkeime hinaus, indem sie durch Anlagerung deren Oberfläche verformen oder ihnen eine Ladung verleihen. Gleichpolige Ladungen stoßen sich ab, so dass sich die Kristallkeime nicht mehr zu größeren Kristallen zusammenlagern können [161]. Die Wirkung von Komplex- oder Chelatbildner beruht auf der Komplexierung von freien mehrwertigen Kationen, deren Konzentration dadurch verringert wird [106]. Häufig eingesetzte Antiscalants sind Polyphosphate, welche durch Veränderung der Kristallform gegen den Ausfall von Calciumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Calciumsulfat und Strontiumsulfat wirken. Polyphosphate sind günstig und ungefährlich, es kann jedoch zur Bildung von Orthophosphat durch Hydrolyse der Phosphat-Sauerstoff-Bindung kommen. Orthophosphat ist als Antiscalant ineffektiv, da es mit Calciumionen eine Calciumphosphat Ablagerung bildet. Die Hydrolyse wird beeinflusst von den Faktoren Temperatur, pH, Konzentration und Wasserzusammensetzung [162]. Zur Härtestabilisierung eignen sich auch Organophosphonate und synthetische Polymere wie Polyacrylsäure, Polymetaacrylsäure und Polymaleinsäure. Diese Antiscalants haben gegenüber den Polyphosphaten den Vorteil, dass sie nicht zur Hydrolyse neigen und somit ihre Aktivität beibehalten. Organophosphonate können jedoch unter bestimmten Bedingungen mit den vorhanden Calciumionen unlösliche Calciumphosphonate bilden [162]. Antiscalants können auch Biofouling hervorrufen. Polyacrylsäure hat ein hohes Biofouling-Potenzial, da es einen hohen Anteil an bioverfügbaren Inhaltsstoffen enthält. Antiscalants auf Organophosphatbasis zeigen dem gegenüber ein geringes Risiko für Biofouling [163].

Durch Zugabe von Säure kann Calciumcarbonat stabilisiert werden, indem die Protonen der Säure eine Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes in Richtung der Kohlensäure bewirken. Üblicherweise werden Salzsäure oder Schwefelsäure eingesetzt [49]. Schwefelsäure ist im Vergleich günstiger und einfacher in der Anwendung, erhöht jedoch die Sulfatkonzentration im Wasser und damit die Gefahr von Sulfat-Scaling [49, 162]. Vrouwenfelder et al. [163] erzielten durch die Dosierung von Salzsäure positive Effekte.

Ein kombinierter Einsatz von Antiscalants und Säure findet ebenfalls Anwendung [164, 165]. Beide Mechanismen sind unterschiedlich und ihr relativer Anteil kann optimiert werden, um die Ausbeute zu maximieren und die Kosten zu senken [166]. Sind die Maßnahmen nicht erfolgreich, kann eine zusätzliche Enthärtung als Vorbehandlungsmaßnahme sinnvoll sein [106, 167].

Elektrochemische Antiscalantmaßnahme

Erdalkalisalze können auch elektrochemisch gefällt und damit ein Scaling verhindert werden. Das Prinzip basiert auf der Schaffung einer Umgebung mit hohem pH-Wert um die Kathode durch Wasser- und Sauerstoffreduktionsreaktionen, bei denen Hydroxidionen freigesetzt werden. Die alkalische Umgebung induziert eine Ausfällung der Calciumhärte in Form von CaCO₃ und der Magnesiumhärte in Form von Mg(OH)₂ [168, 169].

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$$
(2.45)

$$2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} + 2 \operatorname{e}^- \longrightarrow \operatorname{H}_2 + 2 \operatorname{OH}^-$$

$$(2.46)$$

Die stark alkalische Umgebung wandelt das HCO_3^- Ion in CO_3^{2-} um. Der sich daraus ergebende Anstieg des Ionenprodukts $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ fördert die CaCO₃-Ausfällung.

$$\mathrm{HCO}_{3}^{-} + \mathrm{OH}^{-} \longrightarrow \mathrm{CO}_{3}^{2-} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$$

$$(2.47)$$

$$\operatorname{Ca}^{2+} + \operatorname{CO}_3^{2-} \longrightarrow \operatorname{CaCO}_3$$
 (2.48)

Die Magnsiumhydroxidfällung erfolgt aus

$$Mg^{2+} + 2 OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2$$
 (2.49)

Einsatz von Aktivkohle vor NF/UO Membranen

Aktivkohle wird als Adsorptionsmittel zur Reduktion organischer Komponenten eingesetzt, da es günstig ist und Substanzen entfernt, die durch einen vorhergehende Membranfiltration (MF/UF) nicht zurückgehalten werden [170]. Shon et al. [171] verglichen MF, UF, NF, pulverförmige Aktivkohle und Flockung mit FeCl₃ als Vorbehandlung zur Umkehrosmose von Meerwasser miteinander. Mittels Aktivkohle wurde die höchste Reduktion gelösten organischen Kohlenstoffs erzielt. Gur-Reznik et al. [172] untersuchten den Einfluss granularer Aktivkohle auf die Umkehrosmose mit Abwasser aus dem Ablauf eines MBR. Die Vorbehandlung führte zu einer 80-90%-igen Entfernung gelöster organischer Stoffe aus dem MBR Ablauf und damit zu einer höheren Stabilität der Permeabilität aufgrund geringerer Ablagerung organischen Materials auf der Membranoberfläche sowie eine verbesserte Permeatqualität.

Reinigungsprozedere im MBR

Zwischenreinigungen erfolgen durch eine permeatseitige Befüllung der Membranen mit einer Reinigungslösung. Die Membranen werden in-situ gereinigt und bleiben in Kontakt mit dem Wasser-Schlamm Gemisch. Die Häufigkeit von Zwischenreinigungen ist anwendungsspezifisch. Übliche Intervalle reichen von wenigen Tagen bis zu mehreren Wochen [88]. Sind die Membranen nicht rückspülbar, ist keine chemische Zwischenreinigung möglich. Zusätzlich werden Intensivreinigungen im monatlichen bis jährlichen Rhythmus durchgeführt [88, 133]. Die Reinigung erfolgt in einer Reinigungslösung. Zu diesem Zweck muss die Membranen entweder ausgebaut oder der Belebtschlamm abgezogen werden.

Reinigungsprozedere bei druckgetriebenen Membranverfahren

Eine chemische Reinigung wird notwendig, wenn im Betrieb ein Anstieg des Betriebsdruckes bei konstantem Permeatfluss oder eine Verschlechterung der Permeatqualität festgestellt wird. Als Richtwert wird ein Anstieg des Betriebsdruckes um 10-15 % angegeben [109]. In Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen ist eine chemische Reinigung alle 3-12 Monate notwendig [173]. Gereinigt wird mit einer angesetzten alkalischen oder sauren Reinigungslösung. Die Membranen werden im eingebauten Zustand für 30-60 min meist bei erhöhter Temperatur gespült. Die Spülungen werden bei hohen Durchflüssen und niedrigem Betriebsdruck durchgeführt. Dadurch wird der Permeatfluss durch die Membran minimiert und so eine erneute Ablagerung der Schmutzstoffe auf der Membran verhindert. Nach der Reinigung werden die Membranen mit Wasser gespült. Zur Entfernung von Fouling und Scaling können alkalische und saure Reinigungen nacheinander durchgeführt werden. Die gesamte Reinigungsprozedur dauert zwischen 4 und 8 Stunden [173].

Verwendete Reinigungschemikalien

Für die Reinigung von Membranen wird i.d.R. zwischen fünf Arten unterschieden: Desinfektionsmittel oder Oxidationsmittel (z.B. NaOCl), Basen (z.B. NaOH), Säuren (z.B. HCl), Chelate und Tenside [174] Einen Überblick über die verwendeten Reinigungschemikalien und deren Mechanismen gibt Tabelle 2.11.

Klasse	Reagenz	Ziel	Mechanismus	Vorteile	Nachteile
Säure	HCl	Anorganisches Fouling	Solubilisation	Effektiv, geringe Kosten	pH Schock, Membranschädi- gend
	$\begin{array}{l} \mathrm{HNO}_{3}\\ \mathrm{H}_{3}\mathrm{PO}_{4} \end{array}$		Neutralisation Chelatisierung	pH Stellmittel	Erhöhte Abwas- serbelastung durch Phagnhat
	Zitronen- säure			pH Stellmittel, effektiver als anorgansiche Säuren zur Entfernung von anorganischen Belägen	Höhere Kosten im Vergleich zu anorganischen Säuren
	Oxalsäure			0	
Base	NaOH	Organisches Fouling	Hydrolyse, Solubilisierung und Verseifung	pH Stellmittel	Extrem basisch
Oxidati- onsmittel	NaOCl	Organisches und biologisches Fouling	Oxidation, Desinfektion	Effektiv	Membranschädi- gend, toxische Nebenprodukte
	H_2O_2	0		Keine Bildung toxischer Nebenprodukte	Membranschädi- gend
Weitere Chemika- lien	EDTA	Organisches Fouling in Verbindung mit Metallionen	Chelatisierung/ Ligandenaus- tauschreaktion	Effektiv	Nicht biologisch abbaubar
	Natrium- laurylsul- fat		Hydrophile/ Hydrophobe Wechselwirkun- gen		Schaumbildung

Tabelle 2.11: Mechanismen und Eigenschaften der am weitesten verbreiteten chemischen Reinigungsmittel, nach [121]

Bezüglich der Wirksamkeit der Chemikalien existieren unterschiedliche Empfehlungen. Nach Mohammadi et al. [175] wird eine effizientere Reinigung erzielt mit einer Kombination aus Natriumhydroxid und Natriumhypochlorit sowie Natriumhydroxid und Natriumdodecylsulfat im Vergleich zum alleinigen Einsatz der Chemikalien. Für organische Beläge (Fouling) werden oxidative Reinigungschemikalien verwendet. Mit Natriumhypochlorit (NaOCl) werden derzeit die besten Reinigungserfolge erreicht [17, 133]. Übliche Konzentrationen liegen für Zwischenreinigungen im Bereich von 250 mg/l und für Intensivreinigungen 500-1000 mg/l aktivem Chlorgehalt [99] bzw. 0,2–0,5 % NaOCl [133]. Zur Einstellung des pH-Wertes kann zusätzlich NaOH eingesetzt werden. Anorganische Beläge (Scaling) werden mit Hilfe von sauren Reinigungschemikalien entfernt. Zwischenreinigungen können mit 1000 mg/l Zitronensäure, Intensivreinigungen mit bis zu 2000 mg/l Zitronensäure durchgeführt werden [99]. Le-Clech et al. [133] geben Konzentrationen für Intensivreinigungen von 0,2–0,3 % Zitronensäure oder 0,5–1,0 % Oxalsäure an. Erhöhte Temperaturen von 30–35 °C haben einen positiven Effekt auf die Reinigungsleistung. In MBR ist während der Reinigung eine zusätzliche Belüftung der Membranen möglich, um eine gleichmäßigere Verteilung der Chemikalien zu erreichen [17]. In druckgetriebenen Modulen wird dies durch eine Überströmung der Membranen erreicht.

Membranschäden und Umwelteinfluss durch chemische Reinigungen

Ein Nachteil häufiger chemischer Reinigungen ist eine Änderung der Membraneigenschaften. Polymermembranen besitzen eine bestimmte mechanische Festigkeit, thermische Stabilität und chemische Beständigkeit [174]. Abbau und Alterung von Polymermembranen gelten bei häufiger chemischer Reinigung als nicht vermeidbar [121]. Membranschäden werden hauptsächlich auf chemische Reaktionen zwischen den Reinigungsreagenzien und spezifischen funktionellen Gruppen der Membranen zurückgeführt, die zur Kettenspaltung und zum Abbau von Membranpolymeren führen können [176, 177]. Ein weiterer Einfluss ist eine Vergrößerung der Poren und eine höhere Oberflächenrauhigkeit bei PVDF-, PES/PVP- und PE-Membranen nach Kontakt mit NaOCl, NaOH bzw. Säuren [177]. Ettori et al. [178] dokumentierten, dass nach der Membranchlorierung die Oberflächenhydrophobie und die negative Ladungsdichte der Polyamidmembran erhöht waren. Diese Änderungen haben Einfluss auf die Membranleistung, Filtrationsbeständigkeit und die Wechselwirkungen zwischen Fouling verursachenden Stoffen und der Membran, welche sich von den Eigenschaften einer neuen Membran unterscheiden [179, 180]. Ein weiterer Aspekt betrifft die Entsorgung der Reinigungslösungen. Üblicherweise wird Permeat zum Ansetzen der Reinigungslösungen verwendet. In diesem Zusammenhang kann die Bildung von adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX) durch Reaktion von OCI⁻ mit organischen Verbindungen problematisch sein. Vermieden werden kann diese Reaktion durch die Verwendung von Trinkwasser oder halogenfreier Oxidationsmittel, z.B. H₂O₂ oder Peressigsäure [88, 92, 181]. Der Einsatz von Salpetersäure (HNO₃) und Phosphorsäure (H₃PO₄) bei der Reinigung kann zu erhöhten NO₃⁻ und PO₄³⁻ Konzentrationen im Abwasser führen.

2.8 Sensitivitätsanalysen

Auf dem Gebiet der mathematischen Modellierung stellt die Sensitivitätsanalyse ein leistungsfähiges Werkzeug dar, da sie Informationen darüber liefert, wie ein gegebenes Modell von seinen Eingabefaktoren abhängt [182, 183]. In dieser Arbeit soll die Sensitivitätsanalyse zur Schätzung der Wirtschaftlichkeit der ausgewählten Verfahren genutzt werden.

2.8.1 Unsicherheiten in Kostenschätzungen

Die Genauigkeit einer Kostenschätzung hängt von Erfahrungswerten, Expertenwissen, Kostenstandards und dem Detailgrad der Planung ab. In der frühen Vorkonstruktionsphase ist der Genauigkeitsgrad aufgrund unzureichender Informationen relativ niedrig. Je mehr Informationen gewonnen werden, desto höher ist die Genauigkeit der Kostenschätzung [184]. Mehrere Organisationen haben verschiedene Klassen von Kostenschätzungen auf Anlagenebene definiert, die von "vereinfacht" bis "abgeschlossen" reichen [185]. Durch beispielsweise die Association for the Advancement of Cost Engineering (AACE) werden fünf unterschiedliche Klassen definiert [186]. Diese reichen von einer Konzeptstudie als Klasse 5 mit einem Detailgrad von maximal 2 % und einer resultierenden Unwägbarkeit der geschätzten Kosten von -50 bis +100% bis hin zu einer Ausführungsplanung mit einzelnen Stückkosten und einem Detailgrad der Planung von 65 bis 100 % (Klasse 1), resultierend in einer Unwägbarkeit von -10 bis +15%.

2.8.2 OAT Methode

Eine einfache Methode, um den Einfluss einzelner Eingangsparameter darzustellen, ist die OAT Methode (engl.: One (parameter) at a time). Die Anzahl der Eingangsparameter sei nmit $x_i = x_1, x_2, \ldots, x_n$ und die Anzahl der Ausgangsparameter D mit $y_j = y_1, y_2, \ldots, y_D$. Bei der OAT Methode wird für jeden Eingangsparameter ein Bemessungsfall x_i^0 definiert, sowie ein Sensitivitätsfall x_i^+ und x_i^- . Diese können beispielsweise einen Best- und einen Worst-case einer Annahme darstellen. Der Einfluss auf die Ausgangsparameter y_j wird berechnet durch einzelne Variation jedes Eingangsparameters.

Nachteil dieser Methode ist, dass nur der Einfluss jedes einzelnen Eingangsparameters abgebildet wird. Eine Kombination der Variation mehrerer Parameter gleichzeitig und deren Interaktion wird nicht abgebildet. Um dieses Problem zu umgehen, können Kombinationen der Eingangsparameter berechnet werden. Da die Kombination der Parametervariationen beliebig gewählt werden kann, kann zwar der Gesamteinfluss auf y_j berechnet werden. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten Kombination und damit des Ergebnisses wird nicht abgebildet, da die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Wertes eines jeden Eingangsparameters gleichverteilt ist. [187]

2.8.3 Monte Carlo Methode

Die Monte Carlo Methode ist eine bekannte Methode zur Kostenschätzung. Der Ansatz wird in mathematischen Modellen verwendet, bei denen die analytische Vorhersage der Ausgabestatistik aufgrund der Systemkomplexität unlösbar wird. Die Idee der Monte Carlo Methode ist eine Belegung jedes unsicheren Eingangsparameters mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung. Für diese Methode wird angenommen, es lägen für jeden Eingangsparameter x_i hinreichend Informationen zu seiner Verteilung vor. Bei jeder Iteration der Simulation wird für jedes x_i ein Wert aus der zugewiesenen Wahrscheinlichkeitsverteilung generiert und das Modell für diese Abtastwerte berechnet. Die Prozedur wird für eine definierte Anzahl von N Iterationen wiederholt. Auf diese Weise wird die Unsicherheit der Eingangsparameter durch das Modell auf die Ausgangsparameter übertragen. Das Ergebnis der Simulation ist eine realistische Darstellung möglicher Ergebnisse [188]. Voraussetzung für die Sinnhaftigkeit eines Ergebnisses ist eine möglichst realistische Verteilungsfunktion der Eingangsparameter. Die Auswahl einer Verteilung kann auf Basis von vorhandenen Literaturdaten, Erfahrungswerten oder Versuchsdaten erfolgen [183, 189].

Monte Carlo Methode in der Wasser- und Abwasserbehandlung

Die Monte Carlo Methode findet im Wasser- und Abwassersektor in unterschiedlichen Bereichen Anwendung. Sie wird unter anderem dazu eingesetzt, Auslegungen und Kontrollstrategien in der Abwasseraufbereitung durch Kombination mit Belebtschlammmodellen zu bewerten [190–193] oder das Risiko eines Überschreitens ausgewählter Grenzwerte im Ablauf von Kläranlagen einzuschätzen [190, 194–196].

Rousseau et al. [194] beschrieben einen Ansatz, in dem die Monte Carlo Methode an ein Kläranlagenmodell gekoppelt wurde, gefolgt von einer Risikointerpretation. Sie ermittelten das Risiko, die Abwassergrenzwerte einer Kläranlage zu überschreiten. In einer nachfolgenden Veröffentlichung [197] wurden mögliche Einsparungen durch umfassende Anlagenoptimierung im Vergleich zu einer kostspieligen Erweiterung der Anlage bewertet. Im simulierten Beispiel wurde eine Verringerung der Dimensionierung der Reaktoren um 21% als tragbares Risiko eingeschätzt, was zu einer Reduzierung der Investitionskosten um 43% führte. Benedetti et al. [190] schätzten die Auswirkung verschiedener Belebtschlammreaktorvolumina auf die Gesamtstickstoffkonzentration im Abwasser ein, sowie das Risiko, einen definierten Grenzwert zu überschreiten. Taheriyoun und Moradinejad [195] führten eine Fehlerbaumanalyse von Ereignissen durch, die zu einer Überschreitung des BSB₅

im Ablauf führen können. Talebizadeh et al. [196] konzentrierten sich auf den zeitabhängigen Einfluss von Einflussparametern und schätzten die Wahrscheinlichkeit einer Nichteinhaltung von Abwasserstandards ein.

Einen Vergleich der Monte Carlo Methode mit linearen Modellen führten Flores-Alsina et al. [191] durch. In ihrer Fallstudie wurden sechs Kontrollstrategien für Kläranlagen auf zwei verschiedene Arten miteinander verglichen: Erstens unter Verwendung von Extremwerten (schlechteste/beste) und einer linearen Regression zwischen diesen Werten, zweitens unter Verwendung der Monte Carlo Methode. Nach dem Vergleich beider Schätzungen wurde der Schluss gezogen, dass die Monte Carlo Methode Entscheidungsträgern bessere Informationen über das potenzielle Risiko von Fehlern und alternativen Behandlungen liefern kann. Daher war die beste Kontrollstrategie, die durch lineare Regression gefunden wurde, nur für einen begrenzten Bereich gültig. Unter Berücksichtigung der Unsicherheitsanalyse mittels Monte Carlo Methode wurde eine alternative Kontrollstrategie mit einem geringeren potenziellen Risiko ermittelt.

Al et al. [193] belegten verschiedene Bereiche der Abwasserbehandlung mit Unsicherheiten, um deren Einfluss in vier Szenarien zu ermitteln; (a) die Zusammensetzung des Zulaufs, (b) die stöchiometrischen und kinetischen Modellparameter, (c) das Design und die hydraulische Auslegung der Anlage und (d) die gleichzeitige Darstellung der Unsicherheiten der Szenarien (a) bis (c). Die getrennte Analyse zeigte, dass alle Bereiche einen Einfluss auf der Abwasserbehandlung haben. Durch die gleichzeitige Analyse aller Parameter wurde der Einfluss der Zusammensetzung des Zulaufs (a) als am stärksten identifiziert.

Eine Bewertung von Membranbioreaktoren wurde durch Cosenza et al. [198, 199] und Mannina et al. [200] durchgeführt. Cosenza et al. [199] führten eine Sensitivitätsanalyse der kombinierten anaeroben und aeroben Abwasserbehandlung mit MBR mit Denitrifikationsund Nitrifikationszonen durch. Basis war eine Pilotanlage mit einer hydraulischen Belastung von 401/h. Für die Analyse wurden 79 Eingabeparameter und 21 Ausgabeparameter definiert. Die Analyse wurde in eine biologische und eine physikalische Untergruppe unterteilt. Innerhalb der biologischen Untergruppe wurde der Abbau von Kohlenstoff-, Phosphor- und Stickstoffverbindungen durch 77 Parameter beeinflusst. Innerhalb der physikalischen Untergruppe wurden die Ausgabeparameter Fouling und Membranleistung durch 23 der Eingabeparameter beeinflusst. Mannina und Cosenza [201] untersuchten den Einfluss von Belüftungsintensität, Filtrationszeit und Rückspülzeit auf die MBR-Kosten. Die höchste Kosteneinsparung mit bis zu 20% der Betriebskosten wurde durch Reduzierung der Belüftungsrate erzielt. Garcia und Pargament [202] nahmen Bewertung des Konzepts der Wiederverwendung von Abwasser vor, um die wirtschaftlichen, sozialen und ökologischen Aspekte zu analysieren. Im Vergleich zu einem Basisfall zeigte die Monte Carlo Methode mit einer Wahrscheinlichkeit von 64% eines positiven Barwerts weniger günstige Ergebnisse. Die Analyse ermöglichte die Identifizierung der wichtigsten internen und externen Kosten und Nutzen.

Tan et al. [203] untersuchten die Sensibilität von Wassernetzen und identifizierten sensible Prozesseinheiten. Durch die Analyse konnte die Robustheit des Wassernetzes in einem Waschprozess einer Textilfabrik erhöht werden.

Platon und Constantinescu [204] verwendeten die Monte Carlo Methode zur Bewertung von Abfallwirtschafts- und Abwasserprojekten, um das Risiko einer Überschreitung eines Projektwertes oder eines Projektdurchführungszeitraums abzuschätzen.

Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Die wichtigsten kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen werden nachfolgend vorgestellt.

Die Gleichverteilung wird über einen bestimmten Bereich [a,b] definiert. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Wertes innerhalb dieses Bereichs ist gleich. Die Gleichverteilung kann zur Erzeugung von Zufallszahlen verwendet werden [205].

$$f(x) = \frac{1}{b-a} \tag{2.50}$$

Die Normal- oder Gaußverteilung unterstellt eine symmetrische, glockenförmige Verteilungsform. Die Werte der Zufallsvariablen konzentrieren sich in der Mitte der Verteilung und treten mit größerem Abstand zur Mitte seltener auf. Die Normalverteilung gilt als das wichtigste Verteilungsmodell der Statistik. Der Mittelwert wird durch μ definiert, die Varianz durch σ^2 .

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot e^{-\left[\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]}$$
(2.51)

Die Beta-Verteilung wird verwendet, um die Wahrscheinlichkeit einer Variablen zu beschreiben, die nur Werte im Intervall von [0,1] annehmen kann. Die Beta-Verteilung wird durch zwei Formparameter α, β definiert und kann angepasst werden, um jedes Intervall

[a, b] abzudecken [205]. Die Betaverteilung ist sehr flexibel und kann rechtsgerichtete, gleichmäßige, normalverteilte sowie linksgerichtete Verteilungen abbilden [206].

$$f(x) = \frac{(x-a)^{\alpha-1}(b-x)^{\beta-1}}{B(\alpha,\beta)(b-a)^{\alpha+\beta-1}}$$
(2.52)

$$B(\alpha,\beta) = \int_0^1 t^{\alpha-1} (1-t)^{\beta-1} dt$$
(2.53)

Die Weibull-Verteilung wird in der Regel zur Modellierung von Lebenszeituntersuchungen genutzt. Über zwei Parameter λ und k wird die Funktion beschrieben. Der Skalenparameter λ beschreibt die Verteilung auf der x-Achse. Der Formparameter k beschreibt, ob die Ausfallrate über der Lebensdauer zunimmt (k>1), abnimmt (0<k<1) oder konstant bleibt (k=1).

$$f(x) = \frac{k}{\lambda} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^{(k-1)} e^{-\left[\frac{x}{\lambda}\right]^k}$$
(2.54)

2.8.4 Korrelationskoeffizienten

Anhand einer Sensitivitätsanalyse wird ermittelt, welcher Eingangsparameter den größten Einfluss auf die Unsicherheit der Ausgangsparameter hat. Eine Möglichkeit zur Analyse der Daten sind Korrelationskoeffizienten. Die Pearson-Korrelation ist die am häufigsten verwendete Korrelation, um zu beschreiben, wie stark die Abhängigkeit von zwei Variablen ist. Voraussetzung für die Pearson-Korrelation ist ein linearer Zusammenhang. Der Pearson-Korrelationskoeffizient $r_{x,y}$ wird berechnet für einen Werteraum $\{(x_{1j}, \ldots, x_{nj}, y_j) | j = 1, \ldots, N\}$ mit der Anzahl der Iterationen N und \bar{x}_i, \bar{y} als arithmetische Mittel der Variablen x und y.

$$r_{x,y} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (x_{ij} - \bar{x}_i) \cdot (y_j - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{N} (y_j - \bar{y})^2}}$$
(2.55)

Der Pearson-Korrelationskoeffizient liegt im Bereich von $r \in [-1,1]$. Je größer der Absolutwert von r ist, desto stärker ist die lineare Beziehung zwischen den Eingangs- und Ausgangsvariablen. Ein negativer Wert von r zeigt eine umgekehrt verwandte Abhängigkeit zwischen Eingabe und Ausgabe an [206]. Für r=0 besteht keine lineare Beziehung. Der Korrelationskoeffizient kann als Maß für die Bedeutung der Variablen in der Sensitivitätsanalyse verwendet werden. Die Abhängigkeit von der Linearität des Modells begrenzt die Anwendbarkeit des Pearson Korrelationskoeffizienten. Ferner ist das Maß anfällig für Ausreißer in den Daten, die zu einem niedrigen Korrelationskoeffizienten führen können, obwohl eine starke lineare Beziehung besteht.

Kapitel 3

Material und Methoden

3.1 Versuchsaufbau

Die Versuchsanlage zur Brauchwassergewinnung wurde neben der hauseigenen anaeroben Abwasseraufbereitungsanlage (AAA) der Brauerei aufgebaut. In der AAA wird das Abwasser anaerob im UASB gereinigt. Mit dessen Ablauf wurde die Versuchsanlage beschickt. Die Versuchsanlage setzt sich zusammen aus den Verfahrensschritten Flotation, Membranbioreaktor, Ultrafiltration, Umkehrosmose und Desinfektion. Konstruktion und Aufbau der Versuchsanlage zur Brauchwassergewinnung erfolgten in Zusammenarbeit mit den Firmen Huber SE, Berching (Flotation, MBR) und Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH, Höchstädt a.d. Donau (UF, UO, Desinfektion).

Die Vorbehandlungsstufe, bestehend aus der Flotation und dem Membranbioreaktor, wurde in einem Container installiert und im Freien auf dem Betriebsgelände der Brauerei aufgebaut. Die Steuerung und Regelung der Anlage erfolgt über eine Siemens Simatic S7. Alle betriebs- und steuerungsrelevanten Parameter wie Druck, Durchfluss, Füllstände, Sauerstoffgehalt und Temperatur werden über Sonden erfasst und an die Steuerungseinheit weitergeleitet. Die Aufzeichnungsdichte variiert zwischen 3 Sekunden und einer Minute. Die Daten können zur Auswertung in MS Excel ausgegeben werden. Die nachfolgende Abbildung 3.1 zeigt das Fließbild der Vorbehandlung.



Abbildung 3.1: Fließbild der Vorbehandlung

3.1.1 Druckentspannungsflotation

Die Druckentspannungsflotation der Firma Huber SE (HDF) wird über eine frequenzgeregelte Exzenterschneckenpumpe (Fa. Seepex) mit dem Abwasser aus dem Ablauf des UASB-Reaktors beschickt. Der HDF ist ein Rohrflockulator vorgeschaltet. Der Rohrflockulator besteht aus einer 26 m langen Mischstrecke zur turbulenten Vermischung von zudosierten Chemikalien. Die Chemikalien (z.B. Säure, Lauge, Fällungsmittel) werden über Membrandosierpumpen (Typ gamma/L GALa 1005, Fa. Endress+Hauser) in den Rohrflockulator dosiert. Dosierte Flockungshilfsmittel werden vor der Verwendung über ein Löse- und Dosiersystem (Polymore 2-0.08, Fa. Tomal AB) mit Wasser zu einer gebrauchsfertigen Lösung verdünnt und ebenfalls in den Rohrflockulator dosiert.



Abbildung 3.2: Rohrflockulator

In der Druckentspannungsflotation wird das Abwasser durch Flotation und Sedimentation mechanisch gereinigt. Das Abwasser gelangt aus dem Rohrflockulator in die Flotation und wird im Zulaufrohr mit Luftblasen vermischt. Zur Erzeugung der für die Flotation notwendigen Luftblasen wird ein Teilstrom des Klarwasserablaufs (15%) über eine mehrstufige Kreiselpumpe auf einen Druck von ca. 6 bar verdichtet und mit Luft gesättigt. Am Zulaufrohr erfolgt die Entspannung und Freisetzung der Luftblasen. Durch Parallelplattenabscheider wird die effektive Abscheideoberfläche der Anlage vergrößert. Das gereinigte Klarwasser gelangt über ein Wehr in den Vorlagebehälter der Denitrifikation. Der sich an der Wasseroberfläche ansammelnde Flotatschlamm wird über einen Bandräumer in einen Abzugsschacht transportiert. Der Abzug des Flotatschlammes aus dem Schacht erfolgt automatisch. Die Sedimente werden in Intervallen aus dem Sedimenttrichter abgezogen. Die Dauer und der Abstand der Abzugsintervalle wird über die Anlagensteuerung manuell eingestellt.



Abbildung 3.3: Aufbau der HDF [207]

3.1.2 Membranbioreaktor

Der Membranbioreaktor besteht aus drei Becken, dem vorgeschalteten Denitrifikationsbecken, dem Nitrifikationsbecken und einem separaten Membranbecken.

Denitrifikation

Aus dem Vorlagebehälter wird das Klarwasser der Flotation über eine niveaugesteuerte Exzenterschneckenpumpe in die Denitrifikation gefördert. Die Denitrifikation ist der Nitrifikation vorgeschaltet. Die Durchmischung des $4,5 \text{ m}^3$ großen Beckens erfolgt über einen Schrägblattrührer. Aufgrund einer geringen Denitrifikationsleistung erfolgte im August 2011 ein Austausch des Rührers durch ein leistungsfähigeres Modell (Turbo-Mixer GmbH, Typ: SG 6/412) mit zwei Schrägblattrührer.

Nitrifikation

Denitrifikation und Nitrifikation sind über einen Durchlass am Beckenboden miteinander verbunden, über den das Abwasser in die Nitrifikation gelangt. Das Volumen der Nitrifikation beträgt 5 m^3 . Die Belüftung und Durchmischung des Nitrifikationsbeckens erfolgt über einen Verdichter (Elmo Rietschle G-BH7) kontinuierlich über am Beckenboden flächendeckend installierte rohrförmige Membranbelüfter. Die Sauerstoffkonzentration wird über eine O₂-Sonde (Jumo dTrans) überwacht und regelt die Leistung der Belüftung. Der Ablauf der Nitrifikation fließt über einen Überlauf in das Membranbecken.

Membranbecken

Im 11 m^3 großen Membran
becken befindet sich die getauchte, rotierende Membrane
inheit (engl.: Vacuum Rotation Membrane - VRM). Die VRM besteht aus trapezförmigen

Plattenmembranen. Die aktive Fläche einer Membranplatte beträgt 0,75 m². Vier hintereinander angeordnete Platten sind zu einem Modul verbunden. Verbaut wurden 36 Module mit einer Membranfläche von insgesamt 108 m². Je sechs Module sind kreisförmig um eine Hohlwelle angeordnet. Über die gelochte Hohlwelle wird Spülluft in das Becken eingebracht. Die Membranmodule rotieren kontinuierlich um die Welle mit 1-2 Umdrehungen pro Minute (upm). Der Abzug des Permeats erfolgt mittels Unterdruck über eine permeatseitig aufgestellt Exzenterschneckenpumpe. Der Filtrationsbetrieb erfolgt in Intervallen. Einer Filtrationszeit von 4-6 Minuten folgt eine 1-2 minütige Pause. Zur Regulation des Füllstandes wird das Permeat über zwei Lastfälle abgezogen, welche über die Füllstandsmessung im Membranbecken gesteuert wurden. Das Permeat wird über eine Schlauchleitung in die nachfolgende Ultrafiltration gefördert.

Rezirkulation

Die Rezirkulation zwischen den Becken erfolgt über Exzenterschneckenpumpen. Das Rezirkulationsverhältnis von der Nitrifikation (N) in die Denitrifikation (D) beträgt 2:1, bezogen auf den Abwasserzufluss \dot{V}_{AW} . Das Rezirkulationsverhältnis aus dem Membranbecken in die Nitrifikation beträgt 3:1.

Überschussschlamm

Der Abzug des Überschussschlammes und somit die Einstellung des Schlammalters erfolgt in Intervallen aus dem Nitrifikationsbecken. Die Menge des abgezogenen Überschussschlammes kann über die Anlagensteuerung angepasst werden.



Abbildung 3.4: Foto des Membranbioreaktors

Spezifikationen der VRM Membranen

Die Membranen wurden durch die Firma Microdyn-Nadir hergestellt. Es handelt sich um asymmetrische, hydrophil gefertigte Kompositmembranen. Die wichtigsten Eigenschaften der Membranen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der Membran

Parameter	Einheit	Wert
Porenweite	[nm]	35
MWCO	[kDa]	150
pH-Bereich	[-]	0-14
Temperaturbereich	$[^{\circ}C]$	$<\!95$

Betriebsparameter des MBR

In Tabelle 3.2 sind die Betriebsparameter aufgelistet.

Tabelle 3.2: Einstellungen des MBR im Versuchsbetrieb

Parameter	Einheit	Wert
Abwasserzufluss	$[m^3/h]$	0,8-1,4
Filtrationsintervall	$[\min]$	4-6
Pausenintervall	$[\min]$	1-2
Unterdruck Membran	[mbar]	<300
Rezirkulation N \rightarrow D	$[m^3/h]$	$2 \cdot \dot{V}_{AW}$
Rezirkulation Membran becken \rightarrow N	$[m^3/h]$	$3 \cdot \dot{V}_{AW}$

Verbaute Inline Messapparaturen

In Tabelle 3.3 sind die in der Vorbehandlung verbauten inline Messapparaturen aufgelistet.

Tabelle 3.3: Inlinemessgeräte der Vorbehandlung

Gerät	Hersteller	Тур
pH-Sonde	Endress+Hauser	Messsonde PH Liquisys/Cleanfit
O_2 Nitrifikation	Jumo	dTRANS O2 01
Durchflussmessgeräte	Endress+Hauser	IDM Promag 10W
Druck Permeatpumpe	Vega	Vegabar 14

3.1.3 Ultrafiltrationsanlage

Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau der Ultrafiltration. Abbildung 3.6 zeigt ein Foto der Ultrafiltrationsanlage.



Abbildung 3.5: Fließbild der Ultrafiltrationsanlage



Abbildung 3.6: Foto der Ultrafiltrationsanlage

Das Permeat der VRM wird in einem Vorlagetank gesammelt. Durch den Vorlagetank werden Schwankungen im Zulauf zur UF-Anlage ausgeglichen, die durch Pausenzeiten und die unterschiedlichen Lastfälle der VRM entstehen. Die Hohlfasermembran wird

über eine Rohwasserpumpe (Lowara SVHA804) im Dead-End Modus beschickt. Das erhaltene Permeat der UF wird in einem 8001 Permeattank gesammelt. Der Tank dient zur Systemtrennung zwischen der Ultrafiltration und der Umkehrosmose sowie als Vorratsspeicher für das Rückspülwasser der UF-Anlage. Die Rückspülung erfolgt als kombinierte Luft-Wasser-Spülung automatisch alle 20-40 Minuten. Die Steuerung der Anlage erfolgt über eine Siemens Simatic S7. Druck (P), Durchfluss (F) und Trübung (Q_{Tr}) werden kontinuierlich erfasst und aufgezeichnet.

Verwendete Ultrafiltrationsmembranen

Verwendete wurden zwei unterschiedliche Ultrafiltrationsmembranen. Die Spezifikationen sind Tabelle 3.4 zu entnehmen. Aufgrund der energetischen Vorteile erfolgt ein Betrieb im Dead-End. Beide Membranen ähneln sich in ihrem Aufbau und der Materialauswahl und unterschieden sich in der Größe der aktiven Membranfläche. Die geringere Membranfläche der InnoWa Membran ermöglicht im zweiten Teil des Langzeitversuchs die Untersuchung des Einflusses eines höheren Permeatfluxes. Diese wäre mit der Hyflux Membran nur kurzfristig und nicht im Dauerbetrieb möglich.

Hersteller	Hyflux Ltd.	MAHLE InnoWa GmbH
Modultyp	Kristal K-600ETN0812	InnoWaFRESH!Building 2000
Membranmaterial	PES	PES
Maße Hohlfasern		
Außen	$1,35 \mathrm{~mm}$	k.A.
Innen	$0,70 \mathrm{mm}$	$0,70 \mathrm{mm}$
Wandstärke	$0,325 \mathrm{~mm}$	k.A.
MWCO*	120 kDa	$0,02\mu\mathrm{m}$
Membranfläche	$23\mathrm{m}^2$	$10\mathrm{m}^2$
Modulgröße		
Durchmesser	344 mm	210 mm
Länge	1190 mm	1300 mm
Flusstyp	Out-In	In-Out
Temperatur	5-40 °C	4-40 °C
pH-Bereich	2-10	k.A.
max. Feed-Druck	2,5 bar	4,0 bar

Tabelle 3.4: Spezifikationen der verwendeten UF Membranen [208, 209]

*Herstellerangabe des MWCO nicht einheitlich

Betriebsparameter der UF

Der Bereich des Anlagenbetriebes ist in Tabelle 3.5 aufgelistet.

Parameter	Einheit	Wert
Filtratfluss	[l/h]	700-1200
Betriebsdruck	[l/h]	$<\!\!2,\!\!5$
Rückspülintervall	$[\min]$	20-40
Dauer Rückspülung	$[\mathbf{S}]$	30-60

Tabelle 3.5: Einstellungen der UF im Versuchsbetrieb

Verbaute Inline Messapparaturen der UF

Gerät	Hersteller	Тур
Temperaturmessung	Gemü	Typ 3220
Trübungsmessung	Endress+Hauser	Liquisys M
Biofilmsensor	Lagotec GmbH	Deposens 2.00
Durchfluss Biofilmsensor	Mecon GmbH	FVA Trogflux 7ME5801
Druckmessung	Endress+Hauser	Ceraphant T PTP35
Durchflussmessung	Endress+Hauser	Promag P10

Tabelle 3.6: Inlinemessgeräte der Ultrafiltration

3.1.4 Umkehrosmoseanlage

Das Fließbild der Versuchsanlage ist in Abbildung 3.7 zu sehen. Die Anlage besteht aus zwei Modulen, welche sowohl parallel als auch in Reihe geschaltet werden können. Die Module können mit 4-Zoll Nanofiltrations- oder Umkehrosmosemembranen bestückt werden.

Die Anlage wird mit dem Permeat der UF betrieben. Im Zulauf werden wahlweise Antiscalant und Säure dosiert. Zur Untersuchung eines elektrochemischen Verfahrens zur Verhinderung von Scaling wurde in der Konzentratrückführung von Modul 2 ein Reaktor des Typs AVRO der Fa. Grünbeck eingebaut. Dieser kann zur elektrochemischen Fällung von Calcium und Magnesiumionen eingesetzt werden und enthält zwei Elektroden, welche an eine Gleichspannungsquelle angeschlossen werden. Durch das Anlegen der Spannung erfolgt eine elektrolytische Spaltung des Wassers. Der gebildete Sauerstoff geht in Lösung und wird an der Kathode in Hydroxidionen umgewandelt. Diese reagieren mit Hydrogencarbonat und Calciumionen zu Calciumcarbonat, welche als Impfkristalle zu einer Enthärtung des Wassers führen.



Abbildung 3.7: Fließbild der Umkehrosmoseanlage



Abbildung 3.8: Foto der Umkehrosmoseanlage

Des Weiteren besteht die Möglichkeit des Einbaus eines Aktivkohlefilters (Rebecca Filter, Typ EP-10) im Zulauf der Membranen, um organische Verbindungen zu entfernen. Um eine Mindestüberströmung der Membranen sicherzustellen, wird ein Teilstrom des Konzentrats rezirkuliert. Das erhaltene Permeat wird mit Chlordioxid desinfiziert. Die Dosage des Desinfektionsmittels erfolgt mit einer Chlordioxiderzeugungsanlage GENO-Baktox der Firma Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH. Die Dosiermenge des Desinfektionsmittel ist proportional zur erzeugten Permeatmenge. An den im Fließbild abgebildeten Punkten werden Druck (P), Durchfluss (F), elektrische Leitfähigkeit (LF) und pH-Wert (pH) kontinuierlich erfasst.

Verwendete NF- und UO Membranen

Die Spezifikationen der verwendeten Membranen sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Da Geometrie und Material der verbauten 4-Zoll Membranen zu im industriellen Maßstab eingesetzten Modulen gleich sind, ist eine Skalierbarkeit gegeben. Gebräuchlich sind heute Membranen auf Polyamidbasis (Toray SUL-H10, CSM RE4040-CE) aufgrund ihrer Vorteile gegenüber Celluloseacetatmembranen. Für den Einsatz einer CA-Membran (GE CD4040F) spricht eine höhere Toleranz gegenüber Fouling. Anhand der getesteten NF-Membranen (CSM NE4040-70, CSM NE4040-90) wird untersucht, ob ein geringerer Rückhalt für das Einhalten der Grenzwerte der Trinkwasserverordnung ausreicht und ob die Membranen durch die geringere Aufkonzentrierung der Salze zu einer geringeren Verblockung tendieren.

Hersteller Membrantyp	Toray SUL-H10	CSM RE4040-CE	GE CD4040F	CSM NE4040-70	CSM NE4040-90
Klasse	UO	UO	UO	\mathbf{NF}	NF
Material	PA	PA	\mathbf{CA}	PA	PA
NaCl Rückhalt [%]	99,3	99,5	98,5	40-70	85-95
Max. Temperatur [°C]	40	45	30	45	45
pH-Bereich	2-11	2-11	3-8	2-11	2-11
Max. Feedfluss [l/h]	3000	4090	k.A.	4090	4090
Min. Konzentratfluss [l/h]	600	910	k.A.	910	910
Max. Betriebsdruck [bar]	42	42	31	42	42
Max. Flux $[l/(m^2 h)]$	21	24	30	24	24
Min. Konzentrat/Permeat	6	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Effektive Fläche $[m^2]$	7,0	$7,\!9$	8,4	$7,\!9$	7,9

Tabelle 3.7: Spezifikationen der verwendeten Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen [210–212]; k.A.: keine Angabe

Betriebsparameter der NF/UO

Der mögliche Betriebsbereich der Umkehrosmoseanlage wird durch die Spezifikationen der Membranmodule bestimmt. Durch die Membranhersteller werden Richtwerte für den transmembranen Flux, die Ausbeute, den Konzentratfluss sowie das Verhältnis von Konzentrat- zu Permeatfluss gegeben. Am Beispiel der Toray SUL-H10 Membran und den in Tabelle 3.7 gelisteten Richtwerten berechnet sich der in Abbildung 3.9 blau dargestellte Betriebsbereich. Der einstellbare Feedfluss wird limitiert durch den minimalen Konzentratfluss von 600 l/h, eine maximale Ausbeute von 14% und den maximalen transmembranen Flux von $21 l/(m^2 h)$.



Abbildung 3.9: Betriebsbereich der Umkehrosmosemembranen (blau) als Funktion des Konzentratflusses, der Ausbeute und des transmembranen Fluxes

Durch die Konzentratrückführung in der Versuchsanlage ist es möglich, die geforderten hohen Volumenströme an der Membran mit einem geringeren Frischwasserzufluss zu erreichen. Die Einstellungen der Anlage sind in Tabelle 3.8 aufgelistet.

Tabelle 3.8: Einstellungen der NF/UO im Versuchsbetrieb

Parameter	Einheit	Wert
Permeatfluss	[l/h]	40-170
Konzentratfluss	[l/h]	80-170
Konzentratrückführung	[l/h]	800-1100
Feeddruck	[bar]	3-12
Ausbeute pro Modul	[%]	30-70

Verbaute Inline Messapparaturen der UO

Tabelle 3.9: Inlinemessgeräte der Umkehrosmoseanlage

Gerät	Hersteller	Тур
Elektr. Leitfähigkeit	Jumo	AQUIS 500 CR Typ 202565
Druckmessung	Endress+Hauser	Ceraphant T PTP31
Durchflussmessung	Bürkert	$\mathrm{Typ}\mathrm{S030}\mathrm{Inline}\mathrm{Fitting}+$
		8035 Transmitter
pH-Messung	Jumo	AQUIS 500 pH Typ 202560

3.2 Frischwasserbedarf und Abwasseranfall der Brauerei

3.2.1 Erfassung des Frischwasserbedarfs

Zu Beginn der Untersuchungen wurde der Frischwasserbedarf der an den Versuchen beteiligten Großbrauerei erfasst. Es wurden alle relevanten Verbräuche in einer repräsentativen Arbeitswoche aufgezeichnet. Zur Erfassung der relevanten Ströme wurden folgende Messmethoden angewandt:

- Automatische und manuelle Datenaufnahme der fest installierten induktiven Messaufnehmer (IDM).
- Messungen mittels Ultraschalldurchflussmessgerät bei nicht per IDM erfassten Rohrleitungen.
- Berechnung von nicht direkt messbaren Verbräuchen anhand von Sudplänen und CIP-Protokollen.

Die mittels IDM erfassbaren Frischwasser- und Chemikalienverbräuche wurden im Zeitraum vom 16.08.2010 bis zum 23.08.2010 täglich aufgenommen. An relevanten Messpunkten, die nicht per IDM erfasst werden konnten, wurden Ultraschallmessungen durchgeführt. Verwendet wurde ein mobiles Ultraschalldurchflussmessgerät PT 878 der Firma GE Panametrics. Zur Sicherstellung der Richtigkeit der Messungen wurden im Vorfeld Probemessungen an Leitungen durchgeführt, die mittels IDM erfasst werden. Die Abweichungen zwischen den Messungen mittels Ultraschallmessgerät und IDM waren kleiner 2%. Für eine ausreichende Genauigkeit wurde jede Messung über einen Zeitraum von 24 h durchgeführt. Die Aufnahme von insgesamt 15 Messstellen erfolgte von Oktober bis Dezember 2010 an Produktionstagen, in denen vergleichbare Bedingungen zur Untersuchungswoche im August vorlagen.

3.2.2 Abwasseranfall und Abwasserzusammensetzung

Die Erfassung des Abwasseranfalls und der Zusammensetzung erfolgt in mehreren Stufen.

Zur Auslegung der Brauchwassergewinnung wurden Voranalysen des Abwassers durchgeführt. Für die Vorreinigung mit anschließender Membranbiologie waren vorrangig die Abwasserparameter CSB, BSB₅, Stickstoffgehalte und die Menge an suspendierten Feststoffen von Bedeutung. Es wurden mengenproportionale 24h-Mischproben aus dem Ablauf des UASB-Reaktors der Brauerei über eine Woche entnommen. Zur Untersuchungen des Abwasseranfall einzelner Produktionsabteilungen analog zur Messung des Frischwasserbedarfs wurden Messungen mit dem Ultraschallmessgerät PT 878 durchgeführt, da die Abwassermengen der einzelnen Abteilungen nicht mittels IDM erfasst werden. Die Messungen wurden für jeweils 24 h durchgeführt.

Die Langzeiterfassung des Abwasseranfalls zur Berechnung der Wirtschaftlichkeit erfolgte über die im Ablauf des UASB-Reaktors seitens der Brauerei installierten Sonden. Abwasserdurchfluss und Temperatur wurden alle 3,6 Minuten (400 Messungen pro Tag) erfasst und aufgezeichnet.

3.3 Durchgeführte Versuche und verwendete Chemikalien

Im Versuchsverlauf wurden verschiedene Chemikalien an den Anlagen eingesetzt. Im nachfolgenden Abschnitt werden die durchgeführten Versuche beschrieben und die dabei verwendeten Chemikalien aufgelistet.

3.3.1 Fällungs- und Flockungsversuche

Im Labormaßstab und in der Versuchsanlage wurden Versuche mit verschiedenen Fällungsund Flockungshilfsmittel durchgeführt.

Versuche im Labormaßstab

Für eine Vorauswahl wurden sowohl anionische als auch kationische FHM verwendet (Tabelle 3.10). Die Versuche im Labormaßstab wurden als Jar-Test durchgeführt. Die im Test verwendeten Flockungshilfsmittel wurden vor dem Versuch gemäß den Herstellerempfehlungen zu einer Gebrauchslösung verdünnt [213]. Zur Herstellung der Lösung wurden 200 ml VE-Wasser mit 0,4 ml Polymer (0,2 % Lösung) versetzt und für 20 min bei 150 upm gelöst. Für den Jar-Test wurden die FHM in zwei Konzentrationen (10 μ l/l und 20 μ l/l) mit 200 ml Rohabwasser aus dem Ablauf des UASB-Reaktors vermischt. Als Kriterien für die Klärwirkung wurde die Absetzwirkung der entstehenden Flocken beurteilt und die CSB Konzentration des Überstandes bestimmt.

Das Versuchsprogramm umfasst folgende Schritte:

Schnellrührphase:	$30\mathrm{s},150\mathrm{upm}$
Langsamrührphase:	$10 \min, 30 \operatorname{upm}$
Sedimentation:	$10 \min$

In einem zweiten Schritten wurde eine Kombination aus Fällung und Flockung untersucht. Das Prozedere der Einmischung erfolgte wie oben beschrieben zunächst mit dem Fällmittel. Nachfolgend wurde das FHM dosiert.

Tabelle 3.10: Verwendete Flockungshilfsmittel, Hersteller: Ashland Water Technologies [213]

Produkt	Ionenaktivität	Wirksamer pH-Bereich	
A 3015 L	Schwach anionisch	3-8	
A 3040 L	Mittelstark anionisch	6-13	
K 110 L	Schwach kationisch	1-10	
K 166 L	Sehr stark kationisch	1-10	
K 233 L	Stark kationisch	1-10	
K 255 L	Sehr stark kationisch	1-10	

Hersteller	Produkt	Zusammensetzung	pH-Wert
Akzo Nobel	Eisen(III)-chlorid	40,0% FeCl ₃ 13,8% Fe ³⁺	<1
Akzo Nobel	Aluminiumchlorid	$\begin{array}{c} 30,0 \ \% \ \ \mathrm{AlCl}_3 \\ 6,0 \ \% \ \ \mathrm{Al}^{3+} \end{array}$	<1
Feralco	FDPAC 18 Polyaluminium- chloridhydroxid	$\begin{array}{c} 17.0\pm0.5~\%~{\rm Al_2O_3}\\ 9.0\pm0.3~\%~{\rm Al^{3+}}\\ 20.0-22.5~\%~{\rm Cl^{-}} \end{array}$	0,5-1,5
Pro-Entec	Entec 111/S Polyaluminium- chloridhydroxid	$\begin{array}{c} 17,0 \ \% \ \mathrm{Al_2O_3} \\ 9,0 \pm 0,2 \ \% \ \mathrm{Al^{3+}} \\ 21,5 \ \% \ \mathrm{Cl^{-}} \end{array}$	1

Tabelle 3.11: Verwendete Fällungsmittel

Versuche an der Flotation

Zur Übertragung der Ergebnisse der Laborversuche auf den Pilotmaßstab wurden die im Laborversuch erfolgreich getesteten Fällungs- und Flockungshilfsmittel in der Versuchsanlage eingesetzt. Die Chemikalien wurden über die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Dosierpumpen in den Rohrflockulator dosiert.

3.3.2 Einsatz von Antiscalants

Zur Verhinderung von Scaling an den NF/UO Membranen wurden Antiscalant-Mittel der Firma Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH und der Firma Toray Membrane Europe verwendet. Die Eigenschaften sind in Tabelle 3.12 aufgeführt.

Hersteller Produkt	Grünbeck MT3000	Grünbeck MT4000	Ropur RPI-7000
Zusammensetzung	Organophosphate Polymere	Organophosphate	Polymer (Polyacrylsäure)
Verwendungszweck	$CaSO_4, CaCO_3, BaSO_4, SrSO_4$	Ba- und Sr-Salze	Phophate, Silikate
Dosierung $[mg/l]$	1-10	1-8	1-10

Tabelle 3.12: Eigenschaften der eingesetzten Antiscalants [214–216]

3.3.3 Chemische Reinigungen

Die Membrananlagen wurden sowohl alkalisch zur Entfernung organischer Beläge (Fouling) als auch sauer zur Entfernung der anorganischen Beläge (Scaling) gereinigt.

Chemische Reinigung der VRM

Zwischen den Langzeitversuchen wurden insgesamt drei chemische Reinigungen der VRM Membran durchgeführt. Für die Reinigung wurde der Belebtschlamm aus dem Membranbecken abgepumpt und in externen Tanks zwischengelagert. Befüllt wurde das Membranbecken mit Trinkwasser. Die ersten beiden chemischen Reinigungen erfolgten nur alkalisch mit Natriumhypochlorit (650 mg/l) und Natronlauge zur Anhebung auf pH 10-11 über 10-15 Stunden. Bei der dritten chemischen Reinigung wurde eine zusätzliche saure Reinigung mit Zitronensäure (0,5%) bei pH 4 über 6 Stunden durchgeführt. Da das Membranbecken nicht beheizt werden konnte, wurden die chemischen Reinigungen bei 15-25 °C durchgeführt.

Chemische Reinigung der Ultrafiltration

Die Ultrafiltration wurde alkalisch und sauer gereinigt. Für die alkalische Reinigung wurde Natriumhypochlorit (1000 mg/l) in Kombination mit Natronlauge (pH 11) bei 40 °C im Rohwassertank der UF angesetzt. Die Membran wurde für 60 min gereinigt. Die saure Reinigung erfolgte mit Zitronensäure (2%) bei 40 °C über 60 min.

Chemische Reinigung der Umkehrosmose

Aufgrund der geringen Beständigkeit von PA Membranen gegenüber freiem Chlor [106] wurde für die alkalische Reinigung 1000 mg/l eines Mittels auf Trinatriumphosphatbasis (Typ 411, Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH) verwendet. Die saure Reinigung wurde mit Zitronensäure (2000 mg/l) durchgeführt. Die Membranen wurden für jeweils 60 min bei 40 °C gereinigt.

3.4 Analysemethoden

Wasser und Belebtschlammanalysen

Die nachfolgenden Analysemethoden wurden im Rahmen der Beprobung der Pilotanlage durchgeführt. Die Parameter zur Charakterisierung des Abwassers und der Schlämme wurden vor Ort sowie am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft der TUM bestimmt. Die Wasseranalysen des Zulaufs, Permeats und Konzentrats der Umkehrosmoseanlage wurden am Bayerischen Landesamt für Wald- und Forstwirtschaft untersucht.

Parameter	Methode, Messgerät		
AFS	DIN 38409, DEV H2		
Absetzbare Stoffe	DIN 38409, DEV H9/10		
Ammonium (NH_4-N)	Lange Küvettentest LCK 302, 303, 304		
BSB_5	DIN EN 1899-1, DEV H51		
CSB	Lange Küvettentest LCK 014, 314, 414, 514		
Elektr. Leitfähigkeit	DIN EN 27888		
Glührückstand	EN 12879, DEV S3a		
Nitrat (NO ₃ -N)	Lange Küvettentest LCK 339, 340		
Nitrit (NO ₂ -N)	Lange Küvettentest LCK 341, 342		
pH	DIN EN ISO 10523, DEV C5		
Phosphat (PO_4-P)	Lange Küvettentest LCK 348, 350		
Schlammvolumenindex	DIN EN 14702-1, DEV S10		
Temperatur	Hach HQ 11d		
TIC	DIN EN 1484, DEV H3		
TN_{b}	DIN EN 12260		
TOC	DIN EN 1484, DEV H3		
Trockenrückstand	Sartorius MA35		
Trockensubstanz	DIN EN 38414-2, DEV S2		
Al, Ca, K, Fe, Mg, Mn, Na, P, S	DIN EN ISO 11885		
$Cl, SO_4, NO_3, NH_4, HPO_4$	DIN EN ISO 10304-1, DEV D19 DIN EN ISO 10304-2, DEV D20		
Ionen in µg/l (Al, Sb, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cr, Fe, K, Co, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, Tl, U, V, Zn)	DIN EN ISO 17294-2		

Tabelle 3.13: Analysemethoden

Keimgehalt und Kontrolle der Desinfektion

An den Übergabepunkten zwischen den Membrananlagen wurden Wasserproben zur Untersuchung der mikrobiologischen Belastung entnommen. Aus den Wasserproben wurde die Anzahl der koloniebildenden Einheiten (KBE) pro ml bei 22 °C und 36 °C bestimmt [217]. Das Vorhandensein koliformer Keime wurde mit dem Test Readycult 100 von Merck überprüft. Die Chlordioxidkonzentration im Permeat der Umkehrosmoseanlage wurde kolorimetrisch mit dem Chlordioxidtest Nr. 118754 von Merck überwacht.

Mikroskopische Untersuchungen

Für die Beurteilung der Ablagerungen auf den verwendeten Membranen wurden Membranproben unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurde die chemische Zusammensetzungen der Ablagerungen ermittelt. Die Untersuchungen wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der TU München durchgeführt. Die Membranproben wurden nach Entnahme aus den Anlagen bei Raumtemperatur im Exsikkator getrocknet. Zur Vorbereitungen der Messungen wurden die Proben mit einer ca. 5 nm dicken Goldschicht bedampft (BAL-TEC SCD 005 Sputter Coater), um die benötigte Leitfähigkeit der Proben herzustellen. Unter dem REM/EDX (JSM-5900 LV Scanning Electron Microscope) wurden die Proben bei einer Elektronenenergie von 15 keV untersucht. Die Ergebnisse der EDX Analyse wurden mit den Energielinien der einzelnen Elemente verglichen (Tab. 3.14).

Element		$\mathbf{K} \alpha 1$	Κ α2	Κ α3
С	Kohlenstoff	0,28		
Ο	Sauerstoff	$0,\!53$		
Na	Natrium	$1,\!04$		1,07
Mg	Magnesium	$1,\!25$		$1,\!30$
Al	Aluminium	$1,\!49$		$1,\!56$
Si	Silicium	1,74	1,74	$1,\!83$
Р	Phosphor	2,01	2,01	2,14
\mathbf{S}	Schwefel	2,31	$2,\!31$	2,46
Cl	Chlor	$2,\!62$	$2,\!62$	$2,\!82$
Κ	Kalium	$3,\!31$	$3,\!31$	$3,\!59$
Ca	Calcium	$3,\!69$	$3,\!69$	4,01
Fe	Eisen	$6,\!40$	$6,\!39$	7,06

Tabelle 3.14: Zuordnung der Röntgenquanten zu den einzelnen Elementen [218]

3.5 Pilotversuche

Die Inbetriebnahme der Pilotanlage erfolgte am 27.07.2010. In Abbildung 3.10 sind die Zeiträume der Versuche an den einzelnen Anlagenkomponenten dargestellt. Im ersten Schritt wurden Flotation und MBR in Betrieb genommen. Die Druckentspannungsflotation wurde über den gesamten Versuchszeitraum über insgesamt 810 Versuchstage (VT) betrieben. Der Betrieb erfolgte zu Beginn mit Dosierung von FHM als Ergebnis der Laborversuche. Nach der ersten chemischen Reinigung der VRM an VT 148 wurde die HDF ohne die Dosierung von Fällungs- und Flockungshilfsmitteln weiter betrieben, um die rein mechanische Reinigungsleitung der HDF zu testen. Zum Ende des Versuchszeitraums wurde ab VT 743 Fällungsmittel in den Rohrflockulator dosiert, um gezielt Phosphor aus dem Abwasser zu entfernen. Am MBR wurden insgesamt vier Langzeitversuche durchgeführt. Nach jedem Versuch wurde die Membran chemisch gereinigt. Die Ultrafiltration wurde am 01.12.2010 in Betrieb genommen, nachdem mit der Vorreinigung ein stabiler Betrieb erreicht wurde. In der UF wurden zwei unterschiedliche Membrantypen getestet. Die Inbetriebnahme der Umkehrosmose erfolgte im Mai 2011. Die Versuche 1-6 dienten der Evaluation des Betriebs mit verschiedenen Membranen. Mit den Versuchen V7 bis V10 wurde der Langzeitbetrieb untersucht.



Abbildung 3.10: Übersicht zu den Versuchszeiträumen der Anlagenkomponenten
3.6 Wirtschaftlichkeitsberechnung

3.6.1 Kosten der Brauchwassergewinnung

Für die Berechnung der spezifischen Kosten einer Brauchwassergewinnung p_{BW} wird die Summe der einzelnen Kostenfaktoren C_i für die Herstellung des Brauchwassers in Bezug gesetzt zur jährlich behandelten Abwassermenge $\dot{V}_{AW,An}$ aus dem Ablauf des Anaerobreaktors.

$$p_{BW} = \frac{C_{IN} + C_M + C_W + C_{BM} + C_E + C_{AW} + C_{SE} + C_P}{\dot{V}_{AW,An}} \qquad [\pounds/m^3] \qquad (3.1)$$

Investitionskosten C_{IN}

Die Investitionskosten IK_i enthalten alle Anlagenkosten für die Gewinnung des Brauchwassers. Die Kosten werden in der Regel nicht aus bestehendem Firmenkapital finanziert. Um einer zusätzlichen Belastung durch Zinsen bei Aufnahme eines Kredites Rechnung zu tragen, werden diese unter Verwendung des Annuitätenfaktor AF in jährliche Kosten C_{IN} umgerechnet. Der Annuitätenfaktor ist eine finanzmathematische Größe. Er teilt die Investitionskosten unter Berücksichtigung von Zins und Zinseszins auf eine Anzahl von n Perioden auf.

$$AF = \frac{z \cdot (1+z)^n}{(1+z)^n - 1} \quad [-] \tag{3.2}$$

$$C_{IN} = \sum \left(AF_i \cdot IK_i \right) \quad [\mathbf{\epsilon}/\mathbf{a}] \tag{3.3}$$

Membranersatzkosten C_M

Die Kosten für die Membranen C_M werden analog zu den Investitionskosten mit einer kürzeren Nutzungsdauer berechnet und daher separat aufgeführt.

$$C_M = AF_{Mi} \cdot \sum IK_{Mi} \quad [\mathbf{\epsilon}/\mathbf{a}] \tag{3.4}$$

Wartungskosten C_W

Die jährlichen Aufwendungen C_W für Wartung, Reparatur und Instandhaltung werden auf die Investitionskosten inkl. der Membrankosten bezogen. Als Ansatz werden 2% der Gesamtinvestitionskosten IK für die jährlichen Aufwendungen angesetzt.

Betriebsmittelkosten C_{BM}

Unter Betriebsmittel fallen die in Abschnitt 3.3 gelisteten und im Betrieb und für die Reinigung dosierten Chemikalien und Hilfsstoffe.

Energiekosten C_E

Der Energiebedarf wird ausschließlich aus elektrischem Strom gedeckt. Die Berechnung des Energiebedarfs erfolgt vereinfacht anhand der durchschnittlichen hydraulischen Belastung und der Betriebszeit der Anlagen. Für die Berechnung der Leistung und des Energiebedarfs der Pumpen wird ein Wirkungsgrad von 80 % für Pumpe und Motor sowie 97 % für den Frequenzumformer berücksichtigt. Die Förderhöhe setzt sich aus der Druckerhöhung an der Pumpe und der zu überbrückenden Höhendifferenz zusammen. Die Energiekosten für die Belebungsbecken werden anhand des ATV-A 131 [81] unter Berücksichtigung der für Membranbioreaktoren geltenden Randbedingungen berechnet.

Abwasserkosten C_{AW}

Die Abwasserkosten C_{AW} sind definiert durch die Summe aller Abwässer der einzelnen Module der Brauchwassergewinnung multipliziert mit dem Abwasserpreis p_{AW} .

$$C_{AW} = V_{AW,i} \cdot p_{AW} \quad [\mathfrak{E}/\mathbf{a}] \tag{3.5}$$

Schlammentsorgungskosten C_{SE}

Die Kosten für die Entsorgung der Schlämme aus der Flotation und dem MBR werden durch die Trockenmasse der Schlämme m_{SEi} und den Preis p_{SE} pro Tonne TS bestimmt.

$$C_{SE} = \sum m_{SEi} \cdot p_{SE} \quad [\epsilon/a] \tag{3.6}$$

Personalkosten C_P

Für die Berechnung der Personalkosten werden die Gesamt-Bruttoarbeitskosten (Stand 2016) pro Mitarbeiter in getränkeherstellenden Betrieben mit 250-499 Mitarbeitern als Basis verwendet [219] und die Lohnsteigerung bis 2018 berücksichtigt [220]. Die Gesamtbruttoarbeitskosten liegen damit pro Mitarbeiter bei ca. $67400 \notin/a$.

3.6.2 Kostenvergleich Brauchwassergewinnung und Abwasserentsorgung

Für die Berechnung der Wirtschaftlichkeit w_{BW} werden die Kosten verglichen mit den spezifischen Kosten des Abwassers und Frischwassers p_{AW+FW} , welches durch eine Brauch-

wassergewinnung ersetzt werden kann. Die Menge des ersetzbaren Frischwassers errechnet sich aus der Gesamtausbeute Φ_G der Brauchwassergewinnung.

$$p_{AW+FW} = p_{FW} \cdot \Phi_G + p_{AW} \qquad \left[\mathbf{\epsilon}/\mathbf{m}^3 \right] \tag{3.7}$$

$$w_{BW} = p_{BW} - p_{AW+FW} \qquad \left[\epsilon/m^3 \right] \tag{3.8}$$

$$\Phi_G = \Phi_{Flo} \cdot \Phi_{MBR} \cdot \Phi_{UF} \cdot \Phi_{UO} \qquad [-] \qquad (3.9)$$

3.6.3 Monte Carlo Methode

Die Monte-Carlo Methode basiert auf einer wahrscheinlichkeitsbasierten Verteilung. Für jede Berechnung wird den Eingangsvariablen x_i eine Zufallszahl $p \in [0,1]$ aus der Verteilungsfunktion zugeordnet und anhand einer der unten stehenden Verteilungsfunktionen in MS-Excel berechnet. Durch *N*-fache Wiederholung der Berechnung bildet sich eine Verteilungsfunktion aus.

Gleichverteilung

Die Gleichverteilung bildet Werte innerhalb des Intervalls a als Minimalwert und b als Maximalwert ab.

$$x(p) = a + p \cdot (b - a)$$
(3.10)

Beta Verteilung

Für die Beta-Verteilung exisitiert in Excel eine Funktion BETA.INV, welche für die Berechnung genutzt wurde. Über die Parameter α und β werden Form und Schiefe der Funktion definiert. *a* und *b* stellen den Minimal- und Maximalwert dar, den *x* annehmen kann.

$$x(p) = \text{BETA.INV}(p; \alpha; \beta; a; b)$$
(3.11)

Weibull Verteilung

In der Weibullverteilung werden der Skalenparameter λ und der Formparameter k definiert und die Funktion wie nachfolgend berechnet.

$$x(p) = \text{WEIBULL.VERT}(p; \lambda; k)$$
(3.12)

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Eine spätere Auslegung einer Brauchwassergewinnung im industriellen Maßstab kann nur erfolgen, wenn Kenntnis über den Frischwasserbedarf und Abwasseranfall innerhalb der Brauerei besteht. Zur Charakterisierung des Abwassers wurden der Aufbau der Brauerei untersucht und die Hauptfrischwasserverbraucher und Abwasserproduzenten identifiziert. Nachfolgend werden die Ergebnisse aus dem Betrieb der Pilotanlage dargestellt. Die Beurteilung erfolgt anhand der gemessenen Reinigungsleistung und der Stabilität der einzelnen Anlagenmodule (Flotation, MBR, UF, UO).

4.1 Frischwasserbedarf und Abwasseranfall der Brauerei

Für die Einbindung eines Brauchwasserkreislaufes in einen Betrieb ist es erforderlich, den Frischwasserbedarf und den Abwasseranfall genauer zu untersuchen. Im Hinblick auf eine Nutzung des Brauchwassers müssen folgende Fragen beantwortet werden:

- Wie groß ist der Frischwasserbedarf des Betriebes? Ziel der Ermittlung des Frischwasserbedarfs ist eine Abschätzung des Einsparpotentials. Ein Wasserbedarf oberhalb der durchschnittlichen Menge ließe neben einer Brauchwasserrückgewinnung zusätzliches Potential in der Frischwassernutzung erwarten.
- 2. Gibt es zeitliche Unterschiede in Frischwasserbedarf und Abwasseranfall? Relevant für eine möglichst vollständige Aufbereitung des Abwassers zu Frischwasser ist eine zeitliche Deckung von Frischwasserbedarf- und Abwasseranfall.
- 3. An welchen Punkten kann Frischwasser durch Brauchwasser ersetzt werden? In Abhängigkeit von den in der Brauerei erzeugten Wasserqualitäten und Verbrauchern und unter Bezug des zeitlichen Verlaufs soll abgeschätzt werden, mit welcher Kapazität eine mögliche Brauchwassergewinnung ausgelegt werden könnte.
- 4. Wie hoch ist hydraulische Abwasserbelastung? Relevant f
 ür eine Auslegung der Brauchwassergewinnung im industriellen Maßstab und die Identifikation von Belastungsspitzen ist die Kenntnis der hydraulischen Belastung sowohl im Wochen- als auch im Jahresverlauf.

4.1.1 Aufbau der betrachteten Brauerei

Die untersuchte Brauerei hat sich auf die Produktion von Weißbier spezialisiert. Abbildung 4.1 gibt einen Überblick über den Aufbau und den Produktionsablauf der Brauerei. Anhand des Aufbaus werden die erfassten Frisch- und Abwassermengen zugeordnet. Im Sudhaus findet die Würzeproduktion statt. Der Betrieb arbeitet mit zwei parallel laufenden Sudhäusern. Der Ablauf der Würzeproduktion gliedert sich in Maischen, Läutern und Würzekochen. Nach dem Kochen der Würze wird der Trub durch Separieren entfernt. Die betrachtete Brauerei arbeitet mit fünf parallelen Gärkellern. In Anschluss an die Gärung wird das entstandene Jungbier in den Filterkeller gepumpt. Im Filterkeller werden Trübstoffe durch Filtration und Separation abgetrennt. Der Betrieb verfügt über zwei Filterstraßen. Abschließend wird das Bier in zwei parallel laufenden Füllereien in Glasflaschen und KEG-Fässern abgefüllt. Einweggebinde werden nicht verwendet.



Abbildung 4.1: Produktionsabteilungen der untersuchten Brauerei

4.1.2 Frischwasserbedarf der Brauerei

Die Frischwasserversorgung der Brauerei wird durch zwei eigene Tiefbrunnen gedeckt. Lediglich die Sanitäranlagen und Büroräume der Brauerei werden mit Stadtwasser versorgt. Das aus den Brunnen gewonnene Wasser hat eine Gesamthärte von 7,1 °dH. Das Brunnenwasser wird intern weiter aufbereitet und in Abhängigkeit von Qualität und Temperatur in sechs Kategorien eingeteilt.

Abbildung 4.2 zeigt die Aufbereitungsschritte des Brunnenwasser. Das aus den Brunnen geförderte Wasser wird über Mehrschichtfilter (MSF) zu KW12-Wasser aufbereitet. Ein Teil des Kaltwassers KW12 wird über Ionenaustauscher zu BWK12 aufbereitet.

Wasser	Beschreibung
KW12	Betriebswasser kalt $12^{\rm o}{\rm C}$
KW12E	Betriebswasser kalt, 12 °C, enthärtet
BWK12	Brauwasser kalt $12^{\circ}\mathrm{C}$
BWK12E	Brauwasser kalt, 12 °C, entgast
BWW85	Brauwasser warm $85^{\circ}\mathrm{C}$
BWW90	Brauwasser warm $90^{\circ}\mathrm{C}$

Tabelle 4.1: Wasserarten der Brauerei

Die im Brauprozess benötigte Wärme wird als Dampf im Kesselhaus erzeugt. Der Wärmebedarf der Brauerei wird über zwei Kessel gedeckt, die mit Biogas aus der hauseigenen Anaerobie sowie Erdgas und Erdöl beheizbar sind. Zur Dampferzeugung wird Kesselspeisewasser benötigt. Die Gewinnung des Kesselspeisewassers erfolgt aus BWK12 mithilfe einer Umkehrosmoseanlage. Das aufbereitete Wasser wird in einen Speisewasserbehälter gefördert. Im Speisewasserbehälter erfolgt eine Entgasung sowie eine Einstellung des pH-Wertes und der Härte. Aus dem Speisewasserbehälter wird das Speisewasser für die Dampfkessel bereit gestellt.



Abbildung 4.2: Struktur der Frischwasserversorgung

In Tabelle 4.2 ist der Wasserverbrauch der einzelnen Abteilung innerhalb der Untersuchungswoche detailliert erfasst. Den größten Wasserverbrauch haben die Sudhäuser mit 33 %, gefolgt von den Füllereien mit 31 %. In der Untersuchungswoche wurden 34 944 hl_{VB} produziert. Aus dem Verbrauch von 14 986 m³ errechnet sich ein spezifischer Frischwasserbedarf von $0,429 \text{ m}^3/\text{hl}_{VB}$. Dieser liegt für eine Brauerei mit einer Produktion von mehr als 1 000 000 hl_{VB}/a leicht über dem durchschnittlichen Verbrauch von $0,37 \text{ m}^3/\text{hl}_{VB}$ [10]. Aufgrund der Brauereigröße und der Verteilung auf zwei Sudhäuser und zwei Füllereien ergeben sich weitere Leitungswege und somit ein erhöhter Wasserverbrauch. Durch den Verzicht auf Einweggebinde wird der Wasserverbrauch aufgrund der Reinigung der Flaschen zusätzlich erhöht.

Abteilung	KW12	BWK12	Spezifisch	Anteil
	$[m^3]$	$[m^3]$	$[\mathrm{m^3/hl_{VB}}]$	[%]
Gärkeller	817	55	0,025	6
Filterkeller	1036	748	0,051	12
Sudhäuser	293	4695	$0,\!143$	33
Füllereien	4074	526	0,132	31
Hefeabtrennung	41	78	0,003	<1
Hefereinzucht (HRZ)	126	36	0,005	1
Kälteanlage	95	18	0,003	<1
Dampfbereitstellung	0	1076	0,031	7
$\rm CO_2$ -Anlage	0	105	0,003	<1
Sonstiges	770	398	0,033	8
Summe	7253	7 7 3 3	0,429	

Tabelle 4.2: Frischwasserbedarf nach Abteilungen

Für die Wiederverwendung des Brauchwassers ist es relevant, den in der Tabelle aufgelisteten Frischwasserbedarf auch im Wochenverlauf zu kennen. In Abbildung 4.3 ist der Frischwasserbedarf der fünf Abteilungen mit dem größten Wasserbedarf im Wochenverlauf dargestellt, die insgesamt 96 % des Frischwasserbedarfs einnehmen. Von Montag bis Donnerstag schwankt der Wasserbedarf bei vollem Betrieb nur gering. Am Freitag wurden die Sudhäuser gereinigt, Füllerei, Filterkeller und Gärkeller sind nur in einer Schicht in Betrieb. Der Sudhausbetrieb wurde am Sonntag Abend wieder aufgenommen.



Abbildung 4.3: Wochenverlauf des Frischwasserbedarfs, Summe aus KW12+BWK12

4.1.3 Abwasseranfall der Brauerei

Die Brauerei verfügt über drei separate Abwassersysteme. Regenwasser, das auf die Flachdächer der Anlagen fällt, wird über Ablaufrohre in das Erdreich abgeleitet. Regenwasser, welches auf den Asphalt fällt, wird zusammen mit den sanitären Abwässern in einem Ringleitungssystem gesammelt und direkt an die kommunale Kläranlage weitergeleitet. Das Produktionsabwasser wird in der hauseigenen anaeroben Abwasseraufbereitung aufgereinigt.

Das Produktionsabwasser der einzelnen Abteilungen gelangt über Hebeanlagen in ein Sammelbecken, in dem eine erste Vergleichmäßigung des Abwassers stattfindet (Abbildung 4.4). Das Abwasser durchläuft eine mechanische Vorreinigung. Über ein Trommelsieb werden grobe Feststoffe, wie Etikettenreste oder Treberrückstände entfernt. In zwei parallelen MAB und zwei nachfolgenden Sedimentationsbecken wird das Abwasser weiter vergleichmäßigt und Feinsuspensa abgetrennt. Über die nachfolgende Vorversäuerung und zwei parallel laufende UASB-Reaktoren erfolgt die anaerobe Abwasserreinigung. Vor der Einleitung in die Kanalisation wird der Ablauf belüftet, um Geruchsstoffe zu minimieren.



Abbildung 4.4: Aufbau der anaeroben Abwasseraufbereitung des Betriebes

Spezifischer Abwasseranfall

Analog zur Bestimmung des Frischwasserbedafs wurde der Abwasseranfall einzelner Abteilungen erfasst. Zur Normierung des Abwasseranfalls sind in Tabelle 4.3 neben den Abwassermengen auch die produzierten Mengen Verkaufsbier im jeweiligen Messzeitraum aufgelistet.

In der Summe wurde eine spezifische Abwassermenge von $0,263 \text{ m}^3/\text{hl}_{VB}$ ermittelt und liegt damit innerhalb des Durchschnitts deutscher Brauereien [63]. Die Füllerei hat einen Anteil von 49 % am ermittelten Abwasseranfall. Die dort eingesetzten Frischwassermengen gehen nahezu vollständig in das Abwasser ein. Die Sudhäuser rücken im Vergleich zum

Abteilung	Abwasser	Verkaufsbier	Spezifisch	Anteil
	$[m^3]$	[hl _{VB}]	$[\mathrm{m^3/hl_{VB}}]$	[%]
HRZ, Gärkeller	1 049	34967	0,030	11
Filterkeller	1637	34830	$0,\!047$	18
Sudhaus 1+2	1933	34518	$0,\!056$	21
Füllerei	4599	35377	0,130	49
Summe			0,263	

Tabelle 4.3: Spezifischer Abwasseranfall der Abteilungen

Frischwasserbedarf mit 21% an die zweite Stelle. Der Großteil des dort benötigten Frischwassers geht in das Produkt und nicht in das Abwasser.

Abwasseranfall im Jahresverlauf

Neben der Kenntnis über die größten Verbraucher innerhalb der Brauerei ist der zeitliche Verlauf des Abwasseranfalls im Ablauf der AAA ein relevanter Parameter zur Auslegung einer Brauchwasseraufbereitung im Industriemaßstab. Hier spielt die hydraulische Auslastung der Anlage im Jahresverlauf sowohl über kurze Zeiträume innerhalb eines Tages (Tag-/Nachtwechsel, Schichtbetrieb) als auch die langfristige Auslastung (Sudpausen) eine Rolle.

Die kurzfristige hydraulische Auslastung hat Auswirkungen auf die Dimensionierung von eventuell benötigten zusätzlichen Pufferbecken, um die Brauchwasseraufbereitung gleichmäßig beschicken zu können. Kurzfristige Schwankungen können damit abgefangen werden. Exemplarisch für die im Wochenverlauf anfallende Abwassermenge werden die Kalenderwochen 25 und 26 in 2011 in Abbildung 4.5 betrachtet. Der Abwasseranfall ist bei ca. $100 \text{ m}^3/\text{h}$ weitestgehend konstant. Tag-/Nachtschwankungen treten nicht auf. Zu den Wochenenden steigt der Abwasseranfall ab Donnerstag auf bis zu $120 \text{ m}^3/\text{h}$ an. Von Samstags, ca. 20:00 Uhr bis Sonntags, ca. 22:00 Uhr fällt kaum Abwasser an. Die Abwassertemperatur ist weitestgehend konstant bei 30-34 °C.



Abbildung 4.5: Zweiwöchiger Verlauf des Abwasseranfalls als 30 Minuten Mittelwerte

Parallel zu den kurzfristigen Schwankungen spielt der mittlere Wochenverlauf der Abwassermenge innerhalb des Jahres eine zusätzliche Rolle. Längerfristige Abweichungen vom Jahresmittel können nur bedingt durch Puffertanks abgefangen werden. Hier muss gegebenenfalls die Kapazität der Brauchwassergewinnung erweitert werden. Abbildung 4.6 zeigt die durchschnittliche Abwassermenge der einzelnen Kalenderwochen für das Jahr 2011. In Produktionswochen fallen im Wochendurchschnitt 50–100 m³/h an. In der untersuchten Brauerei wurde an insgesamt drei Wochen im Jahr nicht produziert. In KW 7 und KW 44 wurden im Betrieb Wartungs- und Reparaturarbeiten durchgeführt. In KW 52 wurde aufgrund der Weihnachtsfeiertage nicht produziert.



Abbildung 4.6: Wochenmittelwerte des Abwasseranfalls 2011

Als Kombination beider Betrachtungen wurde für 2011 die Häufigkeit berechnet, mit der die Abwassermengen anfallen. In Abbildung 4.7 ist die relative Häufigkeit der einzelnen

Abwassermengen im Jahr 2011 dargestellt. Im 0,5 h Mittel liegt in 30 % der Fälle kein Abwasser an. Der häufigste Lastfall liegt bei $100 \text{ m}^3/\text{h}$ vor. Über $120 \text{ m}^3/\text{h}$ fallen nur in insgesamt 1,6 % der Fälle an. Im 12 h Mittel wird die Häufigkeit der Extremwerte verringert. Kein Abwasser fällt in 10 % der Fälle an. Über $120 \text{ m}^3/\text{h}$ treten im 12 h Mittel in 0,1 % der Fälle auf.



Abbildung 4.7: Häufigkeitsverteilung der Abwassermengen 2011 im 0,5 h und 12 h Mittel

Bezogen auf die Wochentage liegt die größte hydraulische Last in der Wochenmitte von Dienstag bis Donnerstag vor. Zum Wochenende hin wird die Belastung deutlich geringer. Zu 60-80 % der Zeiten liegt am Wochenende kein Abwasseranfall vor (Tab. 4.4).

Abwasser		Summenhäufigkeit [%]					
$[\mathrm{m}^3/\mathrm{h}]$	Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
0	22	12	9	9	16	57	78
20	24	13	10	10	17	60	82
40	26	14	11	11	18	61	84
60	28	15	12	11	19	63	86
80	32	18	15	17	23	65	88
100	89	85	77	61	59	86	98
120	98	98	99	96	97	99	100
140	99	100	100	98	99	100	100
160	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle 4.4: Summenhäufigkeit der Abwassermengen 2011 im 0,5 h Mittel in Abhängigkeit der Wochentage

4.1.4 Frischwasserbedarf und Abwasseranfall im Vergleich

Einen direkten Vergleich der zuvor ermittelten Daten zeigt Abbildung 4.8. Frischwasserbedarf und Abwasseranfall decken sich zeitlich weitestgehend. Von Montag bis Donnerstag sind Frischwasserbedarf und Abwasseranfall konstant. Durch Rückgang der Produktion am Freitag sinkt der Frischwasserbedarf, die Reduktion des Abwasseranfalls erfolgt zeitversetzt. Bis zur Wiederaufnahme der Produktion am Sonntag ist der Frischwasserbedarf auf ein Minimum reduziert. Ausschließlich Freitags übersteigt die Abwassermenge den Frischwasserbedarf.



Abbildung 4.8: Vergleich des Frischwasserbedarfs KW12 und BWK12 (gestapelt) und des Abwasseranfalls im Verlauf einer durchschnittlichen Produktionswoche

Unter der Annahme, dass das erzeugte Brauchwasser Trinkwasserqualität aufweist und keine Bedenken gegen eine Wiederverwendung auch im Bereich der Brauwassererzeugung bestehen, kann das Abwasser vollständig aufbereitet werden. Kapazitäten zur Lagerung des erzeugten Brauchwassers müssten, sofern nicht im Betrieb vorhanden, ausschließlich am Wochenende bereitgestellt werden.

Beschränkt sich die Wiederverwendbarkeit auf das Kaltwasser, ist der Abwasseranfall im Wochenmittel um den Faktor 1,75 höher. Bei einer hypothetischen Gesamtausbeute der Brauchwassergewinnung von 57 % würde bei einer vollständigen Aufbereitung des Abwassers zu Brauchwasser der KW12 Bedarf vollständig gedeckt werden.

4.1.5 Fazit zum Frischwasserbedarf und Abwasseranfall der untersuchten Brauerei

Auf Basis der Messungen des Frischwasserbedarfs und Abwasseranfalls werden die Eingangs gestellten Fragen aufgegriffen.

Wie groß ist der Frischwasserbedarf des Betriebes?

Der spezifische Frischwasserbedarf der untersuchten Brauerei liegt mit $0.43 \text{ m}^3/\text{hl}_{VB}$ leicht oberhalb des durchschnittlichen Verbrauchs von $0.37 \text{ m}^3/\text{hl}_{VB}$ für Brauereien mit einer Produktionskapazität von $1\,000\,000 \text{ hl}_{VB}/\text{a}$. Dieser Wert lässt erwarten, dass einzelne Einsparmöglichkeiten innerhalb des Betriebes vorhanden sind.

Gibt es zeitliche Unterschiede in Frischwasserbedarf und Abwasseranfall?

Der Frischwasserbedarf und Abwasseranfall decken sich zeitlich weitestgehend. An den Wochenenden kommt es zu einer zeitlichen Verzögerung im Abwasseranfall. Aufgrund der zeitlichen Deckung ist nicht zu erwarten, dass Pufferkapazitäten zur Zwischenlagerung des erzeugten Brauchwassers vorgehalten werden müssen.

An welchen Punkten kann Frischwasser durch Brauchwasser ersetzt werden?

Eine Möglichkeit der Wiederverwendung stellt die Einspeisung in das Kaltwassernetz KW12 dar. Sofern das Brauwasser BWK12 nicht zur Wiederverwendung genutzt werden kann, ist eine Trennung der beiden Ströme zum KW12 Netz und zur Herstellung des BWK12 notwendig. In Abhängigkeit von der Gesamtausbeute der Brauchwassergewinnung ist eine gesamte Aufbereitung des Abwassers möglich. Eine ergänzende Nutzung stellt die Wiederverwendung des Brauchwassers zur Dampferzeugung dar. Das Brauchwasser müsste unter Umgehung der BWK12 Erzeugung direkt der Umkehrosmose zur Speisewassererzeugung zugeführt werden.

Wie hoch ist hydraulische Abwasserbelastung?

Saisonale Schwankungen im Jahresverlauf haben einen Einfluss auf die hydraulische Auslastung. Belastungsspitzen sind nur wenig ausgeprägt. Während der Sudpausen fällt über jeweils eine Woche kein Abwasser an. Der Hauptlastfall mit 42 % im 0,5h-Mittel liegt bei 100 m³/h. Nur in maximal 4 % der Zeit fallen über 120 m³/h an. An den Wochenenden wird deutlich weniger Abwasser produziert. Von Samstag Abend bis Sonntag Abend wird kaum Abwasser produziert. Eine Brauchwassergewinnung würde auf den Hauptlastfall von 100 m³/h ausgelegt werden können.

4.2 Voranalysen und Abwasserzusammensetzung

4.2.1 Analyse des Ablaufs des UASB Reaktors

Zur Auslegung der Brauchwassergewinnung wurden Voranalysen des Abwassers durchgeführt (Tabelle 4.5). Auffällig an der Zusammensetzung des anaerob vorbehandelten Brauereiabwassers ist die schwankende Zusammensetzung im Wochenverlauf. Das Verhältnis von CSB: BSB₅ schwankt zwischen 2,5:1 und 6,8:1. Im Mittel liegt das Verhältnis bei 3,2:1 und deutet auf eine erschwerte aerobe biologische Abbaubarkeit hin. Ein Grund ist der bereits stattgefundene Abbau der leicht verfügbaren Kohlenstoffe im UASB Reaktor. Das Verhältnis von Kohlenstoffverbindungen zu Stickstoff (BSB₅:TKN) beträgt 100:26 bis 100:86 und liegt deutlich über der Empfehlung von 100:5 [79]. Aufgrund des Stickstoffüberschusses wird eine unzureichende Stickstoffelimination in der aeroben Belebung erwartet. Phosphor liegt ebenfalls im Überschuss vor. Eine ausreichende Phosphorelimination ist nur durch Fällung oder über die Abtrennung in der Umkehrosmose möglich. Die Konzentrationen der Härtebildner Calcium und Magnesium verändern sich im Wochenverlauf nur geringfügig.

Parameter	Einheit	Do 19.11.	Fr 20.11.	Mo 23.11.	Di 24.11.	Mi 25.11.	Do 26.11.
BSB_5	[mg/l]	50	206	149	159	214	159
CSB	[mg/l]	341	553	458	494	544	572
NH_4 -N	[mg/l]	37	25	50	56	27	18
NO_3 -N	[mg/l]	< 0.05	< 0.05	< 0.05	$0,\!68$	$0,\!43$	< 0.05
NO_2 -N	[mg/l]	< 0.05	< 0.05	< 0.05	$0,\!55$	0,56	$0,\!32$
TKN	[mg/l]	43	55	66	76	55	51
PO_4 -P	[mg/l]	9,5	7,8	10,3	$11,\!4$	8,9	8,24
pН	[-]	8,4	7,8	8,1	8,4	7,9	8,0
Elektr. LF	[mS/cm]	2,50	2,76	$3,\!04$	$2,\!65$	$2,\!67$	2,77
TS	[mg/l]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	54
AFS	[mg/l]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	125
Ca^{2+}	[mg/l]	37	43	41	33	38	35
Mg^{2+}	[mg/l]	20	23	22	19	22	23
Härte	$[^{\circ}dH]$	$9,\!8$	$11,\!3$	10,8	$_{9,0}$	10,4	10,2

Tabelle 4.5: Voranalysen des Ablaufs des UASB-Reaktors im Nov. 2009

Für die Planung der Ultrafiltrations- und Umkehrosmoseanlage wurde zusätzlich die Ionenzusammensetzung des Abwassers analysiert (Tab. 4.6). Problematisch ist ein Scaling durch Calciumcarbonat und Calciumphosphat. Bei der Berechnung des LSI ergibt sich ein pH_S von 6,8. Dieser liegt unter dem pH-Wert des Rohabwassers. Calciumphosphatscaling wird im Rohabwasser nicht erwartet. Bei einer Aufkonzentrierung kann die Löslichkeitsgrenze jedoch überschritten werden. Fouling kann ebenfalls problematisch für den Betrieb der Ultrafiltration und Umkehrosmose sein. Die Bildung eines Foulingbelags auf der Membranoberfläche wird durch die Abwassertemperatur von 30-34 °C begünstigt.

Parameter	Einheit	Wert
Physikalisch-chemische Parameter		
Temperatur (vor Ort)	$[^{\circ}C]$	34
Temperatur (Labor)	[°C]	20
Elektr. LF (25 $^{\circ}$ C)	$[\mu S/cm]$	2308
pH-Wert	[-]	$7,\!56$
Gesamthärte	$[^{\circ}dH]$	$11,\!25$
Karbonathärte	[°dH]	$11,\!25$
Calciumhärte (als Ca)	$[^{\circ}dH]$	6,71
Magnesiumhärte (als Mg)	[°dH]	$4,\!54$
Säurekapazität bis pH $4,3$ (Ks $4,3$)	[mmol/l]	22,8
Basenkapazität bis pH 8,2 (Kb 8,2)	[mmol/l]	$1,\!19$
Kationen		
Calcium	[mg/l]	47,9
Magnesium	[mg/l]	19,7
Eisen gesamt	[mg/l]	$1,\!0$
Mangan	[mg/l]	$0,\!12$
Anionen		
Chlorid	[mg/l]	178
Nitrat	[mg/l]	1,4
Sulfat	[mg/l]	< 10,0
Hydrogencarbonat	[mg/l]	1391
Freies CO_2	[mg/l]	52
Silikat (als SiO_2)	[mg/l]	16,8

Tabelle 4.6: Konzentration der Ionen im Ablauf des UASB-Reaktors

4.2.2 Laborversuche mit Fällungs- und Flockungshilfsmitteln

Durch Feststoffe besteht die Gefahr von Verstopfungen der getauchten Membranen des Membranbioreaktors [31, 35] sowie die Anreicherung aus dem UASB Reaktor ausgeschwemmter anaerober Mikroorganismen, die zu einer Mischpopulation im MBR führen können [40]. Durch die Dosierung von Fällungs- und Flockungshilfmitteln im Rohrflockulator kann die Trennleistung der Druckentspannungsflotation verbessert werden. Tabelle 4.7 zeigt das Ergebnis der FHM Dosierung im Vorversuch.

Tabelle 4.7: Flockungseigenschaften der FHM in Verbindung mit Abwasser aus dem Zulauf zur HDF; - (Kaum Flockung), o (leichte Flockung), + (gute Flockung), ++ (sehr gute Flockung)

FUN	Iononalitivität	Dosie	Dosierung		
ΓΠΙνΙ	Ionenaktivitat	$10\mu l/l$	$20 \mu l/l$		
A 3015 L	Schwach anionisch	-	0		
A 3040 L	Mittelstark anionisch	-	0		
K 110 L	Schwach kationisch	0	+		
K 160 L	Sehr stark kationisch	-	0		
K 233 L	Stark kationisch	++	++		
K 255 L	Sehr stark kationisch	++	++		

Die Mittel K110L, K233L und K255L zeigten die beste optische Klärwirkung und wurden in einem zweiten Versuch in Kombination mit Fällungsmitteln getestet. In Abbildung 4.9 sind die einzelnen Proben nach der Versuchsdurchführung zu sehen. Durch die alleinige Dosierung von FHM (a, b) ist eine Klärung des Abwassers gegeben. Deutlich sind die gebildeten Makroflocken sichtbar. Durch die Dosierung von Fällungsmitteln, hier am Beispiel des Mittels FDPAC 18 (c), bilden sich gut absetzbare Flocken. Die höchste Klärwirkung wird durch die Kombination aus Fällungs- und Flockungshilfsmittel erzielt (d).



Abbildung 4.9: Optische Beurteilung der Klärwirkung durch die Dosierung von Fällungsund Flockungshilfmitteln, (a) $10 \,\mu l/l \, K255L$, (b) $20 \,\mu l/l \, K255L$, (c) $200 \,\mu l/l \, FDPAC 18$, (d) $200 \,\mu l/l \, FDPAC 18 + 10 \,\mu l/l \, K255L$

Abbildung 4.10 zeigt die CSB Reduktion durch FHM, Fällungsmittel und deren Kombination. Die Ergebnisse bestätigen die optische Beurteilung. Durch die FHM Dosierung wurde bereits eine 50%-ige Reduktion des CSB auf 330 mg/l erreicht. Eine Steigerung



der FHM Dosierung führte zu keiner Verbesserung. Die effektivste CSB-Reduktion wurde mit der Kombination aus dem FHM K233L und dem Fällungsmittel FDPAC 18 erzielt.

Abbildung 4.10: CSB Reduktion des Rohabwassers durch Fällung und Flockung

4.3 Druckentspannungsflotation

Die Druckentspannungsflotation wurde über den gesamten Versuchszeitraum von insgesamt 810 Versuchstagen betrieben. Ziel der Druckentspannungsflotation ist die Reduzierung des Feststoffgehaltes im Ablauf der Anaerobreaktoren sowie die Reduzierung der im Abwasser vorliegenden Kohlenstoff- und Phosphatfrachten. Zur Untersuchung der Reinigungsleitung wurde der Betrieb in drei Versuchsphasen eingeteilt.

Vorqueb	St	Dauer	
versuch	Datum	Versuchstag	[d]
Mit FHM	27.07.2010	1	147
Ohne Chemikalien	20.12.2010	148	595
Mit Fällungsmittel	06.08.2012	743	63

Tabelle 4.8: Versuchszeiträume an der Druckentspannungsflotation

Auf Basis der Laborversuche wurde die Druckentspannungsflotation in Kombination mit einer Dosierung des FHM K 233 L gestartet. Die Polymerkonzentration betrug 10 µl/l Abwasser. Von einer kombinierten Fällung und Flockung wurde aufgrund der hohen CSB Reduktion und der damit verbundenen Erwartung einer schlechteren Denitrifikationsleistung abgesehen. Ab VT 148 wurde die HDF ohne die Dosierung von Fällungsund Flockungshilfsmitteln betrieben, um den rein mechanischen Reinigungseffekt zu untersuchen. Ab VT 743 bis zum Ende der Versuche wurden 50 µl/l des Fällungsmittels Entec 111/S auf Aluminiumhydroxidbasis in den Rohrflockulator dosiert. Ziel des dritten Versuches war die Reduktion der Phosphatkonzentrationen im Abwasser.

4.3.1 Reinigungsleistung der Druckentspannungsflotation

Nachfolgend wird die Reinigungsleistung der Druckentspannungsflotation anhand der typischen Abwasserparameter: Absetzbare Stoffe, AFS, CSB, BSB₅, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, PO₄-P beurteilt.

Entfernung von Feststoffen durch die HDF

Zur Beurteilung der Feststoffreduktion wurden im Zu- und Ablauf der HDF die Menge der absetzbaren Stoffe und die der AFS bestimmt. Die Feststoffbelastung im Zu- und Ablauf der HDF ist in Abbildung 4.11 anhand von Boxplots dargestellt. Der Feststoffgehalt im



Abbildung 4.11: Feststoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der HDF, gemessen als (a) absetzbare Stoffe und (b) AFS, n=94

Zulauf unterliegt starken Schwankungen. Es wurden vermehrt Ausreißer und Extremwerte im Zulauf der HDF gemessen, sowohl bei der Menge der absetzbaren Stoffe als auch der Menge der abfiltrierbaren Stoffe. 82 % der gemessenen Zulaufwerte liegen unterhalb von 10 ml/l. Das Maximum beträgt 52 ml/l. Die Schwankungen werden durch Ausschwemmungen von anaeroben Pellets aus den beiden UASB-Reaktoren hervorgerufen. In der zweiten Hälfte des Projektzeitraumes wurde eine Überholung der beiden seit 15 Jahren in Betrieb befindlichen UASB-Reaktoren durchgeführt. Während der mehrwöchigen Überholung wurde jeweils ein UASB-Reaktor mit der vollständigen Abwassermenge belastet, so dass eine zusätzliche Belastung der Versuchsanlage vorlag, da mehr anaerobe Granular aus dem UASB geschwemmt wurde. Ein zweiter Grund für den teilweise hohen Feststoffgehalt wird durch den Zulaufpunkt der Versuchsanlage verursacht. Aus technischen Gründen wurde der Zulauf der Versuchsanlage in die Nachbelüftung des Anaerobreaktors der Brauerei installiert. Ist die Nachbelüftung aufgrund geringen Abwasseranfalls längere Zeit außer Betrieb (z.B. Sudpausen), werden zusätzlich Sedimente angesaugt. Die Schwankungen im Ablauf der HDF sind deutlich geringer. Der Median ist im unteren Bereich der Box zu finden. Im Mittel wurde eine Reduktion der absetzbaren Stoffe von 3,0 ml/l auf 0,2 ml/lerreicht. Die AFS wurden von 175 mg/l auf 15 mg/l reduziert.

In Abbildung 4.12 ist die Menge der AFS für die drei Versuchszeiträume separat dargestellt. Die Reduzierung der feinen Suspensa wird durch den Chemikalieneinsatz leicht verbessert. Mit Chemikaliendosierung wurde die Menge der AFS um 93 % (a), bzw. 98 % (c) reduziert. Ohne Chemikalien (b) lag die Reduzierung bei 86 % von 146 mg/l auf 20 mg/l. Berücksichtigt werden muss bei der Bewertung der kürzere Versuchszeitraum mit Fällmitteldosierung (c). Durch die geringere Anzahl an Messwerten ist die Schwankungsbreite der Boxplots im Zulauf der HDF im Vergleich zu den Abbildungen (a) und (b) höher. Die Abtrennung der groben Suspensa, gemessen als Menge der absetzbaren Stoffe, wird durch die Chemikaliendosierung nicht beeinflusst. In allen Versuchszeiträumen lag der Wert im Ablauf der HDF im Mittel unter 0,2 ml/l.



Abbildung 4.12: AFS im Zu- und Ablauf der HDF, unterteilt in die Versuchszeiträume, (a) VT 1-147 Mit FHM Dosierung, n=20, (b) VT 148-742 Ohne Chemikalien, n=62, (c) VT 743-805 Mit Fällmitteldosierung, n=12

Reduktion der CSB- und BSB₅ Konzentration durch die HDF

Durch die Entfernung anaerober Granula reduzieren sich im Ablauf der HDF der CSB und der BSB₅. In Abbildung 4.13 sind die mittleren CSB-Konzentration für die drei Versuchszeiträume an der HDF, (a) mit FHM-Dosierung, (b) ohne Chemikaliendosierung und (c) mit Fällmitteldosage aufgetragen. Mit der Dosierung des kationischen FHM K 233 L wird eine mittlere Reduktion um 30 % auf 397 mg/l erreicht. Ohne Chemikaliendosierung liegt der durchschnittliche CSB im Ablauf bei 424 mg/l. Dies entspricht einer Reduktion um durchschnittlich 14 %. Die Reduktion durch die Fällmitteldosierung betrug 30 % auf 386 mg/l. Durch den kürzeren Versuchszeitraum und die dadurch bedingte geringere Anzahl an Messwerten ist auch hier die Schwankungsbreite im Zulauf der HDF im Vergleich zu dem Abbildungen (a) und (b) höher. Die Reduktion der BSB_5 Konzentration verhält sich analog zu der des CSB, dargestellt in Abbildung 4.14 und liegt im Ablauf im Mittel bei 68 mg/l. Das aus den Voranalysen berechnete Verhältnis von CSB zu BSB_5 im Zulauf der HDF von 3,2:1 (Vgl. Tabelle 4.5) erhöht sich auf 7,1:1 im Ablauf.



Abbildung 4.13: CSB Konzentration im Zu- und Ablauf der HDF, (a) VT 1-147 Mit FHM Dosierung, n=31 (b) VT 148-742 Ohne Chemikalien, n=61 (c) VT 743-805 Mit Fällmitteldosierung, n=14



Abbildung 4.14: BSB_5 Konzentration im Zu- und Ablauf der HDF, (a) VT 1-147 Mit FHM Dosierung, n=23 (b) VT 148-742 Ohne Chemikalien, n=33 (c) VT 743-805 Mit Fällmitteldosierung, n=18

Reduktion der Stickstoffkonzentration durch die HDF

Die gelöst vorliegenden Stickstoffverbindungen wurden durch die HDF nicht beeinflusst. Der im Ablauf des Anaerobreaktors enthaltene anorganische Stickstoff besteht im Wesentlichen aus Ammonium-Stickstoff (NH_4 -N) mit einer mittleren Konzentration von 40 mg/l. Die Nitratkonzentration (NO_3 -N) lag im Mittel unter 0,5 mg/l, die Nitritkonzentration (NO_2 -N) unter 0,3 mg/l.



Abbildung 4.15: NH₄-N Konzentration im Zu- und Ablauf der HDF, n=64

Reduktion der Phosphatkonzentration durch die HDF

Eine Reduktion der Phosphatkonzentration in der HDF ist nur durch Fällung möglich. In Abbildung 4.16 ist die Phosphatkonzentration (PO_4 -P) im Zu- und Ablauf der HDF aufgetragen. Ohne Fällmitteldosierung (a) wird die Phosphatkonzentration nur unwesentlich beeinflusst. Mit Fällmitteldosierung wird die Phosphatkonzentration um 28% reduziert.



Abbildung 4.16: PO_4 -P Konzentration im Zu- und Ablauf der HDF, (a) ohne Fällmittel, n=46 (b) mit Fällmittel ab VT 743, n=15

Fazit zur Reinigungsleistung der Druckentspannungsflotation

Durch die Flotation ist eine zuverlässige Reduktion der Feststoffe ohne die Dosierung von Fällungs- und Flockungshilfsmitteln möglich. Im Durchschnitt wurden 88,6% der filtrierbaren Feststoffe und 93,3% der absetzbaren Feststoffe durch mechanische Vorbehandlung ohne Dosierung von Flockungs- oder Fällungschemikalien entfernt. Die Dosierung von Flockungshilfsmitteln hat auf die Feststoffkonzentration

im Ablauf nur geringen Einfluss. Die CSB und BSB₅ Reduktion wird dagegen durch die Chemikaliendosierung deutlich beeinflusst und von 14 % auf 30 % erhöht. Auf die Phosphatreduktion hat lediglich die Fällung einen Einfluss. Mit Fällungsmitteln wird die Phosphatkonzentration um 28 % reduziert. Im Abwasser enthaltener Stickstoff wird in der Flotation nicht beeinflusst. Nachteil einer Dosierung ist die Verschlechterung des C:N:P Verhältnisses, da die Stickstoffkonzentration im Gegensatz zum BSB₅ durch eine Fällung nicht beeinflusst wird. Es ist davon auszugehen, dass durch diese Verschiebung die Denitrifkation des nachfolgenden Membranbioreaktors negativ beeinflusst wird. Hinzu kommen Kosten für die Chemikaliendosierung.

4.4 Membranbioreaktor

Der Membranbioreaktor wurde am 27.07.2010 mit 14 m³ Belebtschlamm der örtlichen kommunalen Kläranlage angeimpft und in Betrieb genommen. Nach 808 Versuchstagen wurde die Anlage am 12.10.2012 außer Betrieb genommen. Insgesamt wurden drei chemische Reinigungen durchgeführt. Zwischenreinigungen erfolgten nicht, da konstruktiv bedingt keine Rückspülung der Membranen möglich war. Die vier Versuchsphasen zwischen den Reinigungen sind tabellarisch aufgelistet.

Vorqueh	St	art	Dauer	Intensivreinigung
versuch	Datum	Versuchstag	[d]	nach Versuchsende
Versuch 1	27.07.2010	1	147	alkalisch
Versuch 2	20.12.2010	148	245	alkalisch
Versuch 3	22.08.2011	393	329	alkalisch + sauer
Versuch 4	16.07.2012	722	88	-

Tabelle 4.9: Versuchszeiträume am Membranbioreaktor

4.4.1 Charakterisierung des Belebtschlammes

Entwicklung der Belebtschlammkonzentration

Zu Versuchsbeginn betrug die mittlere TS-Konzentration 4,2 g/l. Primäres Ziel nach Inbetriebnahme war die Erhöhung der Belebtschlammkonzentration. In Abbildung 4.17 sind die TS-Konzentrationen in den einzelnen Becken des MBR und die mittlere Konzentration über den gesamten Versuchszeitraum aufgetragen. Im Membranbecken stellte sich durch den Abzug des feststofffreien Permeats die höchste TS-Konzentration ein. Durch die Rezirkulation des Belebtschlammes aus dem Membranbecken in die Nitrifikation und aus der Nitrifikation in die Denitrifikation wurde die TS-Konzentration in den einzelnen Becken reguliert. Während des Einfahrbetriebes kam es mehrfach zu Störungen im Anlagenbetrieb. Aufgrund eines zu hoch eingestellten Wertes für den Abzug des Überschussschlammes fiel die Schlammkonzentration auf etwa 3 g/l ab. Nach der ersten chemischen Reinigung konnte der Betrieb stabilisiert werden, so dass im Versuchsverlauf die für getauchte MBR Anlagen üblichen 10–15 g/l TS [88] erreicht wurden.



Abbildung 4.17: Trockensubstanzkonzentrationen in der Denitrifikation, der Nitrifikation, im Membranbecken und die gewichtete mittlere Konzentration aller Becken

CSB-Fracht und Schlammbelastung

In Abbildung 4.18 ist die CSB-Schlammbelastung über den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Im ersten Versuchszeitraum V1 bis zu VT 148 ist die Schlammbelastung stark schwankend. Hintergründe sind die Abnahme der Belebtschlammkonzentration durch den zu hohen Abzug des Überschussschlammes sowie die schwankende CSB-Fracht durch vermehrt auftretende Störungen nach der Inbetriebnahme. In Versuch 2 wurde die Belebtschlammkonzentration kontinuierlich gesteigert. Zeitgleich stieg die CSB-Fracht durch eine Erhöhung des Durchflusses, sodass die Schlammbelastung bis VT 300 bei 0,07–0,11 kg_{CSB}/(kg_{TS} d) gehalten wurde. Durch die Erhöhung der TS-Konzentration wurde die Schlammbelastung im weiteren Verlauf verringert. Ab VT 400 wurden TS-Konzentration und Zufluss weitestgehend konstant gehalten. Durch die TS-Konzentration von 10–12 g/l stellte sich eine niedrige Schlammbelastung von 0,04 kg_{CSB}/(kg_{TS} d) ein. Wird das CSB:BSB₅ Verhältnis von 1:7 im Ablauf der HDF angenommen, berechnet sich die auf den BSB₅ bezogene Schlammbelastung zu 0,006 kg_{BSB5}/(kg_{TS} d).



Abbildung 4.18: CSB-Fracht im Zulauf der Belebung und daraus resultierende Schlammbelastung

Schlammalter und Überschussschlammproduktion

Der Überschussschlammabzug aus dem Nitrifikationsbecken wurde manuell eingestellt und in Abhängigkeit von der TS-Konzentration angepasst. In Abbildung 4.19 ist die Entwicklung der TS-Konzentration in Abhängigkeit von der abgezogenen Schlammmenge im Monatsmittel dargestellt. Von Dezember 2010 bis Mai 2011 wurde der ÜS-Schlammabzug gestoppt, resultierend in einer Erhöhung der Schlammkonzentration. Von Juli 2011 bis Januar 2012 wurde die Menge des abgezogenen ÜS-Schlammes kontinuierlich erhöht und dadurch das Schlammalter von 400 Tagen auf durchschnittlich 130 Tage in 2012 verringert.

Auf Basis der gemessenen abgezogenen Überschussschlammmenge wurden 2012 im Mittel 1,64 kg_{TS}/d produziert. Umgerechnet auf die Frachten im Zulauf lag die mittlere Überschussschlammproduktion bei $1,33 \text{ kg}_{TS}/\text{kg}_{BSB5}$ bzw. $0,174 \text{ kg}_{TS}/\text{kg}_{CSB}$.

Da für Industrieabwasser keine Literaturangaben vorliegen, werden die Ergebnisse mit den in Kapitel 2.5.3 vorgestellten Berechnungen für kommunale Abwässer des DWA Fachausschusses KA-7 Membranbelebung verglichen [86]. Basis für die Berechnung bilden die Mittelwerte aus 2012. Das Verhältnis TS_0/BSB_5 anhand der durchschnittlichen Ablaufwerte der HDF beträgt 0,32. Das Schlammalter wird mit 130 Tagen angesetzt. Die durchschnittliche BSB₅-Fracht beträgt 1,23 kg/d. Die Schlammbelastung beträgt ca. 0,005 kg_{BSB5}/(kg_{TS} d) und liegt damit im Vergleich zur Literatur am unteren Bemessungsbereich bei einer minimalen Überschussschlammproduktion.



Abbildung 4.19: Schlammalter und ÜS-Schlammabzug im Monatsmittel

Aus den Angaben berechnet sich die ÜS-Schlammproduktion zu $0,21 \text{ kg}_{\text{TS}}/\text{kg}_{\text{BSB5}}$. Im Vergleich zur Berechnung liegen die Messwerte damit über den Annahmen für kommunales Abwasser. Es wird angenommen, dass die Differenz aus den unterschiedlichen CSB:BSB₅ Verhältnissen resultiert. Bei kommunalem Abwasser gilt das Verhältnis 2:1. Im Ablauf der HDF beträgt das Verhältnis 7:1. Wird die Berechnung der ÜS-Schlammproduktion auf den CSB bezogen, berechnet sich diese zu $0,10 \text{ kg}_{\text{TS}}/\text{kg}_{\text{CSB}}$ und liegt damit deutlich näher am gemessenen Wert.

Schlammvolumenindex

Der SVI spielt bei der Bemessung von Membranbelebungsanlagen nur eine untergeordnete Rolle, da das Abtrennverhalten nicht von den Sedimentationseigenschaften des Belebtschlammes abhängt [17]. Der SVI liegt im Mittel bei 100 bis 150 ml/g_{TS} und ist damit vergleichbar mit Belebtschlamm kommunaler Anlagen nach Vorklärung [35]. Zum Betriebsende zeigt sich aufgrund der Werte > 150 ml/g_{TS} eine Tendenz hin zu Blähschlamm. Eine Abhängigkeit von der Beckentemperatur durch jahreszeitliche Schwankungen, wie durch Lyko et al. [124] im Betrieb großtechnischer kommunaler MBR beschrieben, wird nicht beobachtet.



Abbildung 4.20: SVI in der Denitrifikation, der Nitrifikation und im Membranbecken

Entwicklung der Beckentemperatur im Jahresverlauf

In Abbildung 4.21 ist der Temperaturverlauf im Permeat der VRM im Jahr 2011 aufgetragen. Verglichen wird die Temperatur des Permeats mit der maximalen und minimalen Umgebungstemperatur. Aufgrund der Installation der Belebungsbecken im offenen Container hat die Umgebungstemperatur einen direkten Einfluss auf die Wassertemperatur. Schwankungen von bis zu ± 6 °C pro Tag sind möglich. Die mittlere Temperatur im Permeat lag bei 25,0 °C und damit im für die meisten Nitrifizierer optimalen mesophilen Bereich von 20–42 °C [221].

Das für die Abschätzung der Membranpermeabilität relevante Tagesminimum lag bei 11,3 °C. Für die Bemessung der Belebung wird die niedrigste Temperatur im 2-Wochen-Mittel herangezogen [81]. Diese betrug 16,0 °C. Für die Nitrifikation kritische Temperaturen von unter 12 °C wurden nicht erreicht. Die maximalen Temperaturen betrugen 32,6 °C im Tagesmittel, beziehungsweise 30,4 °C im 2-Wochen-Mittel.

Die Lücke im Temperaturverlauf in der zweiten Oktoberhälfte und die Anfang November zunächst niedrigen Temperaturen im Permeat sind auf einen Lagerschaden an der rotierenden Membran und dem damit verbundenen geringen Abwasserdurchfluss zurück zu führen.



Abbildung 4.21: Temperatur im Permeat der VRM im Vergleich zur Umgebungstemperatur für 2011; Daten Lufttemperatur aus [222]

4.4.2 Reinigungsleistung des Membranbioreaktors

Reduktion der CSB und BSB₅ Konzentration durch den MBR

Trotz des CSB:BSB₅ Verhältnisses von 7:1 erfolgte eine weitestgehende Reinigung im MBR. Über den gesamten Versuchsverlauf wurden konstante Ablaufwerte im Permeat erreicht. In Abbildung 4.22 sind die Zu- und Ablaufwerte des MBR analog zu den Betriebseinstellungen der HDF (Vgl. Abb. 4.13) aufgetragen. Unabhängig von den CSB Konzentrationen im Zulauf betrug die CSB Konzentration im Permeat der VRM konstant 35-38 mg/l. Die BSB₅ Konzentration im Permeat lag in der Regel unter der Nachweisgrenze von 3 mg/l.



Abbildung 4.22: CSB Konzentration im Ablauf der HDF (=Zulauf MBR) und im Permeat der VRM Membran, (a) VT 1-147 Mit FHM Dosierung, n=31 (b) VT 148-742 Ohne Chemikalien, n=61 (c) VT 743-805 Mit Fällmitteldosierung, n=14

Reduktion der Stickstoffkonzentration durch den MBR

Der im Abwasser enthaltene Ammonium-Stickstoff (NH₄-N) wird durch die Nitrifikationsstufe zu Nitrat-Stickstoff (NO₃-N) oxidiert. Aufgrund der in den Voranalysen gemessenen geringen Kohlenstoffkonzentration im Abwasser im Vergleich zur Ammoniumkonzentration wurde die Denitrifikation der Nitrifikation vorgeschaltet. Zu Beginn der Versuche fand nahezu keine Denitrifikation statt. Die NO₃-N Konzentration im Ablauf der VRM entsprach der NH₄-N Zulaufkonzentration. Der Grund wurde in einer schlechten Durchmischung des Denitrifikationsbeckens vermutet. Nach Austausch des Schrägblattrührers im Denitrifikationsbecken durch ein leistungsfähigeres Modell mit zwei Rührwerken wurde die Denitrifikationsrate gesteigert (Abb. 4.23). Die Nitratkonzentration NO₃-N im VRM Permeat sank von 40 mg/l auf 14 mg/l. Die im VRM Permeat maximal gemessene Nitritkonzentration NO₂-N beträgt 2,4 mg/l. Der Median liegt bei 0,07 mg/l.



Abbildung 4.23: NH_4 -N Konzentration im Ablauf der HDF und im Permeat der VRM Membran, NO_3 -N im Permeat der VRM Membran; (a) vor Einbau des leistungsfähigeren Rührers, n=38 (b) nach Einbau, n=26

Reduktion der Phosphatkonzentration durch den MBR

Die Reduktion von Phosphor beschränkte sich im MBR auf die konventionelle biologische Phosphorelimination über die reine Aufnahme als Nährstoff für die Mikroorganismen. In Abbildung 4.24 sind die PO₄-P Konzentrationen im Ablauf der HDF und im Permeat der VRM Membran dargestellt. Die Reduktion betrug im Durchschnitt 0.5 g/l auf 8.7 g/l im VRM Permeat. Die Abschätzung nach DWA-A 131 [81] mit $0,002 \cdot \text{CSB}$ und einem mittleren CSB im Zulauf der Belebung von 411 g/l ergibt eine Reduktion von 0.8 g/l und liegt damit etwas höher als der Messwert.



Abbildung 4.24: Phosphatkonzentrationen PO_4 -P im Ablauf der HDF und im Permeat der VRM, n=61

Fazit zur Reinigungsleistung des MBR

Durch den Membranbioreaktor werden die Kohlenstofffrachten im Abwasser fast vollständig abgebaut. Die Reduktion des CSB beträgt im Durchschnitt 91 %. In Kombination mit der HDF wird eine Gesamtreduktion von 93,6 % erzielt. Die BSB₅ Konzentration im Permeat der VRM lag im Mittel unter der Nachweisgrenze von 3 mg/l und entspricht einer Reduktion >97,6 %. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit anderen Kombinationen aus anaerober Vorbehandlung und aerober Abwasserbehandlung mittels MBR. Dai et al. [23] erzielten 96 % CSB-Reduktion mit Brauereiabwasser. Niwa et al. [223] erzielten eine 91 %-ige CSB-Reduktion bei der Behandlung industriellen Abwassers gemischter Industriezweige, El-Kamah et al. [224] erreichten 97,5 % CSB und 99,2 % BSB₅-Reduktion mit Abwasser aus der Fruchtsaftherstellung. Die Nitrifikation ist vollständig. Aufgrund des schlechten C:N:P Verhältnisses muss die Denitrifikation der Nitrifikation vorgeschaltet werden. Die Phosphatkonzentration wurde in der Versuchsanlage nicht beeinflusst. Dafür wäre eine gezielte biologische oder chemische Phosphatelimination notwendig.

4.4.3 Entwicklung der Membranpermeabilität

Im Zentrum der Betrachtung steht die Langzeitentwicklung der Membranpermeabilität. Diese wird berechnet anhand der Temperatur des Permeats, des Permeatfluxes und des TMP. Unterschieden werden die vier Versuchszeiträume. Abbildung 4.25 zeigt die zeitliche Entwicklung der Permeabilität und des transmembranen Fluxes. Dargestellt wird jeweils das Tagesmittel. Um die Verläufe unabhängig von der Abwassertemperatur vergleichen zu können, wurde die Permeabilität auf eine Temperatur von 20 °C normiert.



Abbildung 4.25: Transmembraner Flux und Permeabilität über dem gesamten Versuchszeitraum

Versuch 1 umfasst die Einfahrphase des Membranbioreaktors. In dieser Phase wurden anfängliche Störungen im Betrieb der Anlage lokalisiert und behoben. Die Inlinemessung der Anlage wurde mit der Simatic S7 Steuerung der Brauerei verbunden und ermöglichte eine Aufzeichnung der inline erfassten Daten ab VT 88. In Versuch 2 und 3 wurde ein konstanter Betrieb der Anlage erzielt. Ausnahme bildet eine Unterbrechung zwischen VT 456 und 480 aufgrund eines Schadens am Permeatlager der VRM, welches gewechselt wurde. In Versuch 4 wurde die Anlage zum Ende der Versuche bewusst mit einem kritischen Flux betrieben. In dessen Folge kam es zu einem schnellen Verlust der Permeabilität. In den folgenden Abschnitten wird auf die vier Versuchszeiträume eingegangen.

Versuch 1 - Start des Betriebs

Ziel von Versuch 1 war die Inbetriebnahme des Membranbioreaktors. Abbildung 4.26 zeigt die zeitliche Entwicklung der Permeabilität und des TMP sowie den Verlauf des transmembranen Flusses im Versuchszeitraum ab VT 88. In den ersten Wochen nach der Inbetriebnahme kam es aufgrund von Störungen an der Anlage zu mehrfachen Stopps im Anlagenbetrieb. Zu Versuchsbeginn wurde gemäß den Empfehlungen für Kleinkläranlagen ein transmembraner Flux von $151/(m^2 h)$ angestrebt [225]. Als Folge zunehmender Verblockung der Membranen und des daraus resultierenden Anstiegs des TMP wurde der Flux an VT 105 auf $121/(m^2 h)$ verringert. An VT 112 wurde der Flux aufgrund des konstant verlaufenden TMP wieder erhöht. Die Erhöhung führte zu einer Beschleunigung der Verblockung. Ein weiterer Betrieb konnte nur durch Reduzierung des Flusses aufrecht erhalten werden. Da der Betrieb bei einem Brutto-Flux von $4,51/(m^2 h)$ nicht akzeptabel war, wurde der Betrieb an VT 147 gestoppt und die Membran chemisch gereinigt.



Abbildung 4.26: Versuch 1 - Flux, Permeabilität und TMP

Versuch 2 - Betrieb mit nachhaltigem Fluss

Aufgrund der negativen Auswirkungen des zu hoch eingestellten Fluxes während des ersten Versuchszeitraumes wurde im zweiten Versuchszeitraum der MBR mit einem Flux von $51/(m^2 h)$ gestartet und bis VT 199 schrittweise auf $9.51/(m^2 h)$ erhöht. In Abbildung 4.27 wird die direkte Abhängigkeit der Permeabilität von der Temperatur sichtbar. Durch die Normierung auf 20 °C werden die Schwankungen ausgeglichen. Zu Beginn wurde eine Permeabilität von $450 \, l/(m^2 \, h \, bar)$ erreicht. Dieser Anfangswert ist irreführend, da während der Pausenzeiten der Filtration durch den hydrostatischen Druck des Beckens eine geringe Menge Wasser in die Membrantaschen fließt. Diese Wassermenge verfälscht die Berechnung der Permeabilität umso mehr, je geringer der Durchfluss während der Filtration ist. Die Permeabilität fiel im Betrieb kontinuierlich ab. Eine Erhöhung des Fluxes führte verzögert zu einem temporär verstärkten Verlust der Permeabilität. Nach der Erhöhung des Fluxes an VT 199 blieb die normierte Permeabilität zunächst für fünf Tage konstant. Ab VT 204 kam es zu einem weiteren Abfall, bis sich ab VT 210 ein stabiler Wert einstellte. Ab VT 240 blieb die Permeabilität beinahe konstant bei etwa $2201/(m^2 h bar)$. Der Flux wurde daraufhin auf $10.5-11.01/(m^2 h)$ eingestellt und im weiteren Verlauf stabil betrieben. An VT 398 wurde die Membran nach Unterschreiten der kritischen Grenze von $1001/(m^2 h bar)$ [17] nach 240 Tagen chemisch gereinigt.



Abbildung 4.27: Versuch 2 - Flux, Permeabilität, TMP und Temperatur

Versuch 3 - Verlängerung der Betriebszeit

In Versuch 3 wurde der Fokus auf das Erreichen einer maximalen Standzeit der Membran ohne chemische Reinigung gelegt. Auf Basis der positiven Betriebserfahrungen wurde der Flux von 11,51/(m² h) beibehalten. Von Tag 457-468 musste der Betrieb aufgrund eines Lagerschadens an der VRM unterbrochen werden. Um eine Mindestversorgung des Belebtschlammes für diesen Zeitraum sicher zu stellen, wurde der MBR nach dem Prinzip des SBR von Hand betrieben. Dazu wurden einmal täglich die Pumpen sowie die Belüftung der Nitrifikation und das Rührwerk der Denitrifikation abgeschaltet. Nach Absetzten des Schlammes wurden ca. 2 m^3 des Überstandes über eine Tauchpumpe abgezogen. Abschließend wurden die Becken mit Abwasser neu aufgefüllt. Nach der Reparatur wurde der Betrieb zunächst bei 7,51/(m² h) fortgesetzt und nach sieben Tagen auf 10,01/(m² h) erhöht. Die Pause hatte keine negativen Auswirkungen auf die Permeabilität. Nach Einstellung auf 10,01/(m² h) stellte sich eine nur geringfügig niedrigere Permeabilität im Vergleich zum Betrieb vor dem Lagerschaden ein. Mit den gewählten Einstellungen wurde eine Versuchsdauer von 329 Tagen erzielt.



Abbildung 4.28: Versuch 3 - Flux, Permeabilität, TMP und Temperatur

Versuch 4 - Betrieb mit kritischem Fluss

Im Verlauf von Versuch 3 wurden Teile der Membran zur Untersuchung im REM entnommen. Es wurden anorganische Ablagerungen auf der Membranoberfläche nachgewiesen. Auf Details der Untersuchungen wird in Kapitel 4.4.6 eingegangen. Aufgrund des Nachweises wurde nach Versuch 3 zusätzlich zur alkalischen Reinigung eine saure Reinigung mit Zitronensäure zur Entfernung der anorganischen Beläge durchgeführt. Als Folge des zusätzlichen sauren Reinigungschrittes wurde eine höhere Anfangspermeabilität im Vergleich zu Versuch 3 gemessen. Die Permeabilität blieb bei einem Flux von $101/(m^2 h)$ über 50 Tage konstant auf einem Niveau von etwa $3001/(m^2 h bar)$. Zum Ende des Versuches wurde der Flux ab Tag 780 auf $12-131/(m^2 h)$ erhöht, um die in Versuch 1 aufgetretene Verblockung aufgrund des zu hoch gewählten Flusses zu überprüfen. Die Folge war ein Verlust der Permeabilität von $3301/(m^2 h bar)$ auf $1501/(m^2 h bar)$ innerhalb von 30 Tagen.



Abbildung 4.29: Versuch 4 - Flux, Permeabilität, TMP und Temperatur

4.4.4 Analyse der Filtrationsverläufe

Kritischer und nachhaltiger Fluss

Zur Abschätzung des kritischen Flusses innerhalb der Langzeitversuche wurde der Verlauf des TMP für einzelne Zeiträume mit konstantem Flux ausgewertet. In den Abbildungen 4.30 - 4.33 sind die einzelnen Zeiträume dargestellt. Der TMP Anstieg kann durch eine lineare Annäherung abgebildet werden.

Für Versuch 1 ist der Verlauf des TMP Anstiegs für einen konstanten Permeatflux von $14,21/(m^2h)$ über einen Zeitraum von 13 Tagen dargestellt. Aufgrund der zunehmenden Verblockung der Membran bemisst sich die Foulingrate auf 5,79 mbar/d.



Abbildung 4.30: Versuch 1 - Verlauf des TMP_n bei $14, 2l/(m^2 h)$

In Versuch 2 wurden drei unterschiedliche Flüsse ausgewertet. Über 60 Tage wurde bei einem durchschnittlichen Flux von $9,51/(m^2h)$ eine geringe lineare Steigerung des TMP von 0,291 mbar/d festgestellt. Durch Erhöhung des Fluxes auf $10,71/(m^2h)$ verdoppelte sich die Foulingrate auf 0,607 mbar/d, blieb jedoch linear. Zum Ende des Versuchszeitraums wurde der ursprüngliche Flux eingestellt. Die Foulingrate lag zu diesem Zeitpunkt mit 0,204 mbar/d geringfügig unterhalb der zu Beginn des Versuchs. Eine Ursache kann in der höheren Belebtschlammkonzentration liegen. Diese wurde innerhalb von Versuch 2 von 3 g/l auf 10 g/l gesteigert (siehe Abb. 4.17), einhergehend mit einer Erhöhung des Schlammalters durch den reduzierten Schlammabzug während dieser Phase.

Der Einfluss des Schlammalters auf die Foulingrate ist jedoch nicht eindeutig. Ein höheres Schlammalter kann einen positiven Effekt auf die Foulingrate haben aufgrund einer reduzierten EPS Konzentration [226] oder einer Vergrößerung der Belebtschlammflocken [227].


Abbildung 4.31: Versuch 2 - Verlauf des auf $20^{\circ}C$ normierten TMP_n unterteilt in Abschnitte mit unterschiedlichen Flüssen

Einen gegenläufigen Effekt beobachteten Li et al. [228] in einem Vergleich zwischen zwei mit Flachmembranen im Labormaßstab betriebenen MBR, die bei zwei unterschiedlichen Schlammaltern von 30 und 80 d betrieben wurden. Der bei geringerem Schlammalter betriebene MBR zeigte eine geringere Foulingrate, jedoch auch einen um 100h kürzeren Zeitraum t_{krit} bis zum Umschlagen des Foulings in einen exponentiellen Anstieg. Weitere Autoren berichteten von nahezu keinem Effekt bei einer Belebtschlammkonzentration von 4-10 g/l [131] bzw. bei Flüssen < 101/(m²h) [229].

In Versuch 3 wurde bei konstanter Belebtschlammkonzentration kein relevanter Unterschied in der Foulingrate bei den drei eingestellten Flüssen festgestellt. Die durch einen Lagerschaden bedingte Pause zwischen VT 457 und 468 scheint einen geringen negativen Effekt auf die Foulingrate zu haben, welche sich im weiteren Betriebsverlauf wieder reduzierte.



Abbildung 4.32: Versuch 3 - Verlauf des auf $20^{\circ}C$ normierten TMP_n unterteilt in Abschnitte mit unterschiedlichen Flüssen

Die in Versuch 4 durchgeführte starke Variation der Flüsse hatte einen messbaren Effekt auf die Foulingraten. Zu Beginn der Versuchs blieb der TMP nahzu konstant mit sehr geringen negative Foulingraten. Eine Erhöhung des Flusses auf $13,11/(m^2h)$ führte zu einem deutlichen Anstieg der Foulingrate, welche sich trotz einer Verringerung auf $12,31/(m^2h)$ auf 2,285 mbar/d verstärkte.



Abbildung 4.33: Versuch 4 - Verlauf des auf $20^{\circ}C$ normierten TMP_n unterteilt in Abschnitte mit unterschiedlichen Flüssen

In Abbildung 4.34 ist die Abhängigkeit der Foulingrate vom Permeatflux aller Versuche zusammenfassend aufgetragen. Der nachhaltige Fluss als Bereich mit einer geringen akzeptablen Foulingrate unter 0.6 mbar/d liegt zwischen $9.5 \text{ und } 11.5 \text{ l/(m^2h)}$. Bei diesem Flux liegt die gemessene Foulingrate innerhalb der von Pollice et al. [134] und Le-Clech et al. [133] angegebenen Bereiche und deutlich unterhalb der von Zsirai et al. [160] empfohlenen Grenze von 10 mbar/d (0.42 mbar/h). Oberhalb von $121/(\text{m}^2\text{h})$ steigt die Foulingrate signifikant an und wird als kritisch angesehen. Eine leicht negative Foulingrate wurde bei $7.81/(m^2h)$ gemessen, was durch veränderte Bedingungen und einer damit einhergehenden Reduktion der Verblockung verursacht sein kann. Eine ähnliche Beziehung zwischen Foulingrate und Permeatflux wurde auch von Gui et al. [159] mit einem linearen Anstieg bei niedrigeren Flüssen und einem plötzlichen Wechsel zu einer hohen Foulingrate bei höherem Flux festgestellt. Eine zunehmende Foulingrate bei höheren Flüssen wurde auch durch Chua et al. [150] nachgewiesen und durch eine exponentiellen Beziehung ausgedrückt. Zsirai et al. [160] wiesen in ihren Messungen eine exponentielle Beziehung für reversibles Fouling (Druckanstieg innerhalb eines Filtrationszyklus) und eine lineare Beziehung für irreversibles Fouling (Druckanstieg während des 21-Stunden-Experiments) nach.



Abbildung 4.34: Foulingrate als Funktion des Permeatfluxes

Die Bestimmung des nachhaltigen und kritischen Flusses mittels Kurzzeitexperimenten wird auch in aktuellen Studien nach wie vor angewandt [230–235]. Die hier durchgeführte Analyse zeigt, dass die Bestimmung der Foulingrate als Funktion des Permeatflusses nicht auf den Labormaßstab und Kurzzeitexperimente mit konstanten Bedingungen beschränkt ist. Die Foulingrate kann auch im Pilotmaßstab mit realem Abwasser und den damit verbundenen Schwankungen über mehrere Tage und Wochen bestimmt werden.

Membranverblockungsmodelle

Zur Identifikation der Membranverblockung wurden die in Abbildung 2.15 dargestellten linearen Regressionen verwendet. Zur Regression wurden jeweils die Zeiträume mit konstantem Flux betrachtet. Die berechneten Blockierungskonstanten und deren Bestimmheitsmaß sind in den Tabellen 4.10 und 4.11 zusammengefasst. Die Anpassung der Modelle an die Messdaten finden sich in Anhang A.2.

Versuch Versuchstag	ge	V2 197-258	260-358	361-391	V3 393-451	481-566	567-706
Flux	$J_0~[l/(m^2h)]$	9,5	10,7	9,4	11,2	9,6	10,0
Kuchen- filtration	$\begin{array}{c} K_c \ [\mathrm{s/m^2}] \\ \mathrm{R^2} \end{array}$	$5,5 imes 10^{-3}$ 0,95	$5,7 imes 10^{-3}$ 0,90	$1,2 \times 10^{-3}$ 0,30	$1,1 \times 10^{-3}$ 0,44	$4.6 imes 10^{-3}$ 0,88	${1,8\times 10^{-3}\atop 0,78}$
Vollständige Blockierung	$\begin{array}{c} K_b \ [1/s] \\ R^2 \end{array}$	$3,3 \times 10^{-1}$ 0,90	$2,7 \times 10^{-1} \\ 0,91$	$9,7 \times 10^{-2} \\ 0,28$	${1,\!1\times 10^{-1}\atop 0,\!42}$	$2,7 \times 10^{-1} \\ 0,85$	${1,\!2\times 10^{-1}\atop 0,\!81}$
Standard- blockierung	$ \begin{array}{c} K_s \ [1/\mathrm{m}] \\ \mathrm{R}^2 \end{array} $	$3,7 \times 10^{-2}$ 0,92	${3,1\times 10^{-2}\atop 0,91}$	$\begin{array}{c} 1,\!0\times 10^{-2} \\ 0,\!29 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,\!0\times 10^{-2} \\ 0,\!43 \end{array}$	$\begin{array}{c} 3,\!2\times 10^{-2} \\ 0,\!86 \end{array}$	${1,\!4\times 10^{-2}\atop 0,\!81}$
Zwischen- blockierung	$ \begin{array}{c} K_i \ [1/m] \\ R^2 \end{array} $	$\begin{array}{c} 4.2 \times 10^{-2} \\ 0.93 \end{array}$	$\begin{array}{c} 3{,}9\times10^{-2} \\ 0{,}91 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,1\times 10^{-2} \\ 0,29 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,\! 1 \times 10^{-2} \\ 0,\! 43 \end{array}$	$3,5 \times 10^{-2}$ 0,87	$1,5 \times 10^{-2}$ 0,80

Tabelle 4.10: Versuche 2 und 3: Blockierungskonstanten und Bestimmtheitsmaß der linearen Regression der einzelnen Blockierungsmodelle

Tabelle 4.11: Versuch 4: Blockierungskonstanten und Bestimmtheitsmaß der linearen Regression der einzelnen Blockierungsmodelle

Versuch Versuchstage	9	V4 742-771	772-777	780-786	786-807
Flux	$J_0 \; [l/(m^2 h)]$	$9,\!8$	7,8	13,1	$12,\!3$
Kuchen- filtration	$ \begin{array}{c} K_c \ [\mathrm{s/m^2}] \\ \mathrm{R^2} \end{array} $	-9.2×10^{-4} 0,17	${-8,\!1\times10^{-3}\atop{0,36}}$	$5,9 \times 10^{-3} \\ 0,59$	$1,2 \times 10^{-2}$ 0,94
Vollständige Blockierung	$\begin{array}{c} K_b \ [1/s] \\ R^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -1.0 \times 10^{-1} \\ 0.18 \end{array}$	${-5,8\times 10^{-1}\atop 0,37}$	$\begin{array}{c} 8,\!3\times 10^{-1} \\ 0,\!56 \end{array}$	$7,3 imes 10^{-1}$ 0,87
Standard- blockierung	$ \begin{array}{c} K_s \ [1/\mathrm{m}] \\ \mathrm{R}^2 \end{array} $	$\begin{array}{c} -9.9 \times 10^{-3} \\ 0.17 \end{array}$	${-7,1\times 10^{-2}\atop 0,37}$	$\begin{array}{c} 6,6 \times 10^{-2} \\ 0,57 \end{array}$	$7,\!3\times 10^{-2}\\0,\!90$
Zwischen- blockierung	$\begin{array}{c} K_i \ [1/\mathrm{m}] \\ \mathrm{R}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -9.6 \times 10^{-3} \\ 0.17 \end{array}$	$\begin{array}{c} -6.8 \times 10^{-2} \\ 0.36 \end{array}$	$7,0\times 10^{-2} \\ 0,58$	$9,1 \times 10^{-2} \\ 0,92$

Eine eindeutige Zuordnung der Verblockungsmodelle ist nicht möglich. Aufgrund des meist linearen TMP Anstiegs lässt sich die Verblockung durch eine Kuchenfiltration

abbilden. Jedoch ergeben auch die anderen Modelle gute Annäherungen. Bei sehr geringer und negativer Verblockung sinkt dass Bestimmtheitsmaß R^2 , da nur ein geringer Zusammenhang zwischen dem filtrierten Permeatvolumen und der Änderung des TMP besteht. Ein vergleichbares Ergebnis findet sich bei Drews et al. [236]. Bei der Filtration von synthetischem Grauwasser mittels einer getauchten Flachmembran bei konstantem TMP und variierender Fluxrate konnte das Verblockungsverhalten durch keines der Modelle vollständig abgebildet werden. Erst durch eine Abbildung über fünf einzelne Zeitbereiche und damit fünf hintereinander auftauchende Verblockungsmechanismen innerhalb des nur bis zu einer Stunde dauernden betrachteten Zeitraums war eine hinreichende Nachbildung des Verblockungsverhaltens möglich. Zheng et al. [237] wendeten die Blockierungsmodelle zur Bewertung des Foulings eines Biofilm-MBR an, um unterschiedliche Betriebsbedingungen (Membrantyp, Rührergeschwindigkeiten, TMP) im Labormaßstab zu quantifizieren. Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen dem Kuchenbildungsmodell und den experimentellen Daten gefunden. Je nach Versuchsbedingung konnten die experimentellen Daten jedoch durch alle Modelle mit Bestimmheitsmaßen von $R^2 > 0.9$ abgebildet werden.

Scaling als Einflussfaktor

Auf Basis der Analyse des Rohabwassers aus dem Ablauf des UASB (siehe Kapitel 4.2) wurde im Vorfeld der Versuche Calciumcarbonat als mögliche Quelle für Scaling gesehen. Da innerhalb der Arbeit eine Möglichkeit zur Identifizierung der Fouling verursachenden Substanzen wie Kolloiden oder EPS nicht gegeben war, wird an dieser Stelle auf Basis der Prozessdaten ein Rückschluss auf mögliches Scaling gezogen. Eine starke Verblockung der Membran aufgrund von Calciumcarbonatscaling auf Basis der Betriebsdaten konnte nicht festgestellt werden. Die Foulingraten liegen bei allen Betriebsbedingungen innerhalb des subkritischen Flusses unterhalb der in der Literatur beschriebenen Foulingraten.

Die Untersuchung von Scaling spielt in Membranbioreaktoren nur eine untergeordnete Rolle, da die porösen Membranen keine Konzentrierung der gelöst vorliegenden Ionen ermöglichen und damit im Vergleich zu NF- und UO Membranen die Konzentrationspolarisation eine untergeordnete Rolle spielt. Die Untersuchungen fokussieren sich auf Scaling bei calciumreichen Abwässern, wie sie in der Papierindustrie auftreten. In der Arbeit von Simstich [238] zur thermophilen Behandlung von Abwässern aus der Papierindustrie wurde bei einer Calciumkonzentration im Zulauf von 110–180 mg/l nur ein vernachlässigbarer Scalingeffekt identifiziert. Ein positive Effekt erhöhter Calciumkonzentrationen auf den MBR Betrieb wurde in mehreren Studien nachgewiesen. Kim und Jang [239] wiesen eine höhere Beständigkeit gegenüber einer Blockierung der Poren als auch eine verbesserte Bildung eines Filterkuchens aufgrund höherer Calciumkonzentrationen nach. Die Verringerung der Kuchenwiderstands wurde auf die Abnahme von fadenförmigen Bakterien und eine bessere Ausflockung zurückgeführt, verursacht durch eine Bildung von Calciumbrücken und erhöhte Hydrophobizität der enthaltenen EPS. Zhang et al. [240] führten den positiven Effekt bei einer Dosierung von 168 mg/l Ca²⁺ ebenfalls auf die stärkere Bindung der EPS an die Flocken zurück. Arabi und Nakhla [241] verglichen drei unterschiedliche Calciumkonzentrationen im Zulauf von 35, 280 und 830 mg/l bei der Behandlung synthetischen kommunalen Abwassers miteinander. Eine erhöhte Konzentration von 280 mg/l führte gegenüber der Kontrolle mit 35 mg/l zu einer 35 % höheren Permeabilität. Der positive Effekt wurde analog zu den anderen Studien auf kationische Brückenbindung der EPS innerhalb der Flocken zurückgeführt. Erst bei einer Konzentration von 830 mg/l wurde eine Verringerung um 50 % gegenüber der Kontrolle gemessen, begründet durch Scaling.

Ein weiteres Indiz für eine im Vergleich zu organischem Fouling untergeordnete Rolle des Scalings ist die Wiederherstellung der Permabilität durch eine rein alkalische Reinigung vor Versuch 2 auf 4501/(m² h bar). Aufgrund des positiven Reinigungseffekts und der langsamen Verblockung innerhalb von Versuch 2 wurde vor Versuch 3 erneut auf eine saure Reinigung verzichtet mit dem Ziel, eine negative Beeinflussung der Membran durch chemische Reinigung weitestgehend zu vermeiden [174, 176]. Aufgrund des Nachweises von vereinzeltem Scaling bei einer Membranautospie im Verlauf von Versuch 3 nach mehr als 650 Versuchstagen wurde vor Versuch 4 die alkalische Reinigung durch eine saure Reinigung ergänzt, resultierend in einer im Vergleich zu Versuch 3 höheren Permeabilität, jedoch unterhalb des Wertes vor Versuch 2.

Fazit der Analyse der Filtrationsverläufe

In Versuch 3 wurde mit einem durchschnittlichen nachhaltigen Fluss von 9,6–11,2 l/(m²h) ein Betrieb ohne Erreichen von t_{krit} eine Betriebszeit von 329 Tagen erreicht.

Der Permeatflux liegt im Bereich der von Baumgarten [89] berichteten Werte von 5– $201/(m^2 h)$ bei der Aufbereitung unterschiedlicher Abwässer der chemischen Industrie, pharmazeutischen Industrie, Textilverarbeitung und aus der Behandlung von Abfällen. Chmiel et al. [18] erreichten dagegen bei der Aufbereitung von Abwasser der Fruchtsaftherstellung höhere Flüsse von $141/(m^2 h)$ mit dem dort eingesetzten Membranbioreaktor.

Nach fast einem Betriebsjahr ohne chemische Reinigung blieben fast 50 % der Permeabilität erhalten. Die bei Le-Clech et al. [133] aus mehreren Studien zusammengetragenen Werte zur kritischen Zeit t_{krit} mit maximal 1200 h, bzw. 50 Tagen werden in dieser Arbeit deutlich überschritten. Auch in aktuellen Studien, in denen Verfahren zur Verringerung des Foulings verwendet wurden, durch beispielsweise aerobe Granulatschlamm-MBR [242], die Zugabe von Trägermaterial [243] oder situ Ozonisierung [244], ist die ermittelte Standzeit kürzer. Auch in MBR im industriellen Maßstab werden nach wie vor chemische (Zwischen-)Reinigungen in regelmäßigen Intervallen eingesetzt [245, 246].

Die chemischen Reinigungen haben einen positiven Effekt auf die Permeabilität. Eine Aufrechterhaltung der Permeabilität allein durch alkalische Reinigungen ist über mehr als zwei Jahre möglich. Eine saure Reinigung erzielte einen zusätzlichen positiven Effekt. Zu Beginn von Versuch 3 betrug die Permeabilität mit $2401/(m^2 h bar)$ ca. 56% der zu Beginn von Versuch 2 gemessenen Permeabilität. Durch die kombinierte alkalische und saure Reinigung wurde die Permeabilität zu Beginn von Versuch 4 auf 80% der Anfangspermeabilität von Versuch 2 erhöht.

4.4.5 Entwicklung des Transmembrandruckes innerhalb der Filtrationsintervalle

Für eine Vergleichbarkeit verschiedener Membranverfahren wird in der Regel die Permeabilität angegeben. Die Berechnung der Membranpermeabilität ist als Instrument zur Langzeitüberwachung der Membranen geeignet für normierte Auswertungen und den Vergleich zwischen einzelnen Versuchen. Zur Berechnung der Permeabilität wird der Mittelwert des TMP im Filtrationsintervall berechnet. Somit haben plötzliche Änderungen des TMP am Ende jedes Filtrationsintervalls wenig Einfluss auf die durchschnittliche Permeabilität. Frühere Untersuchungen konzentrieren sich auf Fouling als durchschnittliche Zunahme des TMP (oder den Verlust der Permeabilität) über mehrere Zyklen oder Beobachtung der TMP-Zunahme innerhalb eines Filtrationszyklus nur für einen kurzen Zeitraum. Christensen et al. [156] führten beispielsweise Experimente mit einem konstanten TMP von 3 kPa durch und beobachteten einen Flussrückgang innerhalb jedes Zyklus, jedoch nur über einen maximalen Zeitraum von 30 Tagen. Der Fluss nahm innerhalb der ersten sieben Betriebstage des Pilot-MBR um 30% ab. Zsirai et al. [160] berichteten über reversibles Fouling als Funktion des Permeatflusses, basierend auf der Beobachtung von nur sechs Zyklen (1 h) für jeden getesteten Flux. Innerhalb der 21-stündigen Filtrationsexperimente wurde ein irreversibles Fouling festgestellt. Für einen Langzeitbetrieb unter realistischen Bedingungen sind die Flüsse zu niedrig, um nach Stunden oder Tagen reversibles oder irreversibles Fouling erkennen zu lassen. Höhere Flüsse würden dagegen den Bedarf an chemischen Reinigungen aufgrund der höheren Foulingrate steigern. Um den zeitlich begrenzenden Faktor zu überwinden, wurden die Druckprofile während der Filtration und Relaxation während des gesamten Versuchs 3 beobachtet, in dem der MBR innerhalb des ermittelten nachhaltigen Flusses über 329 Tage ohne chemische Reinigung betrieben wurde.

Druckverlauf innerhalb der Filtrations- und Pausenintervalle

Abbildung 4.35 zeigt vier Zyklen für drei verschiedene Tage zu Beginn (Tag 13), in der Mitte (Tag 90) und am Ende (Tag 314) des Versuchs. Aufgetragen ist der Druck an der Permeatpumpe $(p_0, bzw. p_{Filtr.})$ als Funktion der Zeit und des gegebenen Brutto-Permeatflusses $J_{P,brutto}$. Einem Pausenintervall von 1 Minute folgt ein Filtrationsintervall von 4 Minuten. Während der einminütigen Entspannung wurde der hydrostatische Druck des Membranbeckens p_0 auf der Saugseite der Permeatpumpe von 200–220 mbar gemessen. Zu Beginn der Filtration nahm der Permeatdruck $p_{Filtr.}$ innerhalb der ersten 30 Sekunden ab, bis der eingestellte Wert des Permeat-Bruttoflusses erreicht war. An Tag 13 war die Abnahme des Permeatdrucks gering und lag konstant bei 160 bis 180 mbar nach Erreichen des eingestellten Permeatflusses. Während der Filtrationspause stieg der Druck sofort auf den hydrostatischen Druck an. Das Profil von Tag 90 zeigt einen ähnlichen Verlauf des Permeatdrucks während der Filtration bei einem niedrigeren konstanten Niveau von 130-170 mbar. Nach Umschalten auf das Pausenintervall ist das Druckprofil identisch mit Tag 13 und der hydrostatische Druck wurde sofort erreicht. Ein Beispiel einer blockierten Membran am Ende des Experiments ist für Tag 314 angegeben, an dem eine zunehmende Blockierung die Filtrationsintervalle mit einer kontinuierlichen Abnahme des Permeatdrucks beeinflusste.



Abbildung 4.35: Druckprofil während der Filtrations- und Pausenintervalle zu Beginn (Tag 13), Mitte (Tag 90) und Ende (Tag 314) von Versuch 3

Aufgrund der Streuung der Druckmessungen während der Filtrationszyklen wurde der Mittelwert von 288 Zyklen (24 Stunden) berechnet, dargestellt in Abbildung 4.36. Der Tagesmittelwert jedes einzelnen Messzeitpunktes zeigt deutlich, dass es zwischen Tag 13 und Tag 90 zu einer leichten Blockierung der Membran kam mit einem niedrigeren Permeatdruck während des Filtrationsintervalls von 150 mbar gegenüber 170 mbar und identischem Profil im Pausenintervall. An Tag 314 war die Membran signifikant verblockt und der Permeatdruck nahm bis zum Ende des Filtrationsintervalls kontinuierlich ab auf bis zu 40 mbar. Der hydrostatische Druck wurde während des Pausenintervalls nicht erreicht, was auf eine unvollständige Regeneration der Membran hindeutet.



Abbildung 4.36: Zeitabhängige Funktion des Permeatdrucks während der Pause und der Filtration als Mittelwerte mit Standardabweichung der Tage 13, 90 und 314

Vergleich zwischen Druckverlauf, Transmembrandruck und Permeabilität

Da das Druckprofil der Pausenphasen ein guter Marker für die Blockierung der Membran zu sein schien, wurden vier Druckstufen bei 150, 160, 180 und 190 mbar ausgewählt und die Zeit aufgetragen, die benötigt wird, bis sich dieser Druck ab Start des Pausenintervalls an der Permeatpumpe einstellt (z.B. 12 Sekunden, um 150 mbar an Tag 314 zu erreichen, illustriert durch den orangenen Pfeil in Abbildung 4.36). Diese Zählung wurde für mehrere Tage innerhalb von Versuch 3 durchgeführt und mit den Verläufen der Permeabilität und des TMP verglichen, dargestellt in Abbildung 4.37. Während der ersten 130-140 Tage wurde keine Verzögerung der Entspannung beobachtet und die Druckstufen wurden sofort erreicht. Innerhalb dieses Zeitraums nahm die Permeabilität von 250 auf $1501/(m^2 h bar)$ ab. Bis VT 290 stieg die Zeit bis zum Erreichen der einzelnen Druckniveaus konstant, einhergehend mit einem Verlust der Permeabilität. Ab VT 290 kam es zu einem plötzlichen Anstieg der Zeiten. Die Permeabilität blieb dagegen annähernd konstant. Die Unterschiede ergeben sich aus den unterschiedlichen Berechnungsmetho-



Abbildung 4.37: Dauer bis zum Erreichen des angegebenen Druckes an der Permeatpumpe innerhalb des Pausenintervalls im Vergleich zur Membranpermeabilität P_N und dem TMP

den. Die Permeabilität nimmt zu Beginn des Experiments stärker ab, da selbst geringe Druckänderungen an einer leicht blockierten Membran zu einem messbaren Abfall der immer noch hohen Permeabilität führen. Auf die Regeneration der Membran innerhalb des Pausenintervalls haben diese Permeabilitätsverluste keine Auswirkung. Am Ende des Versuchszeitraums liegt die Permeabilität bereits auf einem niedrigen Niveau von 80–1001/(m² h bar). Änderungen des Transmembrandrucks wirken sich nur mäßig auf die Permeabilität aus. Für die Regeneration innerhalb des Pausenintervalls ist jedoch der am Ende des Filtrationsintervalls angelegte Druck entscheidend. Infolgedessen verschlechtert sich die Regeneration im Pausenintervall innerhalb weniger Tage. Der plötzliche Anstieg der Zeiten ähnelt den in der Literatur beschriebenen Verläufen des TMP mit einem linearer Anstieg in Phase I, gefolgt von einer exponentiellen Phase II [131]. Im Gegensatz dazu ist hier die Änderung des TMP immer noch linear ohne einen Übergang in einen exponentiellen Anstieg.

Fazit

Beide Parameter, sowohl die Permeabilität als auch der an der Permeatpumpe anliegende Druck eignen sich zur Beurteilung der Membranverblockung. Anhand der Permeabilität wird direkt nach einer chemischen Reinigung die erneute Verblockung der Membranen sichtbar. Über den Permeabilitätsverlust wird früh erkannt, ob ein zu hoher transmembraner Flux für den Betrieb gewählt wurde. Eine Entscheidung, wann eine chemische Reinigung durchgeführt werden sollte, wird dagegen anhand der Betrachtung der Druckniveaus deutlich, insbesondere anhand der Regeneration in der Pausenzeit. Dieses Verfahren zeigt, dass die Überwachung des Relaxationsintervalls eine Membranverblockung vor dem Nachweis des TMP-Anstiegs oder des Permeabilitätsverlusts anzeigt und als Indikator für die Notwendigkeit einer chemischen Reinigung verwendet werden kann.

4.4.6 REM/EDX Analysen der Membranoberflächen

Die MBR Membranen wurden einer Membranautopsie unterzogen. Die Analyse der Proben erfolgte mittels REM und EDX. Nachfolgende Abbildungen zeigen Aufnahmen der Membran, welche im Rahmen der alkalischen und sauren Reinigung nach Versuch 3 entnommen wurden. Durch den Vergleich der Aufnahmen wird der Effekt der einzelnen Reinigungsschritte beurteilt.

Membran vor der Reinigung

Abbildung 4.38 zeigt eine Aufnahme der VRM Membran vor der Reinigung unter dem REM. In der Übersichtsaufnahme sind großflächige Ablagerungen auf der Membran sichtbar. In der Detailaufnahme sind neben bis zu 100 μ m großen Salzschichten, die auch auf der Übersichtsaufnahme sichtbar sind, auch kleine Partikel von nur wenigen μ m Durchmesser zu erkennen. Zur Analyse der elementaren Zusammensetzung der Partikel



Abbildung 4.38: REM Aufnahmen der ungereinigten VRM Membran, links: Großflächige Aufnahme; rechts: Detailaufnahme

wurden EDX Messungen durchgeführt, sowohl größerer Bereiche von 400 μ m Kantenlänge als auch einzelner Partikel. Abbildung 4.39 zeigt die elementare Zusammensetzung im Durchschnitt und die einzelner Partikel. In der Durchschnittsmessung werden nur die Elemente Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Schwefel (S) erfasst. Diese Elemente sind auch Bestandteile der aus PES hergestellten Membran. Daher kann für diese Elemente nicht zwischen dem Membranmaterial oder einem Belag auf der Oberfläche der Membran unterschieden werden. In der EDX Analyse einzelner Partikel werden dagegen unterschiedliche Zusammensetzungen erfasst, welche auf verschiedene anorganische Verblockungen Hinweise geben. Calcium (Ca) und Phosphor (P) wurden in allen Partikeln nachgewiesen. In einzelnen Partikeln sind Natrium (Na), Magnesium (Mg), Aluminium (Al) und Silizium (Si) nachweisbar. Carbonatscaling kann durch die Anhebung des pH-Wertes im Membranbioreaktor erklärt werden. Insbesondere Abwasser aus Anaerobanlagen weißt erhöhte CO_2 Konzentrationen auf. Durch den im Biogas höheren CO_2 Anteil von bis zu 40 % steigt der Partialdruck und damit der im Abwasser gelöste Anteil. Durch die Belüftung in der Flotation und im MBR wird das CO_2 gestrippt [89]. Als Folge steigt der pH-Wert von 7,4-7,5 im Ablauf des UASB Reaktors auf 7,8-8,2 im Permeat des MBR. Es wird angenommen, dass neben Calciumcarbonat auch Phosphatverbindungen zu einer vereinzelten Verblockung der Membran geführt haben.



Abbildung 4.39: EDX Aufnahme der ungereinigten VRM Membran

Membran nach der alkalischen Reinigung

Abbildung 4.40 zeigt Aufnahmen nach der alkalischen Reinigung der Membran mit Natronlauge und Natriumhypochlorit. Salze wurden durch die Reinigung nicht gelöst. Einzelne Salzpartikel heben sich optisch deutlich von der größtenteils bereits frei gelegten Membranoberfläche ab. Ein die Partikel umschließender organischer Belag wurde von der Membranoberfläche gelöst. Die EDX Aufnahme bestätigt das Ergebnis. Die Partikel bestehen ausschließlich aus Salzverbindungen. Durch das Freispülen lassen sich auch die höheren Peaks erklären, da ohne den organischen Belag mehr Atome innerhalb der Partikel (z.B. Al) angeregt werden. Die EDX-Messung eines größeren Bereichs (Durchschnitt) zeigt keine auffälligen Peaks, die auf ein großflächiges Scaling hindeuten, sich deckend mit der REM Aufnahme.



Abbildung 4.40: REM Aufnahmen der VRM Membran nach der alkalischen Reinigung, links: Großflächige Aufnahme; rechts: Detailaufnahme



Abbildung 4.41: EDX Aufnahme der VRM Membran nach der alkalischen Reinigung

Membran nach der sauren Reinigung

Mit einer nachfolgenden sauren Reinigung mit Zitronensäure ließen sich die anorganischen Beläge vollständig von der Membran entfernen. Die EDX Aufnahme der gereinigten Membran wurde mit der einer neuen Membran verglichen. In der Aufnahme wurden lediglich die im Membranmaterial (PES) enthaltenen Elemente Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Schwefel (S), nachgewiesen.



Abbildung 4.42: REM Aufnahme der VRM Membran nach der sauren Reinigung



Abbildung 4.43: EDX Aufnahme der VRM Membran nach der sauren Reinigung

Fazit der REM/EDX Analyse

Durch die rein alkalische Reinigung wird ein auf der Membran befindlicher Biofilm entfernt. Dadurch wird ein Großteil der Membranpermeabilität wieder hergestellt. Einzelne Salzpartikel blockieren weiterhin die Membran, wenn auch nicht großflächig. Durch die raue Oberfläche begünstigen diese Partikel Biofouling. Der Nachweis der einzelnen Elemente vor und nach der Reinigung ist vergleichbar mit den Messungen von Niwa et al. [223] bei der Analyse keramischer Membranen. Diese wurden in einem MBR als getauchte Membranen zur Reinigung industrieller Abwässer eingesetzt. Auf den benutzten Membranen wurden hauptsächlich Kohlenstoff (C), Phosphor (P), Siliciumdioxid (Si), Calcium (Ca), Eisen (Fe) und Magnesium (Mg) nachgewiesen. Sowohl auf der gereinigten als auch der neuen Membran wurden ausschließlich Sauerstoff (O) und Aluminium (Al) detektiert, welche Bestandteile der Keramikmembran sind. Niwa schließt daraus, dass die behandelten Industrieabwässer große Mengen anorganischer Verbindungen enthalten, welche durch die Reinigung vollständig entfernt werden können.

Die Ergebnisse der REM/EDX Analyse decken sich mit der Messung der Permeabilität im Versuchsverlauf. Vor Versuch 3 wurde ausschließlich eine alkalische Reinigung durchgeführt. Die Permeabilität lag zum Versuchsbeginn bei $220 l/(m^2 h bar)$. Durch die Kombination aus alkalischer und saurer Reinigung vor Versuch 4 wurde eine höhere Anfangspermeabilität von $350 l/(m^2 h bar)$ erzielt.

4.5 Ultrafiltration

An der druckbetriebenen Ultrafiltration wurde untersucht, ob diese einen positiven Effekt auf den Betrieb der nachfolgenden Umkehrosmose hat. Die Bewertung der Ultrafiltration erfolgt auf Basis der abwasserrelevanten Parameter CSB, TOC, und NO₃-N. Die Parameter BSB₅, NH₄-N und NO₂-N wurden nicht untersucht, da diese bereits im Permeat der VRM im Bereich der Nachweisgrenze lagen. Der Betrieb der UF wird in drei Phasen eingeteilt. Die Inbetriebnahme erfolgte an VT 128 mit einer Hyflux Membran zur Untersuchung der Ultrafiltration unter moderaten Permeatflüssen. Mit Ausnahme einer Pause zwischen VT 459 und VT 498 war die Membran bis VT 685 in Betrieb. Von VT 685 bis VT 737 wurde der Betrieb der UF gestoppt und die nachfolgende Umkehrosmose direkt mit dem Permeat der VRM beschickt, um den Effekt auf den Betrieb der Umkehrosmose mit und ohne vorgeschaltete UF zu untersuchen. Aufgrund einer ausreichend hohen Standzeit der Hyflux Membran war das Ziel des abschließenden Versuchszeitraums die Untersuchung der Auswirkung eines höheren Permeatflusses auf die Foulingneigung der Membran im Langzeitbetrieb. An VT 737 wurde die Membran der Firma InnoWa Water eingebaut. Der Wechsel des Herstellers war nötig, da von Hyflux kein gleichwertiges Modul mit geringerer Membranfläche erhältlich war. Ein Betrieb der Hyflux Membran mit höheren Membranflüssen wäre dagegen nur über einen kurzen Zeitraum möglich gewesen, da der Wasserbedarf eine Erhöhung des Permeatflusses im MBR oberhalb des kritischen Flusses notwendig gemacht hätte.

Vorauch	St	Dauer	
Versuch	Datum	Versuchstag	[d]
Hyflux Membran	01.12.2010	128	557
Kein Betrieb	10.06.2012	685	52
InnoWa Membran	01.08.2012	737	68

Tabelle 4.12: Versuchszeiträume der Ultrafiltration

4.5.1 Betriebsdaten der UF

Hyflux Membran

Die Hyflux Membran besteht aus PES mit einem MWCO von 120 kDa und wird im Out-In Modus betrieben. Der Betrieb verlief weitestgehend störungsfrei. Abbildung 4.44 zeigt die Entwicklung der Permeabilität im Versuchsverlauf. In den ersten sechs Monaten des Betriebes wurde die Ultrafiltration kontinuierlich betrieben und der Flux auf $31 \, l/(m^2 \, h)$ gesteigert, ohne dass ein messbarer Abfall der Permeabilität gemessen wurde. Der Betriebsdruck lag in diesem Zeitraum bei ca. 0,3 bar. Zwischen den Tagen 260 bis 289 wurde der Betrieb aufgrund von Umbaumaßnahmen an der UF ausgesetzt. Nach erneutem Start des Betriebes verblockte die Membran zunehmend. An VT 374 wurde die Membran alkalisch gereinigt. Auf eine zusätzliche saure Reinigung wurde zunächst verzichtet aufgrund des im gesamten Versuchsverlauf moderaten Verlusts der Permeabilität und der positiven Erfahrung mit einer rein alkalischen Reinigung des MBR. Die alkalische Reinigung brachte im Vergleich zum MBR-Betrieb nur eine kurzfristige Verbesserung. Innerhalb von 50 Tagen fiel die Permeabilität erneut, bis ein kontinuierlicher Betrieb der Anlage aufgrund des Erreichens des maximal zulässigen Betriebsdruckes von 2,5 bar nicht mehr möglich war. Eine nachfolgende alkalische Reinigung an VT 436 erzielte keinen Effekt mehr. Zwischen VT 459 und 498 wurde der Betrieb der Ultrafiltration für 40 Tage ausgesetzt. Nach einer kombinierten alkalischen und sauren Reinigung wurde die Anfangspermeabilität der Membran erreicht und der Betrieb bis zum Ausbau der Membran an VT 685 ohne Störung fortgesetzt.



Abbildung 4.44: Transmembraner Flux und auf 20°C normierte Permeabilität im Betrieb der Hyflux Ultrafiltrationsmembran

InnoWa Membran

Die InnoWa Membran wurde an VT 737 in Betrieb genommen mit einem Flux von 701/(m² h). Im Betrieb kam es innerhalb von 12 Tagen zu einer Verblockung der Membran und einen Abfall der Permabilität von 6001/(m² h bar) auf unter 1001/(m² h bar). An VT 752 erfolgte eine kombinierte alkalische und saure Reinigung. Aufgrund einer Störung an der Anlage mit dem Durchflusssensor waren nur vereinzelte kurze Filtrationsintervalle möglich. Nach Behebung der Störung wurde die Membran an VT 784 erneut alkalisch und sauer gereinigt. Ein zweiter Filtrationsversuch führte zu einer Verblockung und einem vollständigen Verlust der Permeabilität innerhalb von 7 Tagen.



Abbildung 4.45: Transmembraner Flux und auf 20°C normierte Permeabilität im Betrieb der InnoWa Ultrafiltrationsmembran

4.5.2 Analyse der Filtrationskurven

Kritischer Fluss

Der Anstieg des TMP verläuft weitestgehend linear (Abb. 4.46). Zu Beginn des Versuchs wurden Foulingraten bis 1,97 mbar/d gemessen. Eine Betriebspause ab VT 260 führte zu einem deutlichen Anstieg der Foulingrate nach Wiederinbetriebnahme der UF auf 15,1 mbar/d und einen damit verbundenen linearen Ansteig des TMP auf bis zu 1,5 bar. Die an VT 374 durchgeführte alkalischen Reinigung führte kurzfristig zu einer deutlichen Reduktion des TMP auf unter 500 mbar und zu einer leicht negativen Foulingrate. Auffällig ist Verkürzung des subkritischen Zeitraums t_{krit} auf wenige Tage bis zum exponentiellen Anstieg des TMP, welche durch eine nachfolgende alkalische Reinigung (VT 436) nicht regeneriert werden konnte. Erst eine kombinierte alkalische und saure Reinigung (VT 497) war erfolgreich und der Betrieb wurde fortgesetzt ohne Wechsel in eine exponentielle Foulingrate.



Abbildung 4.46: TMP Anstieg im Betrieb der Hyflux Ultrafiltrationsmembran, rot gestrichelt sind die Zeitpunkte der chemischen Reinigung

Die Foulingraten (Tab. 4.13) schwanken bei gegebenem Permeatflux von $30-321/(m^2 h)$ deutlich zwischen 1,97 und 5,87 mbar/d und liegen oberhalb der des MBR. Da insbesondere nach der kombinierten alkalischen und sauren Reinigung ab VT 498 ein durchgehender Betrieb über 188 Tage erreicht wurde, wird der gegebene Flux dennoch als subkritisch angesehen.

Versuchstag	${ m Flux}~{ m J_P} [{ m l}/({ m m^2}{ m h})]$	${ m Fouling rate} \ { m dTMP/d}t \ [m mbar/d]$
149-176	17,2	-0,12
200-260	$30,\!6$	1,97
305-374	31,4	15,1
375-401	29,7	-1,15
546-599	32,0	4,40
610-652	29,7	0,05
662-685	$_{30,0}$	$5,\!87$

Tabelle 4.13: Linearer Anstieg des Transmembrandruckes dTMP/dt innerhalb des Betriebs der Hyflux Ultrafiltrationsmembran in Abhängigkeit des Fluxes

Der Betrieb der Innowa Membran erfolgte mit $70 l/(m^2 h)$ oberhalb des kritisches Flusses. Die Foulingraten liegen in allen Fällen über den Foulingraten der Hyfluxmembran und es kam innerhalb von maximal 10 Tagen zu einem exponentiellen Anstieg des TMP.



Abbildung 4.47: TMP Anstieg im Betrieb der InnoWa Ultrafiltrationsmembran, rot gestrichelt sind die Zeitpunkte der chemischen Reinigung

Tabelle 4.14: Linearer Anstieg des Transmembrandruckes dTMP/dt innerhalb des Betriebs der InnoWa Ultrafiltrationsmembran in Abhängigkeit des Fluxes

Versuchstag	$\begin{array}{c} {\rm Flux} \ {\rm J_P} \\ [{\rm l}/({\rm m^2}{\rm h})] \end{array}$	${ m Fouling rate} \ { m dTMP/d}t \ [m mbar/d]$
737-747	69,2	19,7
791-792,5	68,5	36,8
792,5-798	68,5	190

${\it Membranverblockungsmodelle}$

Die Nachbildung der Verblockung ist nicht eindeutig bestimmbar. Für Bereiche mit linearem Anstieg des TMP werden mittels des Modells zur Kuchenfiltration die besten Übereinstimmungen erzielt. In Tabelle 4.15 sind die anhand des linearen Fittings bestimmten Blockierungskonstanten und das Bestimmtheitsmaß abgebildet. Der Vergleich zwischen den Modellen und den Messwerten findet sich in Anhang A.3 und A.4. Die Werte der Blockierungkonstanten sind im Vergleich bei der InnoWa Membran erwartungsgemäß höher.

Versuchsta	ge	149-176	200-260	305-374	375-401	401-428
Flux	$J_0 \; [l/(m^2 h)]$	17,2	30,6	31,4	29,7	29,7
Kuchen- filtration	$ \begin{array}{c} K_c \ [\mathrm{s/m^2}] \\ \mathrm{R^2} \end{array} $	$\begin{array}{c} -2.2 \times 10^{-4} \\ 0.12 \end{array}$	4.0×10^{-4} 0,94	1.8×10^{-3} 0.97	$\begin{array}{c} -6.2 \times 10^{-5} \\ 0.02 \end{array}$	$1,4 \times 10^{-2}$ 0,90
Vollständige blockierung	$\begin{array}{c} K_b \ [1/s] \\ R^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -6.7 \times 10^{-2} \\ 0.11 \end{array}$	$2,5 imes 10^{-1}$ 0,92	5.1×10^{-1} 0,94	$\begin{array}{c} -5.0 \times 10^{-2} \\ 0.02 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,3\\ 0,99\end{array}$
Standard- blockierung	$\begin{array}{c} K_s \ [1/\mathrm{m}] \\ \mathrm{R}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -3.9 \times 10^{-3} \\ 0.12 \end{array}$	$9,0 \times 10^{-3}$ 0,92	$2,0 \times 10^{-2}$ 0,96	$-1.7 \times 10^{-3} \\ 0.02$	5.8×10^{-2} 1,00
Zwischen- blockierung	$ \begin{array}{c} K_i \ [1/\mathrm{m}] \\ \mathrm{R}^2 \end{array} $	$\begin{array}{c} -3.9 \times 10^{-3} \\ 0.12 \end{array}$	$9,9 imes 10^{-3}$ 0,93	$2,6 \times 10^{-2}$ 0,97	$-1.8 \times 10^{-3} \\ 0.02$	$8,3 \times 10^{-2}$ 0,99

Tabelle 4.15: UF: Blockierungskonstanten und Bestimmtheitsmaß der linearen Regression der einzelnen Blockierungsmodelle der Hyflux Membran

Versuchsta	ge	428-430	546-599	610-652 662	-685
Flux	$J_0~[l/(m^2h)]$	29,7	32,0	29,7	30,0
Kuchen- filtration	$ \begin{array}{c} K_c \ [\mathrm{s/m^2}] \\ \mathrm{R^2} \end{array} $	$9,4 \times 10^{-3}$ 0,99	$8,8 imes 10^{-4}$ 0,97	$\begin{array}{c} -8.4\times 10^{-5} \ 7.5\times \\ 0.16 \end{array}$	10^{-4} 0,84
Vollständige blockierung	$ \begin{array}{c} K_b \ [1/s] \\ R^2 \end{array} $	$\substack{6,1\\0,99}$	$6,5 imes 10^{-1} \\ 0,91$	$\begin{array}{c} -9.4\times 10^{-2} \ 4.9\times \\ 0.18 \end{array}$	$ \begin{array}{l} 10^{-1} \\ 0,86 \end{array} $
Standard- blockierung	$ \begin{array}{c} K_s \ [1/\mathrm{m}] \\ \mathrm{R}^2 \end{array} $	$2,2 \times 10^{-1}$ 0,99	$2,3 imes 10^{-2}$ 0,92	$\begin{array}{c} -3.1\times 10^{-3} \ 1.7\times \\ 0.18 \end{array}$	$ \begin{array}{r} 10^{-2} \\ 0,86 \end{array} $
Zwischen- blockierung	$ \begin{array}{c} K_i \ [1/\mathrm{m}] \\ \mathrm{R}^2 \end{array} $	$2,4 \times 10^{-1}$ 0,99	$2,5 imes 10^{-2}$ 0,93	$\begin{array}{c} -3.1\times 10^{-3} \ 1.9\times \\ 0.18 \end{array}$	$ \begin{array}{r} 10^{-2} \\ 0,85 \end{array} $

Tabelle 4.16: UF: Blockierungskonstanten und Bestimmtheitsmaß der linearen Regressionder einzelnen Blockierungsmodelle der InnoWa Membran

Versuchsta	ge	737-742	742-747	747-750	791-792	792-798	798-799
Flux	$J_0~[l/(m^2h)]$	69,2	69,2	69,2	68,5	68,5	68,5
Kuchen- filtration	$ \begin{array}{c} K_c \ [\mathrm{s/m^2}] \\ \mathrm{R^2} \end{array} $	$4,4 \times 10^{-4}$ 0,62	${\begin{array}{c} 1,3\times 10^{-3}\\ 0,88\end{array}}$	$5,7 imes 10^{-3}$ 0,95	${\begin{array}{c} 1,7\times 10^{-3}\\ 0,91 \end{array}}$	$5,4 imes 10^{-3}$ 1,00	$7,1 \times 10^{-3} \\ 0,88$
Vollständige blockierung	$ \begin{array}{c} K_b \ [1/s] \\ R^2 \end{array} $	$\substack{1,7\\0,60}$	$3,1 \\ 0,89$	$\begin{array}{c} 1,6\times 10^1 \\ 0,99 \end{array}$	$\begin{array}{c} 6,3\\ 0,92 \end{array}$	$\substack{6,3\\0,87}$	$\begin{array}{c} 1,1\times 10^1\\ 0,96\end{array}$
Standard- blockierung	$\begin{array}{c} K_s \ [1/\mathrm{m}] \\ \mathrm{R}^2 \end{array}$	$2,6 imes 10^{-2}$ 0,61	${5,1\times 10^{-2}\atop 0,90}$	$2,\!6\times 10^{-1}_{0,99}$	$9,7 \times 10^{-2} \\ 0,92$	${1,2\times 10^{-1}\atop 0,92}$	$2,9 \times 10^{-1} \\ 0,94$
Zwischen- blockierung	$ \begin{array}{c} K_i \ [1/\mathrm{m}] \\ \mathrm{R}^2 \end{array} $	$2,8 \times 10^{-2}$ 0,61	$6,0 imes 10^{-2}\ 0,91$	$2,\!9\times 10^{-1}\\0,\!98$	$1,\!0\times 10^{-1} \\ 0,\!92$	${1,5\times 10^{-1}\atop 0,96}$	$3,\!3\times 10^{-1}_{0,92}$

Der TMP Verlauf der Hyflux Membran zwischen den Versuchstagen 375-430, dargestellt in Abbildung 4.46, entspricht den in der Literatur beschriebenen Phasen mit (I) linearem subkritischem Druckanstieg, (II) gefolgt von einem exponentiellem Anstieg des Druckes und (III) Übergang in eine lineare Phase mit deutlich erhöhter Foulingrate. Die drei Phasen lassen sich in größter Annäherung mittels Kuchenfiltration, gefolgt von einer Standardblockierung und einer erneuten Kuchenfiltration abbilden.



Abbildung 4.48: Anpassung der Blockierungmodelle im Betrieb der Hyflux Ultrafiltrationsmembran, VT 374-430

Die Identifizierung der Verblockung von MF/UF-Membranen nach dem Modell von Hermia anhand der vier beschriebenen Blockierungsmechanismen wird in der Literatur mehrfach beschrieben. Iritani et al. [247] untersuchten die Verblockung vier unterschiedlicher Mikrofiltrationsmembranen durch eine synthetische Proteinlösung. Eine vollständige Abbildung der Filtrationskurve konnte durch keines der vier Modelle erreicht werden. Jacob et al. [248] kamen in ihren Filtrationsexperimenten zu dem Ergebnis, dass zwei oder mehr Blockierungmechanismen parallel auftreten. Es wurde geschlossen, dass eine gute mathematische Abbildung der Messdaten durch einen Blockierungsmechanismus nicht zwingend darauf hindeuten muss, dass dieser Blockierungsmechanismus das Fouling hinreichend physikalisch beschreibt. Brião und Tavares [249] untersuchten die Blockierungsmechanismus von UF Membranen bei der Filtration von Waschwässern einer Molkerei. In Abhängigkeit von der Überströmungsgeschwindigkeit wurde durch eine Kuchenfiltration (0,79 m/s) oder eine vollständige Blockierung (1,42 und 2,23 m/s)die beste Anpassung an die experimentellen Daten erzeugt. Jedoch beschrieb keines der Modelle die Blockierung vollständig. Bei einer hohen Überströmungsgeschwindikeit von 2,23 m/s wurde zu Beginn des Filtrationsintervalls eine vollständige Porenblockierung identifiziert, die in eine Kuchenfiltration überging. In weiteren Untersuchungen wurden die Filtrationskurven durch Variation des Blockungsindex n nachgebildet, anstatt einen

festen Blockungsindex für eines der Modelle einzusetzen. Sowohl bei der Ultrafiltration von Kanalwasser [250] als auch der von vorgereinigtem Abwasser der Petrochemie [251] konnten die Filtrationskurven nur durch eine Variation von n abgebildet werden. Zu Beginn der Filtration lag ein hoher Blockungsindex im Bereich von 2-10 vor, welcher im Filtrationsverlauf auf nahezu 0 abfiel.

4.5.3 REM/EDX Analysen der Membranoberflächen

Bei Untersuchungen der Hyflux Membran unter dem REM wurden Ablagerungen auf der Außenseite der Hyflux Membran identifiziert. Die in der Übersichtsaufnahme sichtbaren Risse in der Membranstruktur stammen vom Trocknen der Membran. Die Zusammensetzung der Elemente ist vergleichbar mit den Aufnahmen der VRM Membran.



Abbildung 4.49: REM Aufnahmen der Außenseite der Hyflux Membran; links: Großflächige Aufnahme; rechts: Detailaufnahme



Abbildung 4.50: EDX Aufnahmen der Außenseite der Hyflux Membran

4.5.4 Reinigungsleistung der Ultrafiltrationsmembranen

Anhand von Abbildung 4.51 wird deutlich, dass die Ultrafiltration keinen messbaren positiven Effekt auf die Reinigung des Abwassers hat. Der CSB wird im Durchschnitt um 3% reduziert, der TOC um 5%. Auf die Anionen und Kationen im Abwasser hat die Ultrafiltration wie erwartet keine Auswirkung.



Abbildung 4.51: Verhältnis der gemessenen Parameter vor und nach der Ultrafiltration sowie Mittelwerte im Permeat der UF, n=11

Im Zulauf und im Permeat der UF wurde des Weiteren die Anzahl der KBE pro ml bestimmt und ein Nachweis koliformer Keime geführt. Die Werte sind in Anhang A.5 gelistet. Eine Keimreduzierung fand nur bedingt statt. Die KBE Werte schwankten sowohl im Zulauf als auch im Permeat der UF. Lediglich die Häufigkeit des Nachweises koliformer Keime wurde durch die UF messbar reduziert. Bei dieser Betrachtung ist zu berücksichtigen, dass die Anlagen nicht steril betrieben wurden und eine Rückverkeimung nicht ausgeschlossen werden kann.

4.5.5 Fazit zur Ultrafiltration

Die Ultrafiltration hat keinen positiven Effekt auf die Reinigung des Abwassers. Der Hauptgrund liegt im geringen Unterschied der Trenneigenschaften zwischen der getauchten VRM Membran und der druckbetriebenen UF. Der MWCO der Hyflux Membran ist mit 120 kDa nur geringfügig kleiner als die VRM Membran mit einem MWCO von 150 kDa. Die zusätzliche Ultrafiltration kann daher als Schutzfilter für die nachgeschaltete Umkehrosmose angesehen werden, falls es zu einem Durchbruch des MBR kommen sollte.

4.6 Umkehrosmose

Die Umkehrosmose wurde an VT 297 in Betrieb genommen. An der Anlage wurden zehn Versuchsreihen durchgeführt. In vergangenen Arbeiten wurde eine Standzeit von 80 Stunden [9], bzw. 4-7 Tagen [252] mit vorgereinigtem Brauereiabwasser erreicht. Ziel war es, Brauchwasser in Trinkwasserqualität zu produzieren bei gleichzeit möglichst langem Betrieb der Membranen ohne chemische Reinigung.

4.6.1 Berechnung des Scalingpotentials

Zur Abschätzung des Scalingpotentials wurde das Permeat der Ultrafiltration mittels ICP analysiert und das Potential für Scaling durch Calciumsulfat, Bariumsulfat, Strontiumsulfat, Calciumphosphat und Calciumcarbonat berechnet. Für die Berechnung wird von einem mittleren pH-Wert von 7,5 bis 8,0, einer durchschnittlichen Temperatur von 25 °C und vereinfacht einem Rückhalt der Membran von 100% ausgegangen.

Tabelle 4.17: Minimale, maximale und mittlere Konzentrationen aus sechs Messungen der für die Scalingberechnung herangezogenen Parameter im Zulauf der Umkehrosmosemembran

Parameter		Einheit	Min	Max	Ø
Barium	Ba^{2+}	$[\mu g/l]$	10	117	51
Calcium	Ca^{2+}	[mg/l]	51	57	55
Kalium	K^+	[mg/l]	14	32	24
Magnesium	Mg^{2+}	[mg/l]	16	26	22
Natrium	Na^+	[mg/l]	503	695	583
Silicium	Si^{4+}	[mg/l]	9,1	9,3	9,2
Strontium	Sr^{2+}	$[\mu g/l]$	590	799	676
Chlorid	Cl	[mg/l]	306	372	333
Fluorid	F-	$[\mu g/l]$	210	840	540
Hydrogencarbonat	HCO_3^-	[mg/l]	808	2070	1710
Phosphor	Р ³⁻	[mg/l]	$4,\!8$	17,4	10,9
Sulfat	SO_4^{2} -	[mg/l]	14,1	$19,\!9$	16,8

Sulfatscaling

Das Sulfatscaling wird nach dem Ansatz von AlShammiri et al. [148] berechnet durch den Vergleich von *IP* und *LP*. Die nachfolgende Tabelle 4.18 zeigt den Vergleich beider Werte in Abhängigkeit vom der Ausbeute unter der Annahme eine Rückhalts von 100 %. Für die Berechnung wurden die maximalen Konzentrationen aus Tabelle 4.17 verwendet.

Tabelle 4.18: IP und LP für Calcium-, Barium- und Strontiumsulfat in Abhängigkeit von der Ausbeute

Scalant	Parameter	Ausbeute					
	i di di licitor	0 %	20%	40%	60%	80%	
$CaSO_4$	IP	2,9E-07	4,6E-07	8,2E-07	1,8E-06	7,4E-06	
	LP	2,2E-04	$2,\!6E-04$	3,1E-04	4,1E-04	$6,\!6E-04$	
	Scaling	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	
$BaSO_4$	IP	1,8E-10	2,8E-10	$4,\!9\text{E-}10$	1, 1E-09	4,4E-09	
	LP	6,0E-10	$7,\!3E-10$	9,2E-10	1,3E-09	2,3E-09	
	Scaling	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	
$SrSO_4$	IP LP Scaling	1,9E-09 1,3E-06 Nein	3,0E-09 1,5E-06 Nein	5,2E-09 1,9E-06 Nein	1,2E-08 2,5E-06 Nein	4,7E-08 4,0E-06 Nein	
	0						

Sulfatscaling spielt hier nur eine untergeordnete Rolle. Lediglich Bariumsulfat fällt bei einer Ausbeute zwischen 60 und 80 % aus. Unter Berücksichtigung, dass hier die maximalen Konzentrationen aller Salze und ein vollständiger Rückhalt der Ionen angenommen wurde, wird Sulfatscaling an der Umkehrosmoseanlage ausgeschlossen. Lediglich das *IP* für Bariumsulfat liegt im Bereich des *LP*, überschreitet dieses aber erst ab einer Ausbeute von >60 %.

Calciumphosphatscaling

Die Abschätzung des Calciumphosphatscaling erfolgt durch Berechnung des kritischen Wertes pH_c , welcher von der Calcium- und Phosphatkonzentration sowie der Temperatur abhängt. Für die Berechnung wurden die Temperatur variiert und die unterschiedlichen Konzentrationen aus Tabelle 4.17 eingesetzt. Das Ergebnis wird in Abbildung 4.52 grafisch dargestellt. Der pH-Wert des Wassers (orangener Bereich) liegt bereits bei geringen Ausbeuten im Bereich des kritischen pH-Wertes.



Abbildung 4.52: Kritischer pH-Wert pH_c in Abhängigkeit der Ionenkonzentrationen und der Temperatur

Calciumcarbonatscaling

Anhand des LSI wird das Scalingpotential für Calciumcarbonat, der am häufigsten vorkommenden Scalingform, berechnet. Anhand der Abbildung 4.53 besitzt Calciumcarbonat ein hohes Scalingpotential. Der pH Wert des Wasser ist in allen Fällen oberhalb des Sättigungs pH-Wertes.



Abbildung 4.53: Sättigungs pH-Wert pH_S in Abhängigkeit der Ionenkonzentrationen und der Temperatur

4.6.2 Kurzzeitversuche zur Evaluation der NF/UO

Die ersten Versuche dienten der Inbetriebnahme der Umkehrosmose und der Untersuchung nachfolgender Ansätze, um einen möglichst stabilen Betrieb zu erzielen:

- Dosierung von Antiscalants zur Vermeidung von Scaling
- Einsatz von Aktivkohlefiltern zur Reduzierung des organischen Foulings
- Vergleich von Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen
- Vergleich von Celluloseacetat- und Polyamidmembranen

Für die verwendeten Antiscalants wird seitens der Hersteller eine Wirksamkeit sowohl gegen Calciumcarbonat (MT3000, MT4000, RPI-7000) als auch Calciumphosphat (RPI-7000) angegeben. Die Versuche wurden daher ohne zusätzliche Absenkung des pH-Wertes durchgeführt, um einen zusätzlichen Chemikalieneintrag zu reduzieren. Aufgrund kurzer Standzeiten werden diese Versuche zusammenfassend dargestellt. In Tabelle 4.19 sind die in den Versuchsreihen 1 bis 6 verwendeten Membranen und Zeiträume aufgelistet.

Versuch	Start VT	Membrantyp in Modul 1 und 2	Antiscalant	Bemerkung
Versuch 1	297	1: Toray SUL-H10 2: Toray SUL-H10	MT4000	Inbetriebnahme
Versuch 2	303	1: Toray SUL-H10 2: Toray SUL-H10	MT4000	Einbau Aktivkohlefilter
Versuch 3	317	1: GE CD-4040-F 2: Toray SUL-H10	MT4000	Vergleich Membranen aus CA und PA
Versuch 4	331	1: CSM NE 4040-70 2: CSM NE 4040-90	MT4000	Vergleich NF Membran
Versuch 5	374	1: CSM NE 4040-70 2: CSM RE 4040-CE	MT3000	Reinigung Modul 1, Wechsel des Antiscalants
Versuch 6	436	1: CSM NE 4040-70 2: CSM NE 4040-70	RPI-7000	Wechsel des Antiscalants

Tabelle 4.19: Übersicht der Versuche 1 bis 6 an der Umkehrosmoseanlage

Betrieb der Membranen

In Versuch 1 wurde die Umkehrosmose mit zwei Membranen vom Typ SUL-H10 in Betrieb genommen. Zu Beginn stellte sich ein Flux von $141/(m^2h)$ ein, fiel jedoch bei

konstant eingestelltem Betriebsdruck kontinuierlich ab. Bereits nach 55 h stoppte der Betrieb bei einem Flux von $5,71/(m^2 h)$. Um genauere Aussagen über die Ursache der Verblockung treffen zu können, wurde die in Modul 1 eingebaute Membran entnommen und zur Analyse an die Firma Ecolab versandt. Auf die Ergebnisse der Analyse wird in Kapitel 4.6.4 eingegangen.

In Versuch 2 wurden die Membranen ersetzt und zusätzlich Aktivkohlefilter (AKF) im Zulauf der Membrananlage eingebaut. Im Versuch sollte geklärt werden, ob die AKF die Standzeit der Membran positiv beeinflussen. Der positive Effekt war minimal. Die Betriebszeit der Membranen verlängerte sich um 50 h im Vergleich zu Versuch 1. Eine Verbesserung der Standzeit kann zurückzuführen sein auf die Adsorption von organischen Stoffen an der Aktivkohle. Die Aktivkohle ist mit Poren unterschiedliche Durchmesser von 2 bis 50 nm durchzogen. Höhermolekulare Stoffe > 100 g/mol sowie unpolare und schlecht wasserlösliche Substanzen werden an Aktivkohle gebunden [253].

Für Versuch 3 wurde die aus PA bestehende Toray Membran durch eine CA Membran der Firma GE ersetzt. CA Membranen sind durch ihre neutrale, glattere Oberfläche weniger anfällig gegenüber Fouling [53, 254]. Der Betrieb der CA Membran führte zu keiner Verbesserung der Standzeit. Mit 39 Stunden liegt der Betrieb unter dem in Versuch 1 erreichten Wert.

Im Vorfeld zu Versuch 4 standen die Ergebnisse der Membranautopsie der in Versuch 1 eingesetzten Membran zur Verfügung. Die Verblockung der Umkehrosmosemembran wurde vornehmlich durch Calciumsulfat und -phosphat hervorgerufen (Siehe Kap. 4.6.4), was die Abschätzung des Scalingpotentials bestätigt. Um die Aufkonzentrierung der Salze und damit Scaling zu verringern, wurden für Versuch 4 die Umkehrosmosemembranen durch Nanofiltrationsmembranen ersetzt. Mit den Nanofiltrationsmembranen wurde mit der Membran NE4040-70, welche einen geringeren Rückhalt aufweist, eine Betriebszeit von 430 h erreicht. Die Membran NE4040-90 mit einem höheren Rückhalt war für 113 h in Betrieb.

Für Versuch 5 wurde das bisher eingesetzte Antiscalant MT 4000 durch das Antiscalant MT 3000 ersetzt. Das Antiscalant MT 3000 besteht aus einer Mischung von Organophosphaten mit niedermolekularen Polymeren und wirkt insbesondere gegen Calciumcarbonat und -sulfatscaling. Da sich die in Modul 1 eingebaute Nanofiltrationsmembran NE4040-70 aufgrund der Betriebsdauer von 17 Tagen bewährte, wurde diese vor Versuch 5 chemisch gereinigt und erneut verwendet. Nach der Reinigung wurde anstelle der NE4040-90 Membran eine chlorresistente PA Umkehrosmosemembran vom Typ RE4040-CE in Modul 2 eingebaut, um den Betrieb einer Umkehrosmosemembran mit dem neuen Antiscalant zu untersuchen. Die Reinigung führte nicht zu einer vollständigen Regenerierung der

NF Membran. In den ersten Betriebsstunden fiel der Flux bereits deutlich ab und die Betriebszeit verringerte sich auf 133 h. Ein Defekt eines Durchflussmessers an Modul 2 führte bereits nach wenigen Stunden zu einer Abschaltung des Moduls. Die Ergebnisse für Modul 2 sind daher nur bedingt auswertbar.

In Versuch 6 wurden erneut NF-Membranen des Typs NE 4040-70 eingesetzt. Als Antiscalant wurde das Mittel Ropur RPI-7000 eingesetzt, welches speziell bei Wässern mit hohen Phosphatkonzentrationen verwendet wird. Im Versuch wurde keine Verbesserung im Betrieb erzielt. Bereits nach 60 Stunden wurde der minimale Permeatfluss unterschritten.

Vergleich der Betriebszeiten und Rückhalte

In Abbildung 4.54 sind die Betriebszeiten der einzelnen Membranen zusammenfassend dargestellt. Die meisten Betriebsstunden wurden mit der Nanofiltrationsmembran NE4040-70 erzielt, welche gleichzeitig den geringsten Rückhalt aufweist. Diese Membran konnte nach Versuch 4 zwar gereinigt und erneut verwendet werden, jedoch verringerte sich die Betriebszeit deutlich auf 130 Stunden.



Abbildung 4.54: Betriebsstunden der in Modul 1 und 2 eingesetzten Membranen während der Versuche 1 bis 6

Abbildung 4.55 stellt den Vergleich der elektr. LF im Zulauf (ohne Antiscalant) und im Permeat von Modul 1 und 2 dar. Im direkten Vergleich beider Abbildung wird deutlich, dass eine lange Betriebszeit mit einem geringen Salzrückhalt und somit einer geringeren Scalingtendenz verbunden ist.



Abbildung 4.55: Elektrische Leitfähigkeit im Zulauf der Anlage sowie im Permeat der Module 1 und 2 für die Versuche 1 bis 6

Fazit der Evaluationsversuche

Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihen sind nicht zufriedenstellend. Lediglich mit der Nanofiltrationsmembran NE4040-70 wurde eine ausreichend lange Betriebszeit erreicht. Nachteilig ist der geringe Salzrückhalt dieser Membran, so dass Trinkwasserqualität gegebenenfalls nicht erreicht wird. Eine Verblockung in diesem kurzen Zeitraum durch Fouling ist unwahrscheinlich. Die hohen Konzentrationen an Calcium, Phosphor und Hydrogencarbonat im Zulauf der Umkehrosmose sowie das Ergebnis der Membranautopsie deuten auf eine Verblockung der Membranen durch Calciumcarbonat (CaCO₃) und Calciumphosphat (Ca₃(PO₄)₂) hin. Eine Kontrolle des Scalings allein durch die Dosierung von Antiscalants war nicht möglich.

4.6.3 Langzeitversuche

Da eine Kontrolle des Scalings allein durch die Reduzierung der Ausbeute und die Dosierung von Antiscalant nicht möglich war, wurde für die nachfolgenden Versuche der pH Wert im Zulauf der Anlage abgesenkt, um das Scalingpotential zu verringern. Der Betrieb wurde an VT 582 fortgesetzt. In Versuch 7 wurde die Säuredosierung in Betrieb genommen und ein stabiler Betrieb sowohl mit einer Nanofiltrations- als auch mit einer Umkehrosmosemembran erzielt. Ziel von Versuch 8 war die Steigerung der Ausbeute, ohne eine Verblockung der Membranen herbeizuführen. In Versuch 9 wurde parallel zur Dosierung von Antiscalants ein elektrochemisches Verfahren auf seine Wirksamkeit zur Unterdrückung des Scalings untersucht. Im abschließenden Versuch 10 wurden die Module in Reihe geschaltet, um eine zweistufige Aufreinigung des Wassers zu untersuchen.

Versuch	Start Versuchstag	Membrantyp in Modul 1 und 2	Bemerkung
Versuch 7	497	1: CSM NE 4040-70 2: CSM RE 4040-CE	Vergleich im Betrieb NF/UO Membranen
Versuch 8	582	1: Toray SUL-H10 2: Toray SUL-H10	Steigerung der Ausbeute
Versuch 9	631	1: Toray SUL-H10 2: Toray SUL-H10	Vergleich unterschiedlicher Antiscalantmaßnahmen
Versuch 10	701	1: Toray SUL-H10 2: Toray SUL-H10	Reihenschaltung der Module

Tabelle 4.20: Übersicht der Versuche 7 bis 10 an der Umkehrosmoseanlage

Versuch 7 - Vergleich Nanofiltration/Umkehrosmose

An VT 497 wurde Modul 1 mit der Nanofiltrationsmembran CSM NE4040-70 in Betrieb genommen. Der pH-Wert des Feeds wurde mittels Salzsäure (32%) auf pH 6,6 bis 6,9 abgesenkt. Vrouwenfelder et al. [163] erzielten in mehreren Pilotanlagen zur Aufreinigung von Oberflächenwässern mittels NF- und UO-Membranen durch die Dosierung von HCl Ausbeuten von bis zu 85%. Aufgrund des stabilen Betriebs der Nanofiltrationsmembran wurde an Tag 10 nach Start von Versuch 7 die Umkehrosmosemembran CSM RE4040-CE in Modul 2 eingebaut.

Abbildung 4.56 zeigt den Permeabilitätsverlauf beider Membranen. Mit beiden Membranen wurde über den gesamten Versuchszeitraum von 81 Tagen ein stabiler Betrieb erzielt. Ausfälle innerhalb des Versuchszeitraum sind, im Gegensatz zu den Versuchen 1 bis 6, auf technische Störungen zurückzuführen, nicht auf den Verlust der Permeabilität. Die Permeabilität der NF-Membran betrug 7–101/(m² h bar), die der UO Membran 2,5–4,01/(m² h bar). Die elektrische LF im Feed schwankte zwischen 2400 und 3100 μ S/cm. Aufgrund des mit der elektr. LF steigenden osmotischen Druckes verhält sich die Permeabilität indirekt proportional zu dieser. Die NF-Membran zeigt eine deutlichere Abhängigkeit von der Konzentration der Salze als die Umkehrosmosemembran. Mit beiden Membranen wurden im Versuchsverlauf stabile Betriebsbedingungen bei einer Ausbeute von 55-65% erreicht (Abb. 4.57).



Abbildung 4.56: Permeabilität der Nanofiltration (Modul 1) und der Umkehrosmose (Modul 2) und elektr. LF des Zulaufs (Feed) im Verlauf von Versuch 7



Abbildung 4.57: Erzielte Ausbeuten im Verlauf von Versuch 7 mit der Nanofiltration (Modul 1) und der Umkehrosmose (Modul 2)

Neben der Inlinemessung der elektr. LF wurden offline Messungen des Zulaufs, Permeats und Konzentrats durchgeführt. In Abbildung 4.58 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Aufgrund des geringen Rückhalts der Nanofiltrationsmembran lag die elektr. LF nur 10-15 % niedriger im Vergleich zum Feed. Mit der Umkehrosmosemembran betrug die Reduktion 85-90 %.



Abbildung 4.58: Reduzierung der elektr. LF durch die Nanofiltration (Modul 1) und die Umkehrosmose (Modul 2), Feed und Modul 1 (N=18), Modul 2 (N=14)

Versuch 8 - Steigerung der Ausbeute

Ziel von Versuch 8 war es, eine möglichst hohe Ausbeute bei konstantem Betrieb und Verringerung des Säureverbrauchs zu erreichen. Da Nanofiltrationsmembranen für das Ziel der Generierung eines Brauchwassers mit Trinkwasserqualität bei diesem Aufbau ungeeignet sind, wurde in beide Module die Umkehrosmosemembran SUL-H10 verbaut, welche in den Evaluationsversuchen den höchsten Rückhalt erzielte. Zum direkten Vergleich wurde in Modul 1 eine Ausbeute von 60 % eingestellt, in Module 2 eine Ausbeute von 70 %. Der pH-Wert im Zulauf wurde auf 6,9-7,0 eingestellt.

In den Abbildungen 4.59 und 4.60 sind die Permeabilitäten beider Membranen und die erzielten Ausbeuten dargestellt. Der Ausfall an VT 17 wurde durch eine Störung in der Dosierung des Antiscalants verursacht. Von VT 37 bis 42 wurde die Anlage aus Sicherheitsgründen abgeschaltet, da in der Brauerei aufgrund eines Betriebsstopps keine Überwachung des Anlagenbetriebs möglich war. Beide Membranen zeigten keinen Permeabilitätsverluste über den gesamten Versuchszeitraum und lagen konstant bei $3,281/(m^2 h bar)$ für Modul 1 und $2,991/(m^2 h bar)$ für Modul 2. Aufgrund der niedriger eingestellten Ausbeute wies das Permeat von Modul 1 mit durchschnittlich $132 \,\mu\text{S/cm}$.



Abbildung 4.59: Permeabilität der Umkehrosmosemembranen bei 60% (Modul 1) und 70% Ausbeute (Modul 2) und elektr. LF des Zulaufs (Feed) im Verlauf von Versuch 8



Abbildung 4.60: Erzielte Ausbeuten im Verlauf von Versuch 8, 60% (Modul 1) und 70% (Modul 2)



Abbildung 4.61: Reduzierung der elektr. LF durch die Umkehrosmosemembranen bei 60% (Modul 1) und 70% Ausbeute (Modul 2), (N=15)

Versuch 9 - Vergleich unterschiedlicher Antiscalantmaßnahmen

Im Fokus von Versuch 9 war der Betrieb der Anlage mit elektrochemischen Antiscalantmaßnahmen. Das Verfahren wurde im rezirkulierenden Konzentratstrom von Modul 2 installiert. Eine pH-Wert Absenkung und Dosierung von Antiscalant erfolgte ausschließlich in Modul 1 zum Vergleich. Anhand des Permeabilitätverlaufs wird deutlich, dass mit Hilfe des elektrochemischen Verfahrens kein konstanter Betrieb möglich war. Hauptgrund ist hier, dass neben Calciumcarbonat vor allem Calciumphosphat zu Scaling an den Membranen führte. Phosphatscaling wird durch das Verfahren nicht verhindert, so dass trotz einer Reduzierung der Ausbeute von 60 % auf 30 % kein stabiler Betrieb möglich war. In den letzten 16 Versuchstagen wurde durch die Pause im Betrieb der UF die UO direkt mit Permeat aus dem MBR beschickt. Die direkte Beschickung hatte keine negativen Auswirkungen auf den Betrieb von Modul 1.



Abbildung 4.62: Verlauf der Permeabilität im Vergleich zur elektr. LF des Zulaufs (Feed) der UO-Anlage im Verlauf von Versuch 9

Versuch 10 - Reihenschaltung der Module

Zum Abschluss der Versuche wurden die Module der Umkehrosmose in Reihe geschaltet, um eine möglichst hohe Permeatqualität zu erzielen. Nachteil der Reihenschaltung ist der erhöhte Investitionsaufwand für eine zweistufige Aufbereitung. Abbildung 4.63 zeigt die Verschaltung und die erzielten Ausbeuten und elektr. LF in den einzelnen Strömen. Durch die zweistufige Aufbereitung wird eine im Vergleich zu V7 und V8 geringere Ausbeute von 57 % erreicht. Die gemessene elektr. LF im Permeat von Modul 1 ist dagegen mit 58 μ S/cm deutlich niedriger.



Abbildung 4.63: Reihenschaltung der Module für eine zweistufige Aufreinigung

Fazit der Versuche 7 bis 10

Anhand der Versuche 7 und 8 wurde gezeigt, dass ein stabiler Betrieb der Umkehrosmose möglich ist. Voraussetzung ist eine Absenkung des pH-Wertes auf pH 7 und eine Dosierung von Antiscalants, um Scaling auf den Membranen zu verhindern. Ein Betrieb mittels elektrochemischer Antiscalantverfahren, dargestellt in Versuch 9, ist aufgrund der Komplexität des Wassers nicht möglich. Eine zweistufige Aufbereitung des Abwassers zu Brauchwasser kann ebenfalls realisiert werden, um eine höhere Qualität des Brauchwassers zu erzielen. Die Notwendigkeit hängt jedoch von den Anforderungen an das Brauchwasser ab. Die maximal erzielte Ausbeute der einstufigen Aufbereitung betrug 71,2 %. Der Betrieb war über mindestens 50 bis 80 Tage möglich, ohne einen Verlust der Permeabilität.

Eine vergleichbare Aufbereitung von Brauereiabwasser führten Anwar und Rahaman [255] in einer aktuellen Studie im Labormaßstab durch. Untersucht wurde die weiterführende Aufbereitung eines mittels MBR vorbehandelten Brauereiabwassers durch die Verfahren Membrandestillation, Umkehrosmose und Nanofiltration. Sowohl die Membrandestillation als auch die UO erreichten einen fast vollständigen Rückhalt des TOC, sowie des Gesamtstickstoffs und Gesamtphosphors, während die NF Membran 64% des Gesamtstickstoffs und 86% des TOC zurückhielt. Die Ausbeuten der NF und UO waren mit 16%, bzw. 12% im Vergleich zu dieser Arbeit deutlich geringer bei gleichzeitig fast vollständigem Rückgang des Permeatflusses um je 98% innerhalb von 80 h. In der dortigen Studie wurde die Membrandestillation aufgrund des geringeren Flussrückgangs um 53% als aussichtsreichstes Verfahren gesehen.

4.6.4 REM/EDX Analysen der Membranoberflächen

Analog zur Untersuchung der Ultrafiltrationsmembranen wurden die Umkehrosmose- und Nanofiltrationsmembranen mikroskopisch untersucht.
Analyse der Toray SUL-H10 Membran aus Versuch 1

Mit der nach Versuch 1 aus Modul 1 entnommenen Umkehrosmosemembran wurde eine Oberflächenanalyse der Membran mittels REM und EDX extern im Labor der Fa. Ecolab durchgeführt durchgeführt.

Auf den Stirnseiten der Membranen waren keine Verblockungen oder Ablagerungen sichtbar. Auf der auseinander gewickelten Membran zeigten sich gelbe Verfärbungen, insbesondere im Bereich der Berührungspunkte mit den Spacern. Diese können durch Fouling und/oder Scaling verursacht sein. Ein wichtiger Parameter für der Ausbildung von Fouling ist die Fließgeschwindigkeit im Inneren der Membran. Fouling bildet sich zuerst aus in Zonen mit geringer Überströmung aus [117, 118], wie an den Berührungspunkten zwischen Spacer und Membran (Abb. 4.65).



Abbildung 4.64: Aufnahme der beiden Stirnseite des Membranmoduls, V1 [256]



Abbildung 4.65: Mikroskopische Aufnahme der Membranoberfläche, V1 in (a) 30-facher und (b) 200-facher Vergrößerung [256]

In der Aufnahme unter dem REM (Abb. 4.66) sind die Ablagerungen auf der Membranoberfläche gut zu erkennen. In Tabelle 4.21 ist die Elementarzusammensetzung auf Basis der EDX Messungen für drei unterschiedliche Messpunkte aufgeführt. Kohlenstoff und Sauerstoff lassen sich vorwiegend auf das Membranmaterial zurückführen. Erhöhte Anteile an Calcium, Schwefel und Phosphor lassen auf Calciumsulfat und -phosphat schließen und führten zur Anpassung der Antiscalantmaßnahmen.



Abbildung 4.66: REM Aufnahme der Oberfläche mit Salzablagerungen und freigelegter Membranoberfläche, V1 [256]

Tabelle 4.21: Elementarzusammensetzung der Membranoberfläche, V1, Angaben halbquantitativ in Atomprozent [256]

Element	Messung 1	Messung 2	Messung 3
С	45,6	49,6	51
0	42,8	40,4	$39,\!8$
Na	$0,\!3$	0,2	$0,\!2$
Mg	0,7	$0,\!6$	$0,\!6$
Al	0,2	0,1	$0,\!1$
Р	2,8	2,4	2,1
\mathbf{S}	4,1	$3,\!9$	4,0
Cl	0,1	< 0,1	$0,\!1$
Ca	3,3	2,7	2,2

Analyse der CSM NE4040-70 NF Membran nach Versuch 6

Nach Abschluss von Versuch 6 wurde die Nanofiltrationsmembran CSM NE4040-70 entnommen und von der Feed- und der Konzentratseite je eine Probe entnommen.

Anhand der REM Aufnahmen in Abbildung 4.67 und der EDX Analyse in Abbildung 4.68 wird die Annahme bestätigt, dass die Verblockung durch Scaling verursacht wurde. In der Ablagerung wurden Kohlenstoff, Sauerstoff, Calcium, Phosphor sowie Magnesium

nachgewiesen. Auf der Konzentratseite ist das Signal im Vergleich zur Feedseite stärker. Durch die Aufkonzentrierung wurde das Scaling auf der Konzentratseite verstärkt.



Abbildung 4.67: Übersichts- und Detailaufnahme der Membranoberfläche (NE 4040-70) im REM, Konzentratseite, V6



Abbildung 4.68: EDX Messungen der Feed- und der Konzentratseite der Membran, V6

Analyse der CSM NE4040-70 NF Membran nach Versuch 7

Nach Beendigung des erfolgreichen Langzeitversuches V7 wurden Membranproben zur Analyse entnommen. Nach dem Ausbau der Membran waren auf der Stirnseite im Zulauf (Feed) Ablagerungen zu erkennen (Abb. 4.69). Die Konzentratseite war frei von Ablagerungen (Abb. 4.70). Auf der Membranoberfläche der ausgebauten Membran ist ein bräunlicher Belag an den Berührungspunkten zwischen Spacer und Membran sichtbar. Zwischen der Feed- und Konzentratseite ist kein wesentlicher Unterschied zu erkennen.

Die REM Aufnahmen zeigen keinen optischen Unterschied gegenüber den Aufnahmen der vorangegangenen Versuche. Erst die EDX Messung in Abbildung 4.73 zeigt dagegen



Abbildung 4.69: Stirnseite der NF-Membran NE4040-70, Feed, V7



Abbildung 4.70: Stirnseite der NF-Membran NE4040-70, Konzentrat, V7



Abbildung 4.71: Oberfläche der NF-Membran NE4040-70 nach Versuch 7, links: Foto, rechts: in 10-facher Vergrößerung unter dem Lichtmikroskop

weniger ausgeprägte Peaks im Vergleich zur Aufnahme aus Versuch 6. Der Phosphor- und Calciumpeak ist deutlich geringer. Es überwiegen die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff, welche auch dem Membranmaterial zugeordnet werden können und bei geringerem Scaling in der EDX Messung stärker angeregt werden.



Abbildung 4.72: REM Aufnahme der NE4040-70 Membran, V7



Abbildung 4.73: EDX Messungen der Feed- und der Konzentratseite der Membran, V7

Fazit der REM/EDX Analysen

Anhand der Messungen lassen sich Calcium, Phosphor und Magnesium als Scalingbildner identifizieren. Durch die Absenkung des pH-Wertes lassen sich die Ablagerungen auf der Membran reduzieren und ein konstanter Permeatfluss über mehrere Wochen erzielen. Die Ergebnisse bestätigen die Berechnung des Scalingpotentials, in der vor allem Calciumcarbonat und -phosphat als Scalingbildner identifiziert wurden.

4.6.5 Rückhalt der Membranen

An einzelnen Versuchstagen wurden im Feed vor der Säuredosierung, im Permeat und im Konzentrat der Module Wasserproben entnommen und eine ICP-Analyse durchgeführt. In den nachfolgenden Diagrammen werden die einzelnen Konzentrationen für die Membrantypen, CSM NE4040-70, CSM RE 4040-CE und Toray SUL-H10 dargestellt. Die Rückhalte beziehen sich auf den Feedstrom vor der Säuredosage. Direkt an der Membran liegen durch die Rezirkulation eines Teils des Konzentrats sowie die Aufkonzentrierung innerhalb des Moduls höhere Konzentrationen vor. Der Rückhalt der Nanofiltrationsmembran (Abb. 4.74) liegt im Bereich zwischen 5 % und 90 %. NF Membranen halten Ionen selektiv zurück. Basierend auf negativen Ladungsgruppen auf der Membran werden durch elektrostatische Wechselwirkungen vor allem mehrwertige Anionen zurück gehalten. Der Rückhalt von Anionen steigt in der Reihenfolge NO₃⁻, Cl⁻, OH⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻. Für Kationen steigt der Rückhalt in der Reihenfolge H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ [106]. Der Rückhalt der verwendeten NF-Membran deckt sich weitestgehend mit den Literaturangaben. Natrium und Chlorid permeieren nahezu vollständig durch die Membran. Magnesium und Sulfat werden stärker zurückgehalten. Mit der CSM Umkehrosmosemembran werden Rückhalte von >90% erreicht (Abb. 4.75). Ausnahmen bilden Bor mit 19 % und Nitrat mit 62 %. Bor liegt als ungeladene Borsäure ($pK_s=9,25$) vor, welche leicht durch die Membran permeiert. In der Literatur angegebene Rückhalte liegen je nach Anwendung und verwendeter Membran zwischen 40 und 90% [257].



Abbildung 4.74: ICP Analyse von Feed, Permeat und Konzentrat der CSM NE 4040-70 Nanofiltrationsmembran bei 59 % Ausbeute (Versuch 7)



Abbildung 4.75: ICP Analyse von Feed, Permeat und Konzentrat der CSM RE 4040-CE Umkehrosmosemembran bei 56 % Ausbeute (Versuch 7)

Die höchsten Rückhalte mit einer einstufigen Aufbereitung werden mit der Toray Umkehrosmosemembran erreicht (Abb. 4.76). Trotz der im Vergleich zur CSM Membran um 14% höheren Ausbeute und der damit verbundenen höheren Ionenkonzentration an der Membran wurden Rückhalte im vergleichbaren Bereich erzielt. Der Rückhalt von Bor liegt bei 19\%, Nitrat bei 85\%.



Abbildung 4.76: ICP Analyse von Feed, Permeat und Konzentrat der Toray SUL-H10 Umkehrosmosemembran bei 69 % Ausbeute (Versuch 9)

4.6.6 Vergleich der Permeate mit den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung

Zur Beurteilung der Qualität des gewonnen Brauchwassers werden die Werte mit den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung [258] verglichen. Die nachfolgenden Tabellen sind entsprechend der Unterteilung der Anlagen 2 und 3 der Trinkwasserverordnung untergliedert. Dargestellt werden jeweils der Grenzwert gemäß TrinkwV und die Konzentrationen im Permeat für die verwendeten Membranen. Da nicht alle in der TrinkwV enthaltenen Werte gemessen werden konnten, beschränkt sich die Tabelle auf die ermittelten Werte. Hervorgehoben sind Überschreitungen der Grenzwerte.

Tabelle 4.22: Chemische Parameter aus Anlage 2, Teil I der TrinkwV, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Trinkwasserinstallation in der Regel nicht mehr erhöht [258]

Parameter	Einheit	Grenzwert TrinkwV	NE4040-70 17.01.12	RE4040-CE 17.01.12	SUL-H10 29.05.12
Bor	[mg/l]	1	0,29	$0,\!25$	0,3
Chrom	$[\mu g/l]$	50	14	4	$_{3,8}$
Nitrat	[mg/l]	50	234	85	31
Uran	$[\mu {\rm g}/l]$	10	< 0,04	< 0,04	< 0,04

Tabelle 4.23: Chemische Parameter aus Anlage 2, Teil II der TrinkwV, deren Konzentration im Verteilungsnetz einschließlich der Trinkwasser-Installation ansteigen kann [258]

Parameter	Einheit	Grenzwert TrinkwV	NE4040-70 17.01.12	RE4040-CE 17.01.12	SUL-H10 29.05.12
Antimon	$[\mu g/l]$	5	< 0,05	< 0.05	< 0,05
Arsen	$[\mu g/l]$	10	0,73	$0,\!11$	$0,\!15$
Blei	$[\mu g/l]$	10	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cadmium	$[\mu g/l]$	3	< 0.04	< 0,04	< 0.04
Kupfer	$[\mu g/l]$	2000	13,1	$1,\!67$	0,7
Nickel	$[\mu g/l]$	20	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Nitrit*	[mg/l]	$0,\!5$	< 0.05	< 0.05	< 0.05

* Mittels Schnelltest Hach-Lange gemessen

Parameter	Einheit	Grenzwert TrinkwV	NE4040-70 17.01.12	RE4040-CE 17.01.12	SUL-H10 29.05.12
Aluminium	$[\mu g/l]$	200	<2	<2	<2
Ammonium	$[\mu g/l]$	500	$<\!50$	$<\!50$	52
Chlorid	[mg/l]	250	369	38	14
Eisen	$[\mu g/l]$	200	86	$<\!\!4$	<4
Elektr. LF	$[\mu S/cm]$	2790	2366	373	203
Mangan	$[\mu g/l]$	50	3,2	<1,3	<1
Natrium	[mg/l]	200	485	69	39
Sulfat	[mg/l]	250	< 0,1	< 0,1	< 0,2
pH-Wert	[-]	6,5-9,5	$6,\!4$	$5,\!5$	$5,\!5$

Tabelle 4.24: Allgemeine Indikatorparameter aus Anlage 3, Teil I der TrinkwV [258]

Allein durch Nanofiltration wird keine Trinkwasserqualität erreicht. Im Permeat der Umkehrosmosemembran SUL-H10 werden mit Ausnahme des pH-Wertes alle untersuchten Grenzwerte eingehalten. In allen Fällen muss bei der Verwendung als Trinkwasser der pH-Wert angehoben werden. Je nach Verwendungszweck, beispielsweise als Ansatzwasser für saure Reinigungen, spielt dies jedoch keine Rolle.

Kritisch zu sehen ist die Nitratkonzentration. Die Membran SUL-H10 hat im Vergleich zur Membran RE4040-CE einen höheren Rückhalt. Der Grenzwert wird hier eingehalten. Um ein Überschreiten des Nitratgrenzwertes auszuschließen, ist die Steigerung der Denitrifikationsleistung des vorgeschalteten Membranbioreaktors denkbar. Dies kann im einfachsten Fall durch die Dosierung von leicht verfügbarem Kohlenstoff realisiert werden. Eine andere Option stellt eine zweistufige Umkehrosmose dar. Beide Maßnahmen sind jedoch mit höheren Kosten verbunden.

Desinfektion

Da das Wasser für eine Wiederverwendung Trinkwasserqualität aufweisen soll, wurden der Zulauf der UF, das Permeat der Ultrafiltration und das Permeat der Umkehrosmose regelmäßig mikrobiologisch untersucht. Geprüft wurde die Zahl der KBE pro ml und die Belastung mit koliformen Keimen. In Tabelle 4.25 sind die Grenzwerte für mikrobiologische Parameter angegeben, wie Sie nach der Trinkwasserverordnung gelten [258].

Im Anhang A.5 sind die Ergebnisse der Untersuchungen aufgeführt. Die Anzahl der KBE liegt vor und nach der Ultrafiltration innerhalb der Grenzwerte. Im Zulauf der UF werden jedoch vermehrt koliforme Keime nachgewiesen. Durch die UF Membran werden die Keime zurück gehalten. Im Permeat der UF werden koliforme Keime noch in ca. 20% der Proben nachgewiesen.

Parameter	Grenzwert	Bemerkung
Koloniezahl bei 22 °C	20/ml 100/ml 1000/ml	Unmittelbar nach der Desinfektion Am Zapfhahn des Verbrauchers Bei Wasserversorgungsanlagen
Koloniezahl bei 36°C Escherichia coli (E. coli) Enterokokken	100/ml 0/100 ml 0/100 ml	

Tabelle 4.25: Indikatorparameter (Anlage 3, Teil I) und mikrobiologische Parameter (Anlage 1, Teil I) der TrinkwV [258]

Im Permeat der Nanofiltration/Umkehrosmose kommt es zu einem deutliche Anstieg der Keimzahl. Gründe hierfür können in einer Rückverkeimung der Anlage oder einer Ansiedlung von Keimen in Zonen geringer Strömung (z.B. Klebestellen der Kunststoffverbindungen der Anlage) liegen. Ist die Desinfektion außer Betrieb (13.-19.01.2012), entsprechen die Proben nicht mehr der Trinkwasserverordnung. Bei Betrieb der Desinfektion sind dagegen alle Proben ohne Befund.

4.6.7 Eignung der Konzentrate zur Indirekteinleitung

Um Kläranlagen, deren Personal und die Allgemeinheit vor Schäden und Gefahren zu schützen, gelten Grenzwerte für die Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers. Eine Verdünnung des Abwassers, um diese Grenzwerte einzuhalten, ist nicht zulässig [259]. Zur Überprüfung, ob das Abwasser der Brauchwassergewinnung grundsätzlich diesen Anforderungen genügt, werden die Konzentrationen des Konzentrats der Umkehrosmose mit den Richtwerten [260] verglichen.

Parameter	Einheit	Richtwert	Konzentrat
Allgemeine Parameter			
pH	[-]	6,5-10	$6,\!99$
Temperatur	$[^{\circ}C]$	${<}35^{\circ}\mathrm{C}$	31,2
Metalle und Metalloide			
Antimon	$[\mu g/l]$	500	$0,\!27$
Arsen	$[\mu g/l]$	500	16,7
Blei	$[\mu g/l]$	1000	$1,\!03$
Cadmium	$[\mu g/l]$	500	$0,\!04$
Chrom	$[\mu g/l]$	1000	$25,\!5$
Kobalt	$[\mu g/l]$	2000	17,9
Kupfer	$[\mu g/l]$	1000	36,2
Nickel	$[\mu g/l]$	1000	8,4
Zink	$[\mu g/l]$	5000	96
Zinn	$[\mu g/l]$	5000	$0,\!66$
Weitere anorganische Stoffe			
Ammonium	[mg/l]	100	$1,\!63$
Nitrit	[mg/l]	10	*<7,8
Phosphor	[mg/l]	50	$43,\!4$
Sulfat	[mg/l]	600	59

Tabelle 4.26: Vergleich der Konzentratprobe der Membran SUL-H10 mit den Richtwerten für die Einleitung nicht häuslichen Abwassers [260], 69 % Ausbeute, Probe vom 29.05.2012

* Maximal gemessene Konzentration im Permeat des MBR 2,4 mg/l. Berechnet für 69 % Ausbeute und 100 % Rückhalt der Membran

Alle Messwerte liegen unterhalb der angegebenen Richtwerte. Da Nitrit nicht im Konzentrat gemessen wurde, wurde als Annahme die im Permeat des MBR maximal gemessene Konzentration herangezogen (Vgl. S. 125). Die Messung organischer Stoffe wurde nicht durchgeführt. Anhand der Messung wäre eine Indirekteinleitung möglich.

4.7 Zusammenfassung und Diskussion des Anlagenbetriebs

4.7.1 Bewertung der gewählten Verfahrenstechnik

Anhand der Langzeitversuche über einen Zeitraum von mehr als zwei Jahren wurde demonstriert, dass eine Gewinnung von Brauchwasser aus dem End-of-pipe Abwasser einer Brauerei technisch möglich ist. In Abbildung 4.77 sind die Zu- und Abflüsse der einzelnen Module dargestellt und demonstrieren den sichtbaren Reinigungseffekt. Zur Bewertung der Ergebnisse werden die in Kapitel 1.2 betrachteten Prozessoptionen noch einmal aufgegriffen.



Abbildung 4.77: Reinigung des Produktionsabwassers, (a) Zulauf Flotation, (b)Ablauf Flotation, (c) Permeat VRM, (d) Permeat UO

Produktionsintegrierte oder End-of-pipe Behandlung des Abwasser

Unabhängig vom Ort der Abwasserbehandlung sollte eine detaillierte Erfassung aller Wasserströme durchgeführt werden [21]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Frischwasserund Abwasserteilströme der Brauerei erfasst und analysiert. Es wurde nachgewiesen, dass sich Frischwasserbedarf und Abwasseranfall zeitlich weitestgehend decken, wodurch eine direkte Wiederverwendung des erzeugten Brauchwassers möglich wird.

Zur weiteren Optimierung der Ausbeuten ist die Nutzung produktionsintegrierter Teilströme denkbar. Eine Möglichkeit ist die direkte Zuleitung schwach belasteter Abwässer in die druckbetriebene Ultrafiltration und/oder Umkehrosmose. Bei Untersuchungen von Götz et al. [3] wurden einer mit vorbehandeltem Brauereiabwasser betriebenen UF zusätzlich alkalische Abwässer (z.B. CIP Prozesse) aus Teilströmen der Brauerei zudosiert. Die Dosierung führte zu einem Anstieg des TMP in der Ultrafiltration innerhalb von vier Stunden. Eine feste Einteilung von Abwasserströmen kann sich damit negativ auf die Membranfiltration auswirken.

Eine Vermeidung einer solchen Membranverblockung ist durch eine dynamische Charakterisierung der Abwasserströme anhand mehrerer definierter Parameter möglich. Anhand eines intelligentes Wassermanagements zur Unterscheidung von Abwässern zur direkten Wiederverwertung und zur Abgabe an die Abwasseraufbereitung wurden in Versuchen mit einer Ultrafiltration und paralleler Simulationen die Gesamtausbeuten erfolgreich erhöht [261, 262]. Eine gezielte Ergänzung der End-of-pipe Behandlung des Abwassers durch Zugabe von Teilströmen in Abhängigkeit von der Belastung in die Anaerobie, den MBR oder die Umkehrosmose kann die Effektivität der Anlagen weiter erhöhen und ist für einen Neubau einer Brauerei denkbar.

Anaerobe und/oder aerobe Aufbereitung des Abwassers

Eine mechanische Vorreinigung des Abwassers ist für den Betrieb zwingend erforderlich. Die gewählte Druckentspannungsflotation reduziert den Feststoffgehalt im Abwasser zuverlässig. Für die Feststoffreduktion ist keine Dosierung von Fällungs- oder Flockungshilfsmitteln erforderlich. Durch eine Dosierung kann die Reduktion der Kohlenstoff- und Phosphatkonzentration zusätzlich reduziert werden, wird jedoch nicht empfohlen, um die Denitrifikationskapazität nicht unnötig zu verringern.

Durch die Kombination aus Flotation und MBR werden die Kohlenstofffrachten im Abwasser fast vollständig abgebaut. Die Reduktion des CSB beträgt im Durchschnitt 94 %. Die BSB₅ Konzentration im Permeat der VRM lag im Mittel unter der Nachweisgrenze von 3 mg/l. Die Nitrifikation ist vollständig. Aufgrund des schlechten C:N:P Verhältnisses muss die Denitrifikation der Nitrifikation vorgeschaltet werden. Eine vollständige Denitrifikation wird jedoch nicht erreicht. Die Nitratkonzentration im Permeat der VRM beträgt 14 mg/l. Die Phosphatkonzentration wird in der Vorbehandlung nicht beeinflusst. Ein Rückhalt erfolgt erst in der Umkehrosmose. Zur Steigerung wäre eine gezielte biologische oder chemische Phosphatelimination in der Vorbehandlung notwendig. Die in dieser Arbeit gewählte Kombination aus UASB Reaktor und nachfolgender Membranbiologie wird im großtechnischen Maßstab für industrielle Abwässer eingesetzt [223]. Ein möglicher weiterer Vorteil der Kombination aus einem UASB Reaktor und einem aeroben MBR, welche in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht wurden, liegt im höheren Abbau organischer Mikroverunreinigungen (Rückstände von Arzneimitteln, Pflanzenschutzmitteln, Bioziden und anderen Chemikalien) durch die Kombination aus anerober und aerober Abwasserbehandlung [263]. Vorteilig ist auch der geringere Gesamtenergiebedarf gegenüber einer rein aeroben Reinigung [26, 40].

Einsatz von Membranen zur aeroben Abwasserreinigung

Ein konstanter Betrieb des MBR ist bei einem Brutto-Flux von $9,5-11,5 l/(m^2 h)$ möglich. Die in kommunalen Kläranlagen angestrebten $25 l/(m^2 h)$ werden nicht erzielt. Der kritische Brutto-Flux wird ab $12 l/(m^2 h)$) erreicht.

Die Ergebnisse lassen sich vergleichen mit den vorliegenden Ergebnissen zur Behandlung von Brauereiabwasser (Vergleich Tab. 1.2). Der erzielte durchschnittliche Brutto-Flux von $10,51/(m^2h)$ liegt im Vergleich im unteren Bereich. Es wurde gezeigt, dass ein

Betrieb von über einem Jahr ohne chemische Reinigung möglich ist. Fouling durch organische Komponenten stellt die Hauptursache für die Verblockung dar. Scaling durch Calciumcarbot spielt eine untergeordnete Rolle.

Ein möglicher Einflussfaktor für die geringen Flüsse ist die Bildung fadenförmiger Mikroorganismen, welche eine schlechte Absetzbarkeit des Belebtschlammes begünstigen. Ein Indikator hierfür ist ein hoher SVI, wie er im MBR mit > 100 ml/g_{TS} gemessen wurde. Fadenförmige Mikroorganismen wirken sich negativ auf den Membranflux aus [264, 265] und werden unter anderem hervorgerufen durch eine geringe Schlammbelastung [266]. Hohe Natriumkonzentrationen haben ebenfalls einen negativen Effekt auf die Flockenstruktur, da einwertige Ionen schlechter die negativen Enden der EPS mit den negativ geladenen Hüllen der Mikroorganismen binden als zweiwertige Ionen [267]. Die Natriumkonzentration im Permeat des MBR lag bei > 400 mg/l und lässt einen negativen Einfluss auf die Flockenstruktur erwarten.

Als zusätzlicher Parameter zur Beurteilung der Verblockung der MBR Membran wurde die Messung des Druckes an der Saugseite der Permeatpumpe neben der Berechnung der Permeabilität etabliert. Bei zunehmender Verblockung ist die Messung des Druckes im Pausenintervall im Vergleich zur Permeabilität ein sensitiver Parameter. Durch Anstieg der Regenerationszeit lässt sich der Zeitpunkt zur Durchführung einer chemischen Reinigung sicher bestimmen, bereits bevor ein plötzlicher Verlust der Permeabilität detektiert wird.

Einsatz von Membranen zur Brauchwassergewinnung

Die Ultrafiltration der Versuchsanlage stellt einen reinen Schutzfilter für die Umkehrosmose bei einem möglichen Durchbruch des MBR dar. Die Ultrafiltration kann als eine optionale, nicht zwingend notwendige Komponente angesehen werden. Eine messbare Reduktion der Abwasserinhaltsstoffe erfolgte nicht.

Zur Herstellung von Prozesswasser für Wiederverwendungszwecke sind NF- oder UO-Membranen Stand der Technik, um organische und anorganische Komponenten aus MBR-Permeat zu entfernen [268, 269]. Mit der in dieser Arbeit betriebenen Umkehrosmose wurde ein zuverlässiger Betrieb bei einer Ausbeute von bis zu 71 % über 80 Versuchstage erreicht. Aufgrund der Zusammensetzung des Abwassers war eine Absenkung des pH-Wertes und eine Dosierung von Antiscalants notwendig, um Scaling auf den Membranen zu verhindern. Im Permeat der Umkehrosmose wurde Trinkwasserqualität erreicht. Kritisch ist die Nitratkonzentration im Brauchwasser aufgrund der unvollständigen Denitrifikation in der Vorbehandlung. Eine Desinfektion war zur Einhaltung der mikrobiologischen Parameter an der Versuchsanlage notwendig. Eine intensivere Wassernutzung könnte durch eine Rezirkulation des Konzentrats der Umkehrosmose in den MBR erzielt werden, wie sie von Kappel et al. [270] mit der Rückführung von NF Konzentrat in einen MBR untersucht wurde. Das NF Konzentrat hatte einen Anteil von 15% am Zufluss des MBR. Die Charakteristik des dort verwendeten Abwassers ist ähnlich der in der Versuchsanlage erzeugten Abwasserqualität nach der Flotation (CSB 403 mg/l, NH₄-N 38 mg/l, PO₄-P 6 mg/l, Ca²⁺ 68 mg/l, Mg²⁺ 18 mg/l). Der MBR wurde bei einem vergleichbar niedrigen Flux von bis zu $7.5 \, l/(m^2 \, h)$ betrieben. Auf die Wasserqualität des NF Permeats hatte die Rezirkulation keine signifikanten Auswirkungen. Negativ beeinflusst wurde die Standzeit beider Membrantypen. Im Vergleich zum Referenz MBR ohne Rezirkulation wurden vermehrt Reinigungen notwendig aufgrund eines Verlusts der Permeabilität. Es wurde vermutet, dass Fouling durch einen Anstieg des CSB zu einer zusätzlichen Verblockung führte. In Verbindung mit Umkehrosmosemembranen ist eine Rezirkulation daher kritisch zu betrachten. Eine weitere Erhöhung der Salzkonzentration durch den steigenden osmotischen Druck könnte zu einem negativen Effekt auf die Biologie führen. Ein möglicher Anstieg der Nitratkonzentration kann des Weiteren zu einer Überschreitung der Grenzwerte der Trinkwasserverordnung führen.

Gesamtausbeute der Brauchwassergewinnung

Zur Berechnung der Anlagenausbeute wurden über dem gesamten Versuchszeitraum die Zählerstände der einzelnen IDM dokumentiert. In der Vorbehandlung wurden im Gesamtdurchschnitt 93,8 % des Zulaufs als Permeat gewonnen. 3,4 % wurden als Schlämme abgezogen, bestehend aus 17 % Flotatschlamm und 83 % ÜS-Schlamm. Witterungsbedingte Schwankungen durch Niederschläge und Verdunstung führen zu einer Differenz in der Vorbehandlung von 2,8 %. An der Ultrafiltration wurde eine Ausbeute von 94,8 % erreicht. Bei einer großtechnischen Anlage ließen sich die Verluste an der UF durch eine Rückführung des Rückspülwassers in die Flotation vermeiden. Die größten Verluste werden an der Umkehrosmose verursacht, da das Konzentrat keiner weiteren Verwendung zugeführt wird und als Abwasser anfällt. Ein stabiler Betrieb der Umkehrosmose wurde mit 71,2 % Ausbeute erreicht. Die Aufsummierung aller Ausbeuten und Verluste ist in Abbildung 4.78 dargestellt. Aus 1 m³ Abwasser im Zulauf der Flotation lassen sich 0,633 m³ Brauchwasser gewinnen. In der Ultrafiltration und Umkehrosmose fallen 0,307 m³ Abwasser an. 0,03 m³ werden als Schlamm in der Vorbehandlung abgezogen. Unter Sonstiges sind Verluste an der Versuchsanlage durch Verdunstung zusammengefasst.



Abbildung 4.78: Gesamtausbeute der Brauchwassergewinnung

4.7.2 Alternative Verfahren zur Abwasserreinigung

Die Gewinnung von Brauchwasser in der Getränkeindustrie spielt auch in Entwicklungsländern und ariden Regionen eine zunehmende Rolle. Der Fokus liegt dabei auf den Einsatz konventioneller Verfahrenstechnik zur Behandlung eines End-of-pipe Abwasser, wie einer mechanischen Abtrennung von Schmutzstoffen, kombiniert mit einer aeroben Abwasserbehandlung [271] oder den Einsatz von Umkehrosmosemembranen zur Aufreinigung von Abwässern aus Flaschenwaschmaschinen [272].

In Hinblick auf zukünftige Verfahren wird an dieser Stelle ein Ausblick gegeben auf Studien, die sich mit der Aufbereitung von Brauereiabwasser befassen, jedoch noch ohne Fokus auf eine Wiederverwendung.

Anaerobe Membranbioreaktoren

Alternativ zu einem aeroben Membranbioreaktor ließe sich die Reinigung durch die Kombination aus Anaerobreaktor und MBR direkt verbinden. Chen et al. [4] untersuchten im Labormaßstab die Eignung eines anaeroben Membranbioreaktors zur Behandlung von Brauereiabwasser. Im Versuch wurde der CSB um 98% auf 148–290 mg/l im Permeat reduziert. Der BSB₅ wurde auf 30–39 mg/l reduziert, PO₄-P wurde nicht beeinflusst. Im Vergleich zur Kombination der Versuchsanlage war der kritische Flux niedriger mit $8,61/(m^2 h)$. Eine Langzeitstabilität der Membran war nicht gegeben. Bei einem 90-tägigen Test stieg der Membranwiderstand um 53%. Es wurde angenommen, dass sich ein irreversibles Fouling durch die Anlagerung gelöster und kolloidaler EPS auf der Membranoberfläche gebildet hat.

Nanopartikel zur Abwasserreinigung

Kohlenstoffnanoröhren (engl. Carbon nanotubes, CNT) haben sich bei der Adsorption verschiedener organischer und anorganischer Schadstoffe als effizient erwiesen. CNTs können als zu Röhren gewalzte Graphitplatten beschrieben werden mit einer Größe von nur wenigen Nanometern. Durch hohe Adsorptionskapazitäten können diese bei der Entfernung verschiedener Kontaminanten, einschließlich Bakterien, Viren und natürlicher organischer Substanzen aus Wassersystemen eingesetzt werden [273]. Simate [8] befasste sich in seiner Studie mit dem Einsatz von Carbon Nanotubes in Filtrationssystemen, bestehend aus Flockung, Sedimentation und Granulatfiltration zur Reduzierung der Trübung und des CSB in Brauereiabwässern mit dem Ziel der Wiederverwendung. In Versuchen im Labormaßstab wurde Brauereiabwasser aus dem Ablauf eines UASB-Reaktors verwendet. Durch den Einsatz von CNT wurden innerhalb des 48-stündigen Testzeitraums bis zu 96 % des CSB entfernt und eine Resttrübung von 5 NTU im Abwasser erreicht. Im Filtrat wurden keine mitgerissenen CNTs detektiert.

Der Einsatz im großtechnischen Maßstab ist aktuell noch kritisch zu sehen. Der Einsatz von Nanopartikeln erfordert einen effizienten nachgeschalteten Trennungsprozess wie Membranfiltration, um die Materialien zurückzuhalten und zu recyceln. Die Rückhaltung von Nanomaterialien auf Membranen ist nicht nur wegen der mit dem Verlust von Nanomaterialien verbundenen Kosten, sondern auch wegen der möglichen Auswirkungen von Nanomaterialien auf die menschliche Gesundheit und die Ökosysteme ein kritischer Aspekt. Vor einem großtechnischen Einsatz sind weitere Untersuchungen der Umweltverträglichkeit, Prozesssicherheit sowie der Investitions- und Betriebskosten erforderlich [5, 274].

Einen neuartigen Einsatz stellt die Modifizierung von MBR Membranen mit Materialien auf Kohlenstoffbasis wie Nanokügelchen, Nanofasern, Nanoröhrchen und Nanoblechen dar. Im Vergleich zu herkömmlichen Nanopartikeln weisen Nanomaterialien auf Kohlenstoffbasis bessere hydrophile Eigenschaften und antimikrobielle Fähigkeit auf. Durch ein geringeres Foulingverhalten und eine höhere Permeabilität wird der Einbau von funktionellen Nanomaterialien in die Membranmatrix als einer der effektivsten Wege bei der Entwicklung neuartiger Membranen für Hochleistungs-MBR-Systeme angesehen und stellt ein Potenzial für zukünftige praktische Anwendungen dar [275].

Einsatz spezifischer Organismen zur Abwasserreinigung

Alternativ zum Belebtschlammverfahren lag ein Fokus der letzten Jahre in der Entwicklung selektiver Stämme zur Abwasserbehandlung in MBR Anlagen. Eine Übersicht unterschiedlicher Ansätze geben Qin et al. [275]. Die CSB Reduktionsraten reichen von 24 % bei der Behandlung saliner Abwässer bis zu 99 % mit Brauereiabwasser. Den Einsatz photosynthetischer Bakterien (PSB) zur Reinigung von Brauereiabwasser untersuchten Lu et al. [276]. PSB gelten als geeignet für die Behandlung von Abwässern mit hohem CSB-Gehalt und die Rückgewinnung von Ressourcen. In einer Langzeitstudie wurde über 440 Tage in einem PSB-Membranbioreaktor Brauereiabwasser behandelt. Der Vorteil neben der Reinigung war die Gewinnung von Nebenprodukten (z.B. Proteine, Polysaccharide, Carotinoide, Bakteriochlorophyll und Coenzym Q10) aus der entstehenden Zellmasse. Die CSB Reduktion betrug 60-99 % von 2200-3200 mg/l auf 80 mg/l. Ammonium (NH₄⁺) wurde von 50-70 mg/l auf 15 mg/l reduziert. Die Membranen zeigten ein geringes Foulingverhalten mit einem Betrieb von über 200 Tagen ohne Membranreinigung bei einem TMP von 50 mbar. Nachteilig war im Vergleich zu einem konventionellen MBR die hohe hydraulische Verweilzeit von 72 h. Dies würde für eine industrielle Umsetzung große Becken und ein Konzept zur Versorgung der PSB mit Licht erfordern.

In einer weiteren Studie durch Mata et al. [277] wurde das Potential zum Einsatz von Mikroalgen zur Reinigung von Brauereiabwasser untersucht . Das Ergebnis zeigte, dass eine Reinigung grundsätzlich möglich ist, die Reinigungsleistung mit einer CSB Reduktion um 58% auf 1692 mg/l CSB und einer Stickstoffreduktion um 21% auf 47 mg N₂/l noch limitiert war. Nach Meinung der Autoren könnte der Einsatz von Mikroalgen in Kombination mit weiteren Verfahren eine effiziente Reinigung darstellen. Laut Jaiyeola und Bwapwa [274] sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich, um geeignete Stämme zu finden, die in der Lage sind, große Mengen organischer Verunreinigungen effizient aus den Abwässern der Brauerei zu entfernen.

Kapitel 5

Wirtschaftlichkeitsberechnung

Detaillierte Kostenschätzungen stellen eine Ausnahme im Stand der Technik dar. In Bezug auf Membranverfahren liegt der Fokus der Forschung im Bereich der Membranverblockung durch Fouling. Laut einer bibliometrischen Analyse durch Judd [278] bezogen sich zwischen 2015 und 2016 im Zusammenhang mit ,MBR' 24 % der Treffer auf ,Fouling', während sich 0,5 % der Treffer auf ,Kosten' bezogen. Judd bemängelt, dass ungeachtet der umfangreichen Forschung alle praktischen Erkenntnisse aus der Industrie darauf hindeuten, dass Fouling vorwiegend durch chemische Reinigung erfolgreich gemildert werden kann. Obwohl sich Fouling direkt auf die Kosten auswirkt, ist es keineswegs der einzige Parameter.

Die wirtschaftliche Betrachtung dieser Arbeit soll nicht alleine auf einer durchschnittlichen hydraulischen Belastung beruhen, sondern den realen Abwasseranfall der Brauerei abbilden. Grundlage bilden die Kennwerte aus dem Betrieb der Versuchsanlage. Auf deren Basis in Kombination mit dem realen Abwasseranfall eines Jahres wird die Größe der einzelnen Anlagenkomponenten mit dem Ziel der vollständigen Aufbereitung des Abwassers berechnet.

In der nachfolgenden Kostenschätzung werden die Investitions- und Betriebskosten für diesen exemplarischen Bemessungsfall abgeschätzt.

Abschließend wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, um den Einfluss ausgewählter kostensensitiver Eingangsparameter auf die Kosten und Wirtschaftlichkeit der Brauchwassergewinnung abzuschätzen.

5.1 Kenngrößen aus dem Versuchsbetrieb

In den folgenden Tabellen sind die relevanten Versuchsdaten zusammengefasst, die für die Auslegung der Modellanlage und die Abschätzung der Wirtschaftlichkeit verwendet werden.

Parameter	Einheit	Zulauf HDF	Ablauf HDF	Verweis
Absetzbare Stoffe	[ml/l]	3,0	0,2	Abb. 4.11
AFS	[mg/l]	146	20	Abb. 4.12 (b)
CSB	[mg/l]	494	424	Abb. 4.13 (b)
BSB_5	[mg/l]	124	62	Abb. 4.14
BSB ₅ :CSB	[-]	4,0	$7,\!1$	-
NH_4-N	[mg/l]	42	40	Abb. 4.15
NO ₃ -N	[mg/l]	$0,\!54$	$0,\!44$	-
NO_2 -N	[mg/l]	$0,\!29$	$0,\!23$	-
PO_4 -P	[mg/l]	$9,\!6$	9,1	Abb. $4.16(a)$

Tabelle 5.1: Abwasserzusammensetzung im Zu- und Ablauf der Flotation (Kap. 4.3.1, S. 115 ff.)

Tabelle 5.2: Charakterisierung des Belebtschlammes (Kap. 4.4.1, S. 119ff.)

Parameter	Einheit	Wert	Verweis
TS-Konzentration	[g/l]	11,0	Abb. 4.18
CSB Schlammbelastung	$[kg_{CSB}/(kg_{TS} d)]$	0,036	Abb. 4.18
BSB_5 Schlammbelastung	$[\mathrm{kg}_{\mathrm{BSB5}}/(\mathrm{kg}_{\mathrm{TS}}\mathrm{d})]$	$0,\!005$	-
ÜS-Schlammproduktion	$[\mathrm{kg_{TS}}/(\mathrm{kg_{CSB}})]$	$0,\!174$	-
Schlammalter	[d]	130	Abb. 4.19
T_{min} Tagesmittel	$[^{\circ}C]$	$11,\!3$	Abb. 4.21
T_{min} 2-Wochen Mittel	$[^{\circ}C]$	16,0	Abb. 4.21
T_{max} Tagesmittel	$[^{\circ}C]$	$32,\!6$	Abb. 4.21
T_{max} 2-Wochen Mittel	$[^{\circ}C]$	30,4	Abb. 4.21
T Mittelwert	[°C]	25,0	Abb. 4.21

Tabelle 5.3: Abwasserzusammensetzung im Permeat des MBR (Kap. 4.4.1, S. 119ff.)

Parameter	Einheit	Wert	Verweis
CSB	[mg/l]	38	Abb. 4.22 (b)
BSB_5	[mg/l]	<3	-
NH_4-N	[mg/l]	1	Abb. 4.23 (b)
NO_3 -N	[mg/l]	14	Abb. 4.23 (b)
NO_2 -N	[mg/l]	$0,\!07$	-
PO_4 -P	[mg/l]	8,7	Abb. 4.24

Parameter	Einheit	Wert	Verweis
Brutto-Flux	$[l/(m^2 h)]$	10,5	Abb. 4.25
Intervall Filtration:Pause	[min:min]	4:1	-
Netto-Flux	$\left[l/(m^2 h)\right]$	8,4	-

Tabelle 5.4: Hydraulische Auslegung des MBR (Kap. 4.4.3, S. 126 ff.)

Tabelle 5.5: Betriebsparameter der Ultrafiltration (Kap. 4.5.1, 148 ff.)

Betriebszustand	Parameter	Einheit	Wert
Filtration	Durchschnittlicher Flux Permeabilität Dauer eines Filtrationsintervalls	$\begin{array}{l} [l/(m^2h)] \\ [l/(m^2hbar)] \\ [min] \end{array}$	35 93 60
Rückspülung	Dauer der Rückspülung Flux während der Rückspülung Ausbeute	$[s] \\ [l/(m^2 h)] \\ [\%]$	

Tabelle 5.6: Betriebsparameter der Umkehrosmose, Versuch 8 (Kap. 4.6.3, 165 ff.)

Parameter	Einheit	Wert	Verweis
Flux	$[l/(m^2 h)]$	21	-
Ausbeute	[%]	71,2	Abb. 4.60
Permeabilität	$[l/(m^2 h bar)]$	$2,\!99$	Abb.4.59
Betriebsdruck	[bar]	7,2	-
HCl-Verbrauch $(32\%ig)$	$[\mu l/l]$	400	-
Antiscalant	$[\mu l/l]$	$5,\!3$	-

Die Bemessung der Membranbelebung erfolgt anhand des ATV-A 131 [81] unter Berücksichtigung der für Membranbioreaktoren geltenden Randbedingungen (Kapitel 2.5.3). Die Angaben sind normiert auf einen m³ Abwasserzufluss. Die Belebungsbecken werden auf die maximale hydraulische Belastung ausgelegt. Zur Berechnung der Löslichkeit des Sauerstoffs im Nitrifikationsbecken werden der Einfluss der Temperatur und des Salzgehaltes ($25 \,^{\circ}$ C, $2500 \,\mu$ S/cm) berücksichtigt [96].

Parameter	Abkürzung	Einheit	Wert
Minimale hydr. Verweilzeit des Abwassers	τ	[h]	8,0
Schlammalter (aerobe Schlammstabilisierung)	t_{TS}	[d]	50
Anteil der Denitrifikation am Belebungsbecken	V_D/V_{BB}	[-]	$0,\!25$
Volumen des Belebungsbeckens	V_{BB}	$[m^3]$	8,11
Tägliche ÜS-Schlammproduktion	$\ddot{U}S_d$	$[kg_{TS}/d]$	1,78
Täglicher ÜS-Schlammabzug	$Q_{\ddot{U}S,d}$	$[m^3/d]$	0,162
Spezifische ÜS-Schlammproduktion	$\ddot{U}S_{d,CSB}$	$[kg_{TS}/kg_{CSB}]$	$0,\!175$
Sauerstoffverbrauch für C-Elimination	$OV_{d,C}$	$[kg_{O2}/d]$	$7,\!532$
Sauerstoffverbrauch für Nitrifikation	$OV_{d,N}$	$[\mathrm{kg}_{\mathrm{O2}}/\mathrm{d}]$	$3,\!686$
Sauerstoffverbrauch durch die Denitrifikation	$OV_{d,D}$	$[\rm kg_{O2}/d]$	$1,\!452$
abgedeckt			
Stündlicher Sauerstoffverbrauch	OV_{hAM}	$[\mathrm{kg}_{\mathrm{O2}}/\mathrm{h}]$	$0,\!407$
Sauerstoffsättigung (1 bar, $25 ^{\circ}$ C, 2500μ S/cm)	C_S	[mg/l]	8,164
Sauerstoffkonz. im belüfteten Teil des BB	C_X	[mg/l]	2,0
Erforderliche Sauerstoffzufuhr pro Stunde	α_{OC}	$[\rm kg_{O2}/h]$	0,539

Tabelle 5.7: Bemessung der Membranbelebung, Angaben pro m^3 Abwasserzufluss

5.2 Auslegung des Produktionsmaßstabs

Die Auslegung der Brauchwassergewinnung hängt nicht nur vom Abwasseranfall, sondern auch vom Frischwasserbedarf des Betriebes ab. Nach Walter [279] ist es möglich, etwa 7% des Frischwasserbedarfs einer Brauerei durch Brauchwasser zu ersetzen, ohne dass es zu einem Kontakt des Brauchwassers mit dem Produkt kommt. Als weitere Bedingung wurden nur potentielle Verbraucher ausgewählt, deren Wärmehaushalt durch das Brauchwasser mit einer Temperatur von voraussichtlich mehr als 25 °C nicht beeinträchtigt wird. Müssen diese Kriterien nicht berücksichtigt werden, ließe sich deutlich mehr Prozesswasser durch Brauchwasser ersetzen. Andere Angaben gehen davon aus, dass bis zu 30% des für Prozesse ohne Produktkontakt verwendeten Frischwassers (z.B. externe Spül- und Reinigungsprozesse, Kühltürme oder Kesselspeisung) durch Brauchwasser ersetzt werden kann [3].

Ergebnis der Analyse des Frischwasserbedarfs und Abwasseranfalls

Das im Versuchsbetrieb gewonnene Brauchwasser weißt Trinkwasserqualität auf. Bei einer gegebenen Gesamtausbeute von 63,3% wäre auch unter Ausschluss des Brauwassers BWK12 eine vollständige Aufbereitung möglich, da sich der Bedarf an Kaltwasser KWK12 und die gewonnenen Brauchwassermenge nahezu decken. Wird der in Abbildung 4.8 dargestellte Verlauf einer typischen Produktionswoche veranschlagt, läge der durchschnittliche Bedarf an KWK12 bei $46,0 \text{ m}^3/\text{h}$, die Menge des gewonnenen Brauchwassers bei $47,9 \text{ m}^3/\text{h}$.

Dimensionierung der Modellanlage

Bei einer vollständigen Aufbereitung des Abwassers muss die hydraulische Leistung der Anlagen auf die maximal erwartete Abwassermenge ausgelegt sein. In Abbildung 4.7 wurde bereits auf die statistische Verteilung des Abwasseranfalls im Jahresverlauf eingegangen. Der häufigste Lastfall lag mit 42 % bei $100 \text{ m}^3/\text{h}$ vor. 98 % aller Abwasserströme lagen unter $120 \text{ m}^3/\text{h}$. Der maximale Abwasserstrom betrug $160 \text{ m}^3/\text{h}$ und wurde nur in 0,2 % aller Fälle erreicht. Eine Auslegung der Anlagenkomponenten auf einen maximalen Durchfluss von $160 \text{ m}^3/\text{h}$ ist nicht sinnvoll, da der erhöhte Investitionsbedarf nicht im Verhältnis zur Häufigkeit dieses Lastfalls steht. Die Anlagen werden daher auf einen maximalen Durchfluss von $120 \text{ m}^3/\text{h}$ ausgelegt. Zur Vergleichmäßigung der hydraulischen Belastung und zum Abfangen kurzzeitiger Belastungsspitzen wird ein Puffertank zwischen dem Anaerobreaktor und der Flotation berücksichtigt.

Der Membranbioreaktor stellt das kritische Modul der Brauchwassergewinnung dar, da hier die höchsten Investitions- und Betriebskosten erwartet werden und die Auslegung des Belebungsbeckens den sensitivsten Teil der Brauchwassergewinnung darstellt. Aus diesem Grund wird mit der Auslegung des Membranbioreaktors begonnen. Anhand der in Tabelle 5.8 angegebenen Kennwerte wird die erforderliche Membranfläche berechnet. Für eine realistische Kostenabschätzung wird für den Scale-up der Anlagentyp der am Projekt beteiligten Firma Huber SE ausgewählt.

Aus der Auslegung der maximalen Kapazität des Membranbioreaktors und den Ausbeuten der einzelnen Module der Versuchsanlage errechnen sich die benötigten Kapazitäten der vorgeschalteten Flotation und der nachgeschalteten Ultrafiltration und Umkehrosmose.

Parameter	Einheit	Wert
Auslegung	$[m^3/h]$	120
Brutto-Flux	$[l/(m^2 h)]$	10,5
Intervall Filtration:Pause	$[\min:\min]$	4:1
Netto-Flux	$[l/(m^2 h)]$	8,4
Minimale Membranfläche	$[m^2]$	14286
Gewählter Modultyp	[-]	VRM 30/480
Membranfläche/Modul	$[m^2]$	2880
Anzahl der Module	[-]	5
Gesamte Membranfläche	$[m^2]$	14400
Mögliche max. AW-Menge	$[\mathrm{m}^3/\mathrm{h}]$	121

Tabelle 5.8: Hydraulische Auslegung der Membranmodule des Membranbioreaktors

Tabelle 5.9: Berechnung der erforderlichen Kapazitäten aller Module

Modul	Einheit	Wert
Zufluss Flotation	$[\mathrm{m}^3/\mathrm{h}]$	128,9
Permeat MBR = Zufluss UF	$[m^3/h]$	121,0
Permeat $UF = Zufluss UO$	$[\mathrm{m}^3/\mathrm{h}]$	114,6
Permeat UO	$[m^3/h]$	81,6

Hydraulische Auslegung anhand des realen Abwasseranfalls

Zur Berechnung einer geeigneten Puffertankgröße wird der reale Abwasseranfall im Jahresverlauf herangezogen. Folgende Randbedingungen sollen für die Berechnung gelten:

- Abbildung des Abwasseranfalls mit einer Genauigkeit von 15 Minuten über den gesamten Jahresverlauf
- Variation der Größe des Puffertanks
- Membranbioreaktor als kritische Komponente durch limitierten transmembranen Flux
- Zu- und Abschaltung der Membranmodule des MBR in Abhängigkeit vom Füllstand des Puffertanks

Um den Energiebedarf der Membranmodule zu minimieren, wird gemäß den Empfehlungen von Kraus [99] und Veltmann [97] der Durchfluss durch Zu- und Abschaltung der Module dem tatsächlichen Abwasseranfall \dot{V}_{AW} aus dem Anaerobreaktor angepasst. Die Zu- und Abschaltung einzelner Module wird durch eine 2-Punkt-Regelung simuliert. In Tabelle 5.10 ist der Füllstand des Pufferbehälters V_{PT} angegeben, bei dem die Module zuoder abgeschaltet werden. Sinkt der Füllstand unter 15 m^3 , wird die Filtration vollständig eingestellt.

Tabelle 5.10: Lastfallabhängiger Betrieb der Membranmodule in Abhängigkeit vom Füllstand des Puffertanks

Parameter	Einheit	Anz	zahl der	Module	e in Bet	rieb
		1	2	3	4	5
Permeatfluss \dot{V}_{MBR}	$[m^3/h]$	24	48	72	96	121
Start Modul V_{PT}	$[m^3]$	>40	>70	>90	>110	>130
Stopp Modul V_{PT}	$[m^3]$	$<\!\!15$	$<\!\!45$	$<\!75$	$<\!95$	<115

Wird bei hoher hydraulischer Belastung aus dem Anaerobreaktor der maximale Füllstand des Puffertanks $V_{PT,max}$ erreicht, gelangt das Abwasser $\dot{V}_{AW,PT}$ über einen Überlauf direkt in den Kanal (Abbildung 5.1). Verluste durch Abzug der Feststoffe in der Flotation und des Belebtschlammes werden in der Berechnung vernachlässigt.



Abbildung 5.1: Schema zur Simulation der hydraulischen Belastung der Abwasserwiederverwendung als Funktion des Abwasserszufluss \dot{V}_{AW} , des Füllstands V_{PT} , des max. Puffertankvolumens $V_{PT,max}$ und des Permeatflusses $\dot{V}_{P,MBR}$

Ein Ausschnitt der Berechnung über einen Zeitraum von 120 h bei einem Volumen $V_{PT,max}$ von 500 m³ zeigt Abbildung 5.2 a. Durch Zu- und Abschaltung der Membranmodule passt sich über die Füllstandsregelung des Puffertanks der Permeatfluss $\dot{V}_{P,MBR}$ dem Abwasserzufluss \dot{V}_{AW} an. Aus der Variation der Puffertankgröße berechnet sich die in Abbildung 5.2 b dargestellte Abhängigkeit der Überlaufmenge $V_{AW,PT}$ im gesamten Jahr von der Größe des Puffertanks. Bei einer Größe von 835 m³ ist eine vollständige Aufbereitung des Abwassers möglich, so dass diese Größe für die weitere Berechnung ausgewählt wurde.



Abbildung 5.2: (a) Ausschnitt der Berechnung der Zu- und Abflüsse und des Füllstands des Puffertanks mit $V_{PT,max}$ von 500 m³ über 120 h, (b) Volumen des innerhalb eines Jahres unbehandelten Abwassers in Abhängigkeit des maximalen Puffertankvolumens $V_{BT,max}$.

Auf Basis der festgelegten Puffertankgröße und der erzielbaren Ausbeuten in den einzelnen Anlagenmodulen werden die in Tabelle 5.11 dargestellten jährlichen Mengen des zu behandelnden Abwasser berechnet. Die Abwassermenge setzt sich zusammen aus dem Rückspülwasser der Ultrafiltration und dem Konzentrat der Umkehrosmose.

Durchfluss	Einheit	Wert
Zufluss Flotation, \dot{V}_{AW}	$[m^3/a]$	644512
Brauchwasser, \dot{V}_{BW}	$[m^3/a]$	408099
Abwasser UF, \dot{V}_{UF}	$[m^3/a]$	31380
Abwasser UO, \dot{V}_{UO}	$[m^3/a]$	165074

Tabelle 5.11: Jährlicher Durchfluss, berechnet anhand des realen Abwasseranfalls

5.3 Kostenschätzung

Für die Abschätzung der Wirtschaftlichkeit werden die Investitions- und Betriebskosten der Modellanlage ermittelt. Auf Basis der vorliegenden Versuchsdaten und der Definition der einzelnen Prozessschritte und unter Berücksichtigung der Unsicherheiten durch variierende Betriebskosten wird die nachfolgende Kostenschätzung gemäß der Klassifizierung des AACE [186] als Klasse 3 eingestuft. Der Detailgrad liegt bei 10-40 %. Die Genauigkeit der Kostenschätzung liegt bei -10 % bis -20 % als untere Grenze und +10 % bis +30 % als obere Grenze.

5.3.1 Investitionskosten

Investitionskosten Puffertank

Die Investitionskosten des Puffertanks werden über einen Kostenansatz für Vorklärbecken abgeschätzt [280]. Die Investitionskosten IK_{PT} lassen sich nach Gleichung 5.1 in Abhängigkeit vom Gesamtvolumen des Puffertanks V_{PT} berechnen. Bei der gewählten Größe von 835 m³ berechnen sich die Investitionskosten zu 240 816 ϵ .

$$IK_{PT} = V_{PT} \cdot 4852, 2 \cdot V_{PT}^{-0,4196} \tag{5.1}$$

Investitionskosten Flotation

Die Flotation wird als zweistraßige Anlage ausgeführt, so dass bei geringem Abwasseranfall zur Energieeinsparung nur eine Anlage in Betrieb ist. Durch die redundante Ausführung ist zusätzlich der Betrieb der Gesamtanlage bei Ausfall einer Flotation sichergestellt. Die Fixkosten in Tabelle 5.12 sind Angaben für eine Druckentspannungflotation des Typs BG07 mit einem nominalen Durchfluss von $70 \text{ m}^3/\text{h}$. Die Kosten umfassen alle Bauteile des Flockulators inklusiver der Einheiten zur Dosierung und Überwachung von Chemikalien sowie die Flotation. Für die Montage und Inbetriebnahme wurden 20 Manntage zu je 1000 € angesetzt [281].

Tabelle 5.12: Investitionskosten der Druckentspannungsflotation, Typ BG07 [281]

Komponente	Einheit	Kosten
Rohrflockulator	[€]	38810
Flotation	[€]	68350
Schalt- u. Steueranlage	[€]	16750
Montage u. Inbetriebnahme	[€]	20000
Summe	[€]	143910

Parameter	Einheit	Wert
Notwendiger Zufluss	$[m^3/h]$	129
Baugröße Flotation 1	[-]	BG07
Baugröße Flotation 2	[-]	BG07
Kapazität	$[m^3/h]$	140
Sicherheitsfaktor	[-]	1,09
Investitionskosten, $I\!K_{Flo}$	[€]	287 820

Tabelle 5.13: Auslegung und Gesamtinvestitionskosten der Flotation

Investitionskosten Membranbioreaktor

Die Investitionskosten des Membranbioreaktors werden unterteilt in die Kosten für den Bau des Belebungsbeckens und die Kosten für die Membrananlage. Die Investitionskosten einer VRM vom Typ VRM 30/480 sind in Tabelle 5.14 enthalten. Für die Montage- und Inbetriebnahme wurden 20 Manntage pro Modul angesetzt.

Tabelle 5.14: Investitionskosten pro Membrananlage VRM 30/480 [281]

Komponente	Einheit	Kosten
VRM 30/480	[€]	200000
Schalt- und Steueranlage	[€]	7500
Montage u. Inbetriebnahme	[€]	20000
Summe	[€]	227500

Der Investitionsbedarf IK_{BB} für die Belebungsbecken wird nach Bolle und Pinnekamp [280] in Abhängigkeit von der Größe des Belebungsbeckens V_{BB} abgeschätzt. Die Auslegung erfolgt auf den maximalen Abwasserzufluss durch Multiplikation mit dem in Tabelle 5.7 angegebenen spezifischen Beckenvolumen.

$$IK_{BB} = V_{BB} \cdot 5963 \cdot V_{BB}^{-0,3408} \tag{5.2}$$

Die Gesamtkosten der Membranbelebung sind in Tabelle 5.15 dargestellt. Werden die Kosten für die Maschinentechnik mit dem maximalen Fluss dividiert, berechnen sich die spezifischen Kosten zu 9400 €/(m³/h). Die Kosten liegen damit etwas höher als Angaben von Wedi [282] mit 8000-9000 €/(m³/h).

Parameter		Einheit	Wert
Maximaler Permeat	fluss	$[m^3/h]$	121
Investitionskosten Bautechnik	V_{BB} Spez. Invest Invest IK_{BB}	$ \begin{matrix} [m^3] \\ [{\mathfrak E}/m^3] \\ [{\mathfrak E}] \end{matrix} $	980 570 559 016
Investitionskosten Maschinentechnik	Anzahl Module Invest	[-] [€]	$5\\1137500$
Investitionskosten	IK _{MBR}	[€]	1696516

Tabelle 5.15: Investitionskosten der Membranbelebung

Investitionskosten Ultrafiltration

Für die Ultrafiltration werden Membranen der Firma Hyflux vom Typ K-600ET0820 verwendet. Diese Membranen sind baugleich zu den in der Pilotanlage verwendeten Membranen, jedoch mit einer größeren Membranfläche von 60 m^2 pro Modul. Mit den in Abschnitt 5.1 genannten Betriebsparametern ergeben sich die in Tabelle 5.16 aufgelisteten Investitionskosten für die Ultrafiltration. Für die Membranmodule wird ein Stückpreis von $4500 \in$ angenommen. Die spezifischen Investitionskosten decken sich mit Angaben von Krause mit 2000-7000 €/(m³/h) [283].

Parameter	Einheit	Wert
Max. Zufluss	$[m^3/h]$	121
Anzahl Membranmodule	[-]	58
Membranen	[€]	261 000
Schaltschrank+MSR	[€]	23635
Pumpen + FU	[€]	30180
CIP	[€]	10000
Fertigung	[€]	91594
Montage	[€]	5000
Inbetriebnahme	[€]	1250
Investitionskosten, IK_{UF}	[€]	422659
Spezifische Investkosten	$[\epsilon/(m^3/h)]$	3496

Tabelle 5.16: Investitionskosten der Ultrafiltration [284]

Investitionskosten Umkehrosmose

Durch die Ausbeute von 93,8 % Ausbeute in der Vorreinigung und 94,8 % in der Ultrafiltration kann die Umkehrosmose auf eine geringere hydraulische Last ausgelegt werden. Als Membranen wurden Standard 8-Zoll Membranen der Firma Toray ausgewählt, wie sie auch als 4-Zoll Membran in der Versuchsanlage verwendet wurden. Angaben von Lipp [285] zu den spezifischen Investitionskosten von drei NF/UO Anlagen zur Trinkwasseraufbereitung liegen mit 5 000-6 000 €/(m³/h) etwas höher als die hier berechneten spezifischen Investkosten.

Parameter	Einheit	Wert
Max. Zufluss	$[m^3/h]$	115
Max. Permeatmenge	$[m^3/h]$	82
Anzahl Membranen	[-]	112
Membranen	[€]	100 800
Druckrohre	[€]	23000
Fertigung	[€]	87452
Schaltschrank+MSR	[€]	44914
Pumpen+FU	[€]	40347
Dosierpumpen	[€]	16840
CIP	[€]	10000
Montage	[€]	5000
Inbetriebnahme	[€]	1250
Investitionskosten, IK_{UO}	[€]	329 603
Spezifische Investkosten	$[\epsilon/(m^3/h)]$	4039

Tabelle 5.17: Investitionskosten der Umkehrosmose [284]

Jährliche Investitionskosten C_{IN} und Membranersatzkosten C_M

Die Investitionskosten aller Anlagen sind in Tabelle 5.18 zusammengefasst. Die Investitionskosten werden durch Multiplikation mit dem Annuitätenfaktors AF in jährliche Kosten C_{IN} umgerechnet. Der Zinssatz z wird auf 6% festgelegt [286].

Die Anzahl der Perioden entspricht der Nutzungsdauer der Investition. Jede Investition wird einer bestimmten Position zugeordnet. Für Bautechnik wird eine Nutzungsdauer von 40 Jahren angesetzt [280], für Maschinentechnik liegen Angaben zur Nutzungsdauer zwischen 15 und 30 Jahren [280, 287–292]. Zur Berechnung wurde eine konservative Nutzungsdauer von 15 Jahren gewählt.

Die Kosten für den Membranersatz C_M werden analog zu den Investitionskosten mit einer kürzeren Lebensdauer berechnet. Angaben zur Nutzungsdauer von in MBR eingesetzten Membranen reichen von 5 bis 10 Jahren [83, 278, 280, 289, 293, 294]. Weniger Informationen sind verfügbar für NF/UO Membranen. Linares et al. [288] sowie Shahmansouri et al. [287] geben 5 Jahre an, Bellona et al. [58] 7 Jahre, Tarpani et al. [291] erwarten eine deutlich längere Lebensdauer von 5–15 Jahren. Zur Berechnung der jährlichen Membranersatzkosten wird eine konservative Annahme von 5 Jahren getroffen.

Modul	Position	Nutzungs- dauer	\mathbf{AF}	Investitions- kosten	Jährliche Kosten
Puffertank	Bautechnik	40	0,0665	240 816 €	16 005 €/a
Flotation	Maschinentechnik	15	$0,\!1030$	287 820 €	29635 €/a
MBR	Bautechnik Maschinentechnik Membranen	$ \begin{array}{r} 40 \\ 15 \\ 5 \end{array} $	$0,0665 \\ 0,1030 \\ 0,2374$	559 016 € 273 500 € 864 000 €	37 153 €/a 28 160 €/a 205 110 €/a
UF	Maschinentechnik Membranen	15 5	$0,1030 \\ 0,2374$	161 659 € 261 000 €	16 645 €/a 61 960 €/a
UO	Maschinentechnik Membranen	$15 \\ 5$	$0,1030 \\ 0,2374$	228 803 € 100 800 €	23 558 €/a 23 930 €/a
Summe				2 977 414 €	442157 €/a

Tabelle 5.18: Jährlich Investitions- und Membranersatzkosten

5.3.2 Betriebskosten

Für die Betriebskosten werden folgende Einzelkosten berücksichtigt:

- Personalkosten
- Energiekosten
- Betriebsmittelkosten
- Wartungs-, Reparatur- und Instandhaltungkosten
- Schlammentsorgungskosten
- Frisch- und Abwasserkosten

Personalkosten C_P

Im Vergleich zu kommunalen Kläranlagen haben Industriebetriebe den Vorteil, dass Fachpersonal (z.B. Industriemechaniker, Elektriker) im Betrieb vorhanden ist und nur bei Bedarf für Wartungs- und Reparaturarbeiten herangezogen werden muss. Da die Brauchwassergewinnung als Zusatz zu einer bestehenden betriebseigenen anaeroben Kläranlage installiert wird, ist der zusätzliche Personalaufwand verhältnismäßig gering und wird mit 1,6 Mitarbeitern abgeschätzt. Darin enthalten sind auch der Personalaufwand für Verwaltung und die Reinigung des Betriebsgebäudes. Damit berechnen sich die vollständigen Personalkosten zu 107 700 ϵ/a .

Energiekosten C_E

Der Energiebedarf wird ausschließlich durch elektrischen Strom gedeckt. Die Kosten hängen von der Betriebsgröße und der zukünftigen Entwicklung des Strompreises ab. Nach Angaben des Statistischen Bundesamtes [295] liegt der Strompreis für Industriebetriebe mittlerer Größe mit einem Jahresbedarf $< 20\,000\,\text{MWh/a}$, denen auch die meisten Brauereien zugeordnet werden können, seit 2013 konstant bei ca. 13 Cent/kWh. Der Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft verzeichnet dagegen seit 2017 einen Anstieg auf bis zu 17,5 Cent/kWh in 2019 [296] Der berechnete jährliche Energiebedarf beträgt 856 994 kWh/a. Die Detailberechnung ist in Anhang A.6.1 dargestellt.

Betriebsmittelkosten C_{BM}

Ein wesentlicher Anteil der Betriebskosten geht auf den Verbrauch von Betriebsmitteln zurück. In der Flotation werden keine Betriebsmittel verwendet, sofern die Reinigung rein mechanisch erfolgt. Für den Membranbioreaktor werden zwei alkalische Reinigungen und eine saure Reinigung pro Jahr durchgeführt. Für die Ultrafiltration und die Umkehrosmose wird mit jeweils sechs Reinigungen pro Jahr gerechnet. An der Umkehrosmose entstehen zusätzliche Kosten für die Dosierung von Säure und Antiscalant. Die detaillierte Berechnung der Betriebsmittelkosten ist in Anhang A.6.2 aufgeführt.

Modul	Einheit	Wert
Chemische Reinigung MBR	[€/a]	9497
Chemische Reinigung UF	[€/a]	2328
Chemische Reinigung UO	[€/a]	1411
pH-Absenkung UO	[€/a]	58509
Antiscalant UO	[€/a]	30378
Summe C_{BM}	[€/a]	102 123

Tabelle 5.19: Jährliche Betriebsmittelkosten

Wartungs-, Reparatur- und Instandhaltungkosten C_W

Die jährlichen Aufwendungen für Wartung, Reparatur und Instandhaltung werden mit 2 % der Gesamtinvestitionskosten abgeschätzt. Dies liegt im Bereich der aus den Angaben von Turkmenler und Aslan [297] sowie Linares et al. [288] berechneten Anteile der Wartungskosten an den Investitionkosten von 2,2%, bzw. 1,7%. Die berechneten jährlichen Wartungskosten betragen damit 59548 €/a.

Schlammentsorgungskosten C_{SE}

Die Klärschlammengen werden über die Differenz der TS-Konzentrat im Zu- und Ablauf der Flotation und der aus der Bemessung berechneten Menge an Überschussschlamm berechnet. Die Entsorgung des Klärschlamms erfolgt mit insgesamt 65 % zum Großteil durch eine thermische Verwertung mit anschließender Entsorgung der Aschen. Angaben zu den Kosten der Klärschlammentsorgung variieren in Abhängigkeit vom Entsorgungsweg zwischen 160 und $480 \notin/t$ Trockenmasse [298].



Abbildung 5.3: Wege und Kosten der Klärschlammentsorgung in Deutschland, links: Entsorgungswege, rechts: Kosten der Klärschlammentsorgung einschließlich Entwässerung und Transport, nach [298]

Parameter	Einheit	Wert
Feststoffreduktion Flotation	$[\mathrm{kg}_{\mathrm{TS}}/\mathrm{m}^3]$	0,126
Masse TS Flotation $m_{SE,Flo}$	$[t_{TS}/a]$	81,2
ÜS-Schlamm MBR	$[kg_{TS}/m^3]$	$0,\!074$
Masse TS MBR, $m_{SE,MBR}$	$[t_{\rm TS}/a]$	$44,\!9$
Summe, m_{SE}	$[t_{\rm TS}/a]$	126,1

Tabelle 5.20: Jährlicher Schlammanfall in Flotation und MBR

Frischwasserkosten C_{FW} und Abwasserkosten C_{AW}

Hien et al. [299] verglichen die Frisch- und Abwasserkosten von 16 Brauereien mit einer Mindestgröße von 50 000 hl/a, miteinander. Unter Berücksichtigung einer Inflationsrate von 6% seit 2008 [300] variieren die Frischwassergebühren zwischen $0,20 €/m^3$ und $2,44 €/m^3$. Die Abwassergebühren liegen zwischen $0,53 €/m^3$ und $3,18 €/m^3$. Frischwasser wird für die Brauchwassergewinnung nur in geringen Mengen benötigt, z.B. für chemische Reinigungen. Wahlweise kann dafür Permeat aus der Umkehrosmose oder Frischwasser aus dem Betrieb verwendet werden. Relevant sind die Frischwasserkosten für die Berechnung der monetären Einsparungen bei Ersatz durch Brauchwasser.

5.3.3 Kostenschätzung im Bemessungsfall

Mit den Ergebnissen aus dem Betrieb der Pilotanlage und der Simulation der tatsächlichen hydraulischen Belastung wurden die Investitionen und die Betriebskosten für einen Bemessungfall sowie minimale und maximale Grenzen festgelegt (Tabelle 5.21).

Parameter	Einheit	Min	Max	Bemessung
		$\mathbf{x_{i\ Min}}$	$x_{i \ Max}$	$\mathbf{x}_{\mathbf{i}}$
Nutzung Membranen, n_m	[a]	5	10	5
Strompreis, p_E	[€/kWh]	$0,\!12$	$0,\!19$	$0,\!15$
Abwasserpreis, p_{AW}	$[\epsilon/m^3]$	$0,\!53$	$3,\!18$	1,50
Frischwasserpreis, p_{FW}	$[\epsilon/m^3]$	$0,\!20$	$2,\!44$	$1,\!30$
Schlammentsorgung, p_{SE}	$[\epsilon/t_{ m TR}]$	160	480	300
Ausbeute UO, Φ_{UO}	[%]	40	80	71,2

Tabelle 5.21: Parameter der Kostenschätzung

Mit den Werten der Bemessung berechnen sich die in Abbildung 5.4 dargestellten spezifischen Kosten der Brauchwassergewinnung p_{BW} , bezogen auf den Abwasserzufluss \dot{V}_{AW} aus dem Ablauf des Anaerobreaktors. Die Personalkosten wurden für die Abschätzung gleichmäßig auf die vier Module Flotation, MBR, UF, UO verteilt.

In Summe ergeben sich Kosten in Höhe von $1,80 \notin /m^3$. Unterteilt in Kostenfaktoren (a) nehmen die Positionen Abwasser und Membranersatz 51 % der Gesamtkosten der Brauchwassergewinnung ein, gefolgt von den Investitions- und Energiekosten.

Die geringsten Kostenanteil an den Prozesseinheiten (b) hat der Puffertank, da ausschließlich Investitions- und Wartungskosten anfallen. In der Flotation verteilen sich die Kosten auf den Invest und die Wartung sowie die Entsorgungskosten für den Flotatschlamm. Die Energiekosten spielen hier eine untergeordnete Rolle. Der MBR hat den größten Anteil an den spezifischen Gesamtkosten, insbesondere durch die Kosten für den Membranersatz, welche 67 % der MBR Kosten ausmachen. Zweiter Kostenfaktor sind die Energiekosten durch die Belüftung des Belebungsbeckens und der Membran, da der MBR 65 % des Gesamtenergiebedarfs verursacht. Die Kosten für die Entsorgung des Überschussschlammes und die Personalkosten spielen eine untergeordnete Rolle. In der Ultrafiltration bilden die Investitions- und Membranersatzkosten den Hauptkostenfaktor. Hinzu kommen Abwasserkosten für die Entsorgung des Rückspülwassers. Eine Einsparung durch Rezirkulation des Rückspülwassers in die Flotation wird hier nicht berücksichtigt.



Abbildung 5.4: Spezifische Kosten p_{BW} [ϵ/m^3] der Brauchwassergewinnung im Bemessungsfall, unterteilt in (a) Kostenfaktoren und (b) Prozesseinheiten

Die Hauptkostenfaktoren in der Umkehrosmose bilden die Abwasserkosten durch die Entsorgung des anfallenden Konzentrats und die Betriebsmittelkosten, um Scaling an den Membranen zu verhindern.

Gegenübergestellt werden die ohne die Brauchwassergewinnung anfallenden spezifischen Kosten p_{FW+AW} für die Entsorgung des Abwassers (1 m^3) und die Bereitstellung des Frischwassers $(0,63 \text{ m}^3)$, welches durch die Brauchwassergewinnung ersetzt werden kann. Diese betragen im Bemessungsfall $2,32 \in$. Daraus berechnet sich auf Basis der Kostenschätzung ein Vorteil für die Aufbereitung des Abwassers zu Brauchwasser in Höhe von $0,54 \in$. Werden die Unwägbarkeiten aus dem Detailgrad der Schätzung (Klasse 3) von -20 % bis +30 % berücksichtigt [186], können die Kosten der Brauchwassergewinnung von $1,44 \in$ bis $2,34 \in$ variieren und erschweren damit eine Beurteilung der Wirtschaftlichkeit.

5.4 Sensitivitätsanalyse

Um eine genauere Aussage über die Wirtschaftlichkeit treffen zu können, wurde unter Berücksichtigung der Schwankung der in Tabelle 5.21 dargestellten Parameter eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt.

5.4.1 OAT Methode

Zur Abschätzung des Einflusses jedes einzelnen Parameters wurden die Werte nach der OAT-Methode einzeln innerhalb der Grenzen x_{imin} und x_{imax} variiert, sowie die Kombination aller Parameter als Worst- und Best-case Betrachtung. Abbildung 5.5 stellt den Einfluss der Parametervariation auf die Kosten der Brauchwassergewinnung im Bemessungsfall dar. Der Einfluss der einzelnen Parameter auf die Gesamtkosten der Brauchwassergewinnung ist begrenzt und lässt eine mittlere bis geringe Sensitivität erwarten. Insbesondere die Variation der Kosten für die Schlammentsorgung und den Strompreis wirken sich kaum auf die Gesamtkosten aus.

Die Worst-/Best case Betrachtung ist eine Kombination aller Parameter mit jeweiligem positiven und negativen Einfluss auf die Gesamtkosten. Die Kombination der Parameter zeigt eine deutlich stärkere Schwankungsbreite der Kosten von $1,20 \notin /m^3$ bis $3,28 \notin /m^3$, ausgehend vom Bemessungsfall mit $1,80 \notin /m^3$. Sowohl der Worst- als auch der Best-case können als sehr unwahrscheinliche Fälle angesehen werden, da ausschließlich Grenzwerte in die Kostenschätzung eingeflossen sind. Über die Wahrscheinlichkeit des Bemessungsfalls kann ebenfalls keine gesicherte Aussage getroffen werden, da lediglich Erwartungswerte und nicht die Varianz der einzelnen Parameter berücksichtigt wurden.



Abbildung 5.5: Einfluss der Parameter auf die Kosten p_{BW} der Brauchwassergewinnung
5.4.2 Monte Carlo Simulation

Verteilungsfunktionen der variierten Eingangsparameter

Voraussetzung für die Sinnhaftigkeit des Ergebnisses der Monte Carlo Simulation ist eine möglichst realistische Verteilungsfunktion der Eingangsparameter. In verschiedenen Studien, in denen die Monte Carlo Methode im Zusammenhang mit Abwasserbehandlung angewandt wurde, wurden nur eine oder zwei Arten von Verteilungen ausgewählt, um Eingabeparameter zu beschreiben. Beispiele sind die Gleichverteilung [192, 193, 196, 198, 199, 202], die Dreiecksverteilung [192, 204], die Normalverteilung [193], oder die logarithmische Normalverteilung [203]. Młyński et al. [301] stellten in Frage, ob beispielsweise die Gleichverteilung für die Abbildung der Variation von Abwasserinhaltsstoffen geeignet sei. Sie bewerteten unterschiedliche theoretische Verteilung der Inhaltsstoffe im Abwasser einer Kläranlage und kamen zu dem Schluss, dass die Auswahl einer geeigneten theoretischen Wahrscheinlichkeitsverteilung relevant sei, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten und die Korrelationsstruktur zwischen den Zufallsvariablen beizubehalten.

Daher wurden für diese Arbeit die Verteilungsfunktionen der einzelnen variierten Parameter so ausgewählt, dass sie ein möglichst realistisches Bild darstellen. In Tabelle 5.22 sind die gewählten Verteilungsfunktionen gelistet. Abbildung 5.6 stellt die Dichtefunktion f(i) und die Verteilungsfunktion F(i) grafisch dar.

Parameter	Einheit	Funktion	Variablen
Nutzung Membranen, n_m	[a]	Beta	$\alpha = 3,0, \beta = 3,0, a = 2, b = 9$
Energiekosten, p_E	[€/kWh]	Beta	$\alpha = 3,0, \beta = 5,0, a = 0,12, b = 0,19$
Abwasserpreis, p_{AW}	$[\epsilon/m^3]$	Beta	$\alpha = 2,55, \beta = 7,69, a = 0,22, b = 5,6$
Frischwasserpreis, p_{FW}	$[\epsilon/m^3]$	Gleich	a=0,20, b=2,44
Schlammentsorgung, p_{SE}	$[\epsilon/t_{\rm TS}]$	Beta	$\alpha = 4,0, \beta = 7,0, a = 160, b = 500$
Ausbeute UO, Φ_{UO}	[%]	Weibull	$\lambda = 70, k = 15$

Tabelle 5.22: Verteilungsfunktionen der variierten Eingangsparameter

Für die Nutzungsdauer der Membranen n_m liegen keine langfristigen Daten vor. Die Membranen des MBR wurden über mehr als zwei Jahre erfolgreich betrieben, so dass dieser Wert über die Angaben der Literatur hinaus als untere Grenze gewählt wird. Die Ultrafiltrationsmembran von Hyflux zeigte innerhalb des eineinhalbjährigen Betriebszeitraums ebenfalls keine Schäden. Für die Umkehrosmosemembranen kann aufgrund der kürzeren Betriebszeit keine sichere Abschätzung zur Membranlebensdauer gegeben werden. Als Funktion wurde eine symmetrische Beta-Verteilung gewählt. Im Vergleich zu einer Normalverteilung begrenzt die Beta-Verteilung die Werte innerhalb des angegebenen Minimums und Maximums. Die Verteilung des Strompreises p_E ergibt sich aus den unterschiedlichen Angaben zu Preisen für die Industrie zwischen 13 Cent/kWh [295] und 17,5 Cent/kWh in 2019 [296]. Da niedrige Strompreise in Hinblick auf die Zukunft als unwahrscheinlicher angenommen werden, ist die Verteilung asymmetrisch und fällt zu niedrigen Preisen hin steiler ab.

Die Verteilung der Frisch- und Abwasserpreise p_{FW} und p_{AW} bildet die von Hien et al. [299] publizierten Kosten von 16 Brauereien mit einer Mindestgröße von 50 000 hl/a unter Berücksichtigung der Preissteigerung ab. Die Abbildung dieser Verteilung ist im Anhang A.7.1 dargestellt. Die Verteilung des Abwasserpreises lässt sich durch eine nach links gerichtete Beta-Verteilung annähern. Die Verteilung der Frischwasserpreise ist nahezu linear und wird durch eine Gleichverteilung abgebildet.

Für die Funktion der Schlammentsorgungskosten p_{SE} wurden die Gewichtung der einzelnen Entsorgungsarten und deren Kosten berücksichtigt und durch eine Beta-Verteilung abgebildet.

Die Verteilung einer möglichen Ausbeute der Umkehrosmose wurde auf Basis einer Weibull-Verteilung abgeschätzt. Durch den exponentiellen Anstieg des Aufkonzentrierungsfaktors in Abhängigkeit von der Ausbeute ist diese nach oben begrenzt. Ausgehend von den Versuchsergebnissen mit einem stabilen Betrieb bei 71,2% Ausbeute wurde angenommen, das eine Ausbeute von mehr als 80% sehr unwahrscheinlich ist. Die Wahrscheinlichkeit deutlich niedrigerer Ausbeuten im stabilen Betrieb ist dagegen höher.



Abbildung 5.6: Dichtefunktion f(i) als Fläche und kumulative Verteilungsfunktionen F(i) als Linie der variierten Eingangsparameter

Kostenverteilung der Brauchwassergewinnung

Das Ergebnis der Monte Carlo Simulation für die Kosten der Brauchwassergewinnung mit $N=75\,000$ Iteration ist in Abbildung 5.7 dargestellt. 95% aller Werte liegen im Bereich zwischen $1,43 \in /m^3$ und $2,47 \in /m^3$ behandelten Abwassers. Im Vergleich zur Worst/Bestcase Betrachtung der OAT Methode ist der Abstand zum Worst-case mit $3,28 \in /m^3$ deutlich und lässt eine geringere Schwankungsbreite der Kosten erwarten. Der Median von $1,81 \in /m^3$ deckt sich mit dem zuvor berechneten Wertes des Bemessungsfalls.



Abbildung 5.7: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Kosten der Brauchwassergewinnung p_{BW} , $N=75\,000$ Iterationen; Fläche: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion f; gestrichelte Linie: kumulative Verteilungsfunktion F; vertikale Linien: Konfidenzwerte des 95% Intervalls

Wirtschaftlichkeitsverteilung der Brauchwassergewinnung

Bei Betrachtung der in Abbildung 5.8 dargestellten Wirtschaftlichkeit w_{BW} als Differenz zwischen den Kosten der Brauchwassergewinnung und der äquivalenten Summe der Frischund Abwasserkosten ohne Aufbereitung ergibt sich für 77,2 % eine positive Bilanz zu Gunsten der Aufbereitung. Der Median beträgt $0,47 \in /m^3$.



Abbildung 5.8: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Wirtschaftlichkeit w_{BW} , $N=75\,000$ Iterationen; Fläche: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion f; gestrichelte Linie: kumulative Verteilungsfunktion F; vertikale Linien: Konfidenzwerte des 95% Intervalls

Korrelationskoeffizienten

Abbildung 5.9 zeigt die Korrelationen zwischen den Brauchwasserkosten und den einzelnen Eingangsparametern im Streudiagramm, Tabelle 5.23 die berechneten Pearson Koeffizienten. Die stärkste Abhängigkeit besteht in Bezug auf die Abwasserkosten (c). Diese wirken sich sensitiv auf die Kosten der Brauchwassergewinnung und die Wirtschaftlichkeit aus. Bei niedrigen Abwassergebühren ist die Brauchwassergewinnung im Nachteil gegenüber der Abwasserentsorgung. Eine Brauchwassergewinnung ist insbesondere bei hohen Abwassergebühren sinnvoll, da hier die Verringerung der Abwassermenge zu Einspareffekten führt. An zweiter Stelle steht der Einfluss des Frischwasserpreises. Da an der Anlage nahezu kein Frischwasser benötigt wird, wirken sich steigende Frischwasserkosten positiv auf die Wirtschaftlichkeit der Brauchwassergewinnung aus. Eine geringe Korrelationen zeigt der Einfluss der Membranen in Bezug auf die Nutzungsdauer (a) und die Ausbeute der Umkehrosmose (b). Eine Verringerung der Ausbeute an der Umkehrosmose wirkt sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit aus, da die zu entsorgende Abwassermenge steigt. Gleichzeitig fallen die ersetzbaren Kosten für das Frischwasser, da weniger Brauchwasser gewonnen wird. Nahezu keine Abhängigkeit besteht zu den Energiekosten (b) und den Kosten der Schlammentsorgung (d).



Abbildung 5.9: Streudiagramm der Brauchwasserkosten p_{BW} in Abhängigkeit der Eingangsparameter

Parameter	$r \; x_i, p_{BW}$	$r \; x_i, w_{BW}$
Nutzung Membranen, n_m	-0.36	0.16
Strompreis, p_E	0.05	-0.02
Abwasserpreis, p_{AW}	0.87	0.73
Frischwasserpreis, p_{FW}	-	0.62
Schlammentsorgung, p_{SE}	0.03	-0.02
Ausbeute UO, Φ_{UO}	-0.28	0.22

Tabelle 5.23: Pearson Koeffizienten r der Brauchwasserkosten p_{BW} und der der Wirtschaftlichkeit w_{BW}

5.4.3 Vergleich der Kosten mit Literaturdaten

In Tabelle 5.24 sind die aus der Monte Carlo Simulation abgeschätzten Kosten der einzelnen Verfahren aufgelistet. Es muss beachtet werden, dass die Summe der Mediane der einzelnen Verfahrenskomponenten nicht dem Median der Gesamtverteilung p_{BW} entsprechen muss. Anhand der Einzelwerte wird ein Vergleich zur Literatur hergestellt. In der Literatur in US-\$ angegebene Kosten werden mit 1,15 (\in umgerechnet.

Tabelle 5.24: Kostenschätzung der einzelnen Verfahrenskomponten pro m^3 behandelten Abwassers

Demonster	Einheit	Median	95% Intervall	
Parameter			$\mathrm{Q}(0,\!025)$	$\mathrm{Q}(0,975)$
Flotation	$[\epsilon/m^3]$	0,14	0,13	0,15
MBR	$[\epsilon/m^3]$	$0,\!65$	$0,\!57$	$0,\!85$
UF	$[\epsilon/m^3]$	$0,\!27$	$0,\!20$	0,36
UO	$[\epsilon/m^3]$	0,71	$0,\!43$	1,26

Flotation

Literaturdaten zu den Kosten einer Druckentspannungsflotation liegen nur vereinzelt vor. Akhoundi und Fazit [302] geben auf die Kapazität der Flotation bezogene Invesitionskosten von 83,6 (m^3/d) an. Umgerechnet entspricht dies spezifischen Kosten von $0,03 \in /m^3$. Die Betriebskosten werden mit $0,024 \in /m^3$ angegeben. Bei Plappally und Lienhard [303] finden sich Angaben zu Betriebskosten von ca. $0,05 \in /m^3$ für Anlagen mit mindestens $100\,000 \, m^3/d$ Kapazität.

Die im Modell berechneten spezifischen Investitionskosten $0,05 \notin m^3$ sind im Bereich des von Akhoundi und Fazit angegebenen Wertes. Die Betriebskosten sind im Vergleich deutlich höher. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass durch den hohen Anteil der

Suspensa aus dem Ablauf des Anaerobreaktors bereits ca
. $0,04\,{\ensuremath{\mathbb C}/m^3}$ auf die Schlammentsorgung entfallen.

MBR

Der Energiebedarf ist ein relevanter Kostenfaktor im MBR Betrieb [278, 304, 305]. Angaben zur Behandlung von kommunalem Abwasser reichen von $0,4-0,7 \text{ kWh/m}^3$ [306] über $0,7-0,8 \text{ kWh/m}^3$ [307], $0,9 \text{ kWh/m}^3$ [102], $0,6-1,2 \text{ kWh/m}^3$ [294], bis hin zu $0,7-1,8 \text{ kWh/m}^3$ [97]. Der für diese Anlage berechnete spezifische Energieverbrauch wurde mit $0,92 \text{ kWh/m}^3$ berechnet und liegt im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte, lässt auf Basis der Literaturdaten jedoch erwarten, dass dieser Wert weiter gesenkt werden kann.

Judd [278] gibt Betriebskosten (Stand 2015, ohne Investitionskosten, jedoch mit Membranersatzkosten) von 0,15 bis 0,23 €/m³ für Permeatflüsse von 10–15 l/(m²h) und eine Membrannutzungsdauer von 5-10 Jahren an. Dies wird unter anderem mit einer deutlichen Senkung der Kosten für die Membranen begründet. Zu Beginn der 1990er Jahre lagen die Membrankosten für getauchte Flachmembranen bei 400-500 \$/m². Heute werden die Kosten am Besipiel von Hohlfasermembranen mit 15-25 $/m^2$ angegeben. Die Investitionskosten für eine kommunale Anlage mit einer Kapazität von $20\,000\,\mathrm{m^3/d}$ werden mit 7 bis 13,6 Mio. € angegeben. Umgerechnet auf eine angenommene Nutzungsdauer der Anlage von 15 Jahren ergeben sich 0,07-0,23 €/m³. Guo et al. [308] analysierten die Kosten für die Abwasserbehandlung und Aufbereitung mehrerer Anlagen und erstellten eine Kostenfunktion in Abhängigkeit von der Anlagengröße. Die spezifischen Kosten für eine MBR Anlage in der Größe der Modellanlage werden mit Stand 2012 auf 0,59€/m³ Investitionskosten und $0.16 \notin /m^3$ Betriebskosten abgeschätzt. Energie (34%), Membranaustausch (28%) und Wartung und Instandhaltung (19%) wurden als Hauptkostenfaktoren angegeben. Bei einem MBR zur Behandlung kommunalen Abwassers in den Niederlanden [309] mit einer Kapazität von 755 m³/h, (2010) betragen die Betriebskosten 0,23 €/m³. Davon entfallen 39% auf die Energiekosten, 24% auf Personalkosten, 23% auf Wartung und Instandhaltung sowie 14 % auf Reinigungen. In einer 2004 installierten MBR Anlage zur Behandlung kommunalen Abwassers in Spanien mit Flachmembranen betrugen die Betriebskosten (Stand 2012) $0.35 \notin /m^3$. Davon entfallen auf die Personalkosten 37%, Wartung 28%, Energie 22 % Schlammbehandlung 9,5 %, Chemikalien 2 %. [310]. Iglesias et al. [294] verglichen die Kosten von 14 in Spanien betriebenen MBR (Stand 2011) miteinander. Die Investionskosten betrugen 2000-3200 €/m³ installierter Kapazität für Anlagen mit einer Kapazität zwischen 2000 und 3000 m³/d. Laut der angegebenen Berechnung der Betriebskosten lagen diese zwischen 0,29 und 0,34 €/m³ Abwasser für MBR dieser Größenordnung. Angaben von Hao et al. [304] (2018) für die Behandlung kommunalen Abwassers liegen bei

540 \$/(m³/d) installierter Kapazität. Umgerechnet entspricht dies für die Modellanlage spezifischen Investitionskosten von 0,18 €/m³. Für kleine Anlagen mit einer Kapazität von ca. 5000 m³/d werden die Betriebskosten mit 0,18-0,23 €/m³ angegeben. Für MBR zur industriellen Abwasserbehandlung existieren Angaben zu Investitionskosten (2019) im Bereich von 600–1200 \$/(m³/d) [83]. Für die kleinsten betrachteten Anlagen mit einer Kapazität von 10 000–20 000 m³/d wird ein Mittelwert von 1125 \$/(m³/d) angegeben, beinhaltet jedoch alle für eine Abwasserbehandlung mittels MBR benötigten Vor- und Nachbehandlungsschritte, sowie eine Erstbestückung der Anlage mit Membranen. Der Anteil des MBR wird mit 55-85 % beziffert. Auf die Modellanlage umgerechnet entspricht dies spezifischen Investitionskosten von 0,20-0,31 €/m³ behandelten Abwassers. Für die Betriebskosten liegen nur Daten zur kommunalen Abwasserbehandlung vor. Diese werden bei einer Kapazität von 10 000–50 000 m³/d mit 0,10-0,19 €/m³ sowie Kosten für den Ersatz der Membranen (5-10 Jahre Membrannutzungsdauer, 14–201/(m² h) Netto-Flux) mit 0,013-0,039 €/m³ angegeben.

In Tabelle 5.25 sind die Kosten zusammengefasst. Die in dieser Arbeit ermittelten spezifischen Investitionskosten der Modellanlage betragen $0,10 \notin/m^3$ für die Bau- und Maschinentechnik. Werden die Kosten für eine Erstbestückung mit Membranen in Höhe von $0,32 \notin/m^3$ hinzugerechnet, decken sich die Werte mit den Literaturangaben. Die in dieser Arbeit zwischen 0,47 und $0,75 \notin/m^3$ geschätzten Betriebskosten inkl. Membran-tausch sind im Vergleich höher. Es wird angenommen, dass die höheren Kosten unter anderem in der geringeren Kapazität und dem geringen spezifischen Permeatfluss im Vergleich zu den hier angegebenen Kosten kommunaler MBR begründet sind.

Quelle	Stand	Investition	Betrieb
van Bentem et al. [309]	2010	-	0,23
Iglesias et al. $[294]^*$	2011	$0,\!60$	0,30
Gabarrón et al.[310]	2012	-	$0,\!35$
Guo et al. [308]*	2013	$0,\!59$	0,16
Judd [278]	2015	$0,\!07\text{-}0,\!23$	$0,\!15\text{-}0,\!23$
Hao et al. $[304]^*$	2018	$0,\!18$	0,18-0,23
Xiao et al. $[83]^*$	2019	0,20-0,31	0,11-0,23

Tabelle 5.25: Investitions- und Betriebskosten von MBR Anlagen $[\epsilon/m^3]$

*Kosten nach Angabe berechnet für die Kapazität der Modellanlage

Ultrafiltration

Krause [283] gibt für Ultrafiltrationsanlagen zur Trinkwasseraufbereitung mit einer Kapazität von 100 m³/h spezifische Kosten von $0,16 €/m^3$ an. Davon entfallen $0,095 €/m^3$ auf die Investitionskosten und $0,064 €/m^3$ auf die Betriebskosten. Akhoundi und Fazit

[302] rechneten in Ihrer Studie zur Wiederverwendbarkeit kommunalen und industriellen Abwassers mit Investitionskosten von 186 \$/(m³/d) installierter Kapazität. Umgerechnet auf die Modellanlage entspricht dies spezifischen Kosten von $0,06 €/m^3$. Angaben zu Betriebskosten lagen zwischen 0,13 und $0,50 €/m^3$. Für eine von Drouiche et al. [311] berechnete Kleinanlage mit einer Kapazität von 480 m³/d zur Aufbereitung von Oberflächenwasser werden Gesamtinvestitions- und Betriebskosten in Höhe von 0,20 €/m³. (Stand 2001) angegeben. Der Anteil der Investitionskosten beträgt 0,15 €/m³.

Die in dieser Arbeit abgeschätzten Investitionskosten von $0,13 €/m^3$ inkl. einer Erstbestückung mit Membranen liegt oberhalb der von Krause sowie Akhoundi und Fazit angegebenen Werte. Der Wert von Drouiche et al. liegt geringfügig höher, bezieht sich jedoch auf eine Anlage mit geringerer Kapazität. Die Betriebskosten sind im Vergleich höher, als in den verglichenen Studien angegeben, enthalten in dieser Studie jedoch die Kosten für die Entsorgung des Rückspülwassers in Höhe von im Mittel $0,07 €/m^3$.

Umkehrosmose

Ein Vergleich mit Literaturangaben ist nur bedingt möglich, da sich die meisten Daten auf die Entsalzung von Meerwasser beziehen.

Walter schätzte die Kosten der Umkehrosmose zur Gewinnung von Brauchwasser auf 0,58-0,69€/m³ [9]. Für die Aufbereitung von Brackwasser in Anlagen mit einer Kapazität $<1000 \,\mathrm{m^3/d}$ liegen die spezifischen Kosten nach Karagiannis und Soldatos [312] bei 0,62-1,06 €/m³. Pearce [45] gibt einen Energiebedarf einer Kombination aus einer Mikrofiltration und Umkehrosmose zur Behandlung von Abwasser mit 0,5 kWh/m³ an. Davon entfallen 0,4 kWh/m³ auf die Umkehrosmose. Die Betriebskosten dieser Kombination betragen 0,16 \$/m³. Die spezifischen Kosten einer Umkehrosmose zur Aufbereitung des Kondensats einer Kurzzeiterhitzungsanlage in einer Molkerei [313] werden mit $1,16 \notin /m^3$ angegeben inklusive einer Aktivkohlebehandlung des Abwassers und den jährlichen Abschreibungskosten der Investition. Werden die Kosten für die Aktivkohle aus der Berechnung abgezogen, verbleiben Betriebskosten in Höhe von $1.09 \, \epsilon/m^3$ inkl. Abschreibungskosten in Höhe von 0,33€/m³. Die spezifischen Investitionskosten betragen 989€/m² Membranfläche. Vergleichsweise hohe Kosten ergeben sich durch regelmäßige chemische Reinigungen (alkalische Reinigung alle 12h, saure Reinigung wöchentlich) mit 0,12€/m³ und einer durch den hohen Reinigungszyklus abgeschätzten kurzen Membrannutzungsdauer von einem Jahr und daraus resultierenden Kosten von 0,10€/m³ für den Membrantausch. Die Kosten für die Entsorgung des Konzentrats betragen 0,26 €/m³ Zufluss, bzw. $1,50 \notin /m^3$ entsorgtem Konzentrat. Die von Guo et al. [308] abgeschätzten Kosten für eine Umkehrosmose in der Größe der Modellanlage betragen $0.10 \, \text{e/m}^3$ Investitionskosten und 0,17€/m³ Betriebskosten. Nicht berücksichtigt werden in der Abschätzung die Kosten für die Entsorgung des Konzentrats. Akhoundi und Fazit [302] geben Kosten von 521-1105 (m³/d) installierter Kapazität an. Dies entspricht spezifischen Investitionskosten von $0,16-0,40 \in /m^3$. Die Betriebskosten werden mit $0,17-0,25 \in /m^3$ angegeben.

Die abgeschätzten Kosten der Umkehrosmose der Modellanlage haben mit 0,43 bis $1,26 \, €/m^3$ den größten Anteil an der Brauchwassergewinnung. Ein Großteil entfällt auf die Entsorgung des Konzentrats. Im Mittel werden hierfür $0,38 \, €/m^3$ abgeschätzt. Die Investitionskosten liegen mit $0,08 \, €/m^3$ unterhalb der Literaturdaten. Werden die Gesamtkosten verglichen, decken sich die Werte weitestgehend.

5.5 Fazit zur Wirtschaftlichkeit

Basierend auf den Ergebnissen des Pilotanlagenbetriebs wurde eine Basiskostenschätzung für eine Anwendung durchgeführt und ein positiver Wert für die Wirtschaftlichkeit berechnet. Es reicht jedoch nicht aus, nur einen Basisfall für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit eines Prozesses zu berücksichtigen, da der Einfluss einzelner Kostenfaktoren nicht ermittelt wird.

Anhand der Sensitivitätsanalyse nach der Monte Carlo Methode wurde gezeigt, dass in 77,2% der simulierten Fälle das Abwasser der Brauerei wirtschaftlich wiederverwendet werden kann. Der Median der Kosten beträgt $1,81 \, \text{€/m^3}$ behandelten Abwassers und deckt sich mit der Berechnung des Bemessungsfalls in Höhe von $1,80 \, \text{€/m^3}$. Der Median der Wirtschaftlichekeit beträgt $+0,47 \, \text{€/m^3}$ behandelten Abwassers. Als Parameter mit dem größten Einfluss wurden die Kosten für Abwasser und Frischwasser identifiziert, gefolgt von der Nutzungsdauer der Membranen und der Ausbeute der Umkehrosmose. Die Energiekosten und die Kosten für die Schlammentsorgung haben nur eine untergeordnete Bedeutung.

Ein direkter Vergleich der aus der Sensitivitätsanlayse abgeschätzten Kosten des Gesamtkonzepts mit dem Stand der Technik ist nur bedingt möglich aufgrund der spezifischen Auswahl der Verfahrentechnik. Walter [9] gibt Kosten von $1,79 \,\epsilon/m^3$ erzeugten Brauchwassers an. Bei einer in der Schätzung berücksichtigten Gesamtausbeute von 36% entspricht dies Kosten von $0,65 \,\epsilon/m^3$ behandelten Abwassers. Diese Angabe liegt deutlich unter den in dieser Studie ermittelten Kosten. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass im Vergleich geringere Energiekosten $(0,06 \,\epsilon/kWh)$ und Personalkosten ($4000 \,\epsilon/a$) angenommen wurden. Die Kosten für eine Entsorgung des Konzentrats der Umkehrosmose wurden nicht berücksichtigt. Der Kostenvergleich der einzelnen Verfahrenskomponenten deckt sich jedoch weitestgehend mit den Literaturdaten. Der Vergleich lässt erwarten, dass die Kosten nicht unterschätzt wurden und Potential für weitere Optimierungen darstellen.

Eine relevanter, nicht berücksichtigter Faktor ist die Akzeptanz einer Wasserrückgewinnung. Mangelnde Akzeptanz einer direkten Wiedergewinnung in der Öffentlichkeit kann ein entscheidendes Hindernis für eine erfolgreiche Umsetzung sein kann. Dies kann begründet sein durch eine Abneigung gegen das Trinken von früherem Abwasser, soziale Faktoren, Bedenken hinsichtlich der Umweltverträglichkeit, mangelndem Vertrauen in die Gewährleistung der Sicherheit oder die fehlende Wahrnehmung von Wasserknappheit [314]. Vor einer Nutzung von aufbereitetem Abwasser sollten umfassende Wahrnehmungsbewertungen vorgenommen werden, um die Erfolgswahrscheinlichkeit zu erhöhen [315].

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Gewinnung von Brauchwasser aus dem Produktionsabwasser einer Brauerei untersucht. Brauereien haben mit einer durchschnittlichen Abwassermenge von 3,5 hl/hl Verkaufsbier einen hohen Bedarf an Frischwasser. Gleichzeitig ist ein Recycling von Abwasser zu Brauchwasser und dessen Wiederverwendung im Prozess problematisch, da eine Vermischung des Produkts mit Brauchwasser aus hygienischen Gründen kritisch gesehen wird.

Aus dieser Anforderung ergaben sich zwei Hauptziele der Arbeit. Das gewonnene Brauchwasser sollte Trinkwasserqualität aufweisen, um einen Einsatz auch in Prozessen zu ermöglichen, in denen ein Kontakt mit dem Produkt nicht ausgeschlossen werden kann. Zweitens musste der Betrieb der Brauchwassergewinnung stabil und wirtschaftlich sinnvoll sein.

Auf Basis einer Literaturstudie zu den Möglichkeiten der Abwasserbehandlung und Brauchwassergewinnung wurde eine Kombination aus Flotation, Membranbioreaktor, Ultrafiltration und Umkehrosmose gewählt. Kerngedanke war der modulare Aufbau der einzelnen Verfahrensschritte, so dass das Konzept auf weitere Abwässer übertragen werden kann.

Um im industriellen Maßstab eine möglichst große Abwassermenge aufbereiten zu können, wurde als Ansatz die End-of-pipe Behandlung des Abwassers gewählt. Im Vergleich zu einer produktionsintegrierten Behandlung einzelner Abwasserströme sind beim End-of-pipe Ansatz Abwassermenge und Verschmutzungsgrad weitestgehend konstant. Zur Untersuchung wurde eine Versuchsanlage im Pilotmaßstab mit einen Durchfluss von bis zu $1 \text{ m}^3/\text{h}$ in einer bayerischen Großbrauerei installiert und die Tauglichkeit der ausgewählten Verfahren im Langzeitbetrieb über mehr als zwei Jahre untersucht.

Reinigungsleistung der Brauchwassergewinnung

Im Betrieb wurde gezeigt, dass aus dem Prozessabwasser einer Brauerei Brauchwasser in Trinkwasserqualität erzeugt werden kann. Die Flotation reduzierte den Feststoffgehalt im Abwasser zuverlässig. Für die Feststoffreduktion war die rein mechanische Trennleistung ausreichend. Eine zusätzliche Dosierung von Fällungs- oder Flockungshilfsmitteln war nicht erforderlich. Durch die Kombination aus Flotation und Membranbioreaktor wurden die Kohlenstofffrachten im Abwasser fast vollständig abgebaut. Die Nitrifikation im MBR war vollständig. Aufgrund der vorhergehenden anaeroben Abwasserbehandlung ergab sich im Abwasser ein ungünstiges C:N:P Verhältnis. Eine vollständige Denitrifikation war damit nicht möglich. In der nachgeschalteten Ultrafiltration wurde kein zusätzlicher nachweisbarer Reinigungseffekt erreicht. Die Ultrafiltration ist damit ein rein optionaler Schutzfilter vor der Umkehrosmose, aber nicht zwingend notwendig. In der Umkehrosmose wurde Brauchwasser in Trinkwasserqualität gewonnen. Kritischster Parameter zur Erreichung der Trinkwasserqualität war aufgrund der unvollständigen Denitrifikation die Nitratkonzentration im Permeat. Der Grenzwert wurde nicht mit allen Membranen unterschritten. Nanofiltrationsmembranen sind aufgrund des geringeren Rückhalts nicht ausreichend und Umkehrosmosemembranen zwingend erforderlich. In der Versuchsanlage war zur Einhaltung der mikrobiologischen Parameter eine Desinfektion des Permeats notwendig.

Stabilität der Brauchwassergewinnung

Eine Voraussetzung für die Umsetzung in den großtechnischen Maßstab ist ein stabiler Betrieb der Verfahren. Innerhalb des Langzeitversuchs wurden die Prozessparameter der einzelnen Verfahrensschritte variiert, bis ein stabiler Betrieb erreicht wurde.

Es wurde gezeigt, dass die Bestimmung einer Foulingrate im Membranbioreaktor als Funktion des Permeatflusses unter konstanten Bedingungen nicht auf den Labormaßstab beschränkt ist. Die Foulingrate kann auch im Pilotmaßstab mit Prozessabwasser und den damit verbundenen Schwankungen bestimmt werden. Der kritische Flux in der Versuchsanlage lag bei $121/(m^2 h)$. Ein konstanter MBR-Betrieb wurde bei einer Foulingrate unter 0,6 mbar/d mit einem nachhaltigen Fluss von 9,5–11,5 l/(m²h) über bis zu 329 Tage ohne chemische Reinigung erreicht. Der Betrieb unter Verwendung einer vierminütigen Filtration, gefolgt von einer einminütigen Relaxationsphase, war für die kontinuierliche mechanische Reinigung ausreichend.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Membranverblockung wurde eingeführt. Durch den Langzeitbetrieb konnte die Änderung der Verblockung innerhalb einzelner Filtrationsund Pausenintervalle auch bei dieser geringen Foulingrate beobachtet werden. Durch Zählen der Druckstufen innerhalb der Pausenphasen wurde nach 280 Betriebstagen ein plötzlicher Anstieg der Verblockung festgestellt. Gleichzeitig waren die TMP-Zunahme und die Permeabilitätsabnahme immer noch linear. Beide Methoden, die Berechnung der Permeabilität und die Beobachtung der Pausenphasen, eignen sich zur Beurteilung der Membranverblockung.

Scaling stellte das Hauptproblem der Brauchwassergewinnung dar. Auf den untersuchten NF/UO-Membranen wurde Scaling durch Phosphate und Carbonate nachgewiesen. In

der Umkehrosmose war ein Betrieb ohne zusätzliche Maßnahmen nicht möglich. Durch eine Absenkung des pH-Wertes und eine Dosierung von Antiscalantmitteln wurde Scaling zuverlässig unterbunden. Es wurde ein stabiler Betrieb bei einer Ausbeute von >70% über 80 Versuchstage erreicht.

Wirtschaftlichkeit der Brauchwassergewinnung

Entscheidende Voraussetzungen für den industriellen Einsatz der Verfahren ist deren Wirtschaftlichkeit.

Ein Kriterium für die Wirtschaftlichkeit ist die Auslastung der Brauchwassergewinnung. Die mögliche Auslastung einer Brauchwassergewinnung im Industriemaßstab wurde anhand einer detaillierten Analyse des Frischwasserbedarfs und Abwasseranfalls der beteiligten Brauerei untersucht. Der Frischwasserbedarf und Abwasseranfall decken sich zeitlich weitestgehend. Im Wochenverlauf ist der Abwasseranfall konstant. Der Abwasseranfall ist durch einen Hauptlastfall geprägt, welcher in 42 % der Zeiten vorliegt. Eine Auslegung der Brauchwassergewinnung für diesen Hauptlastfall ist ausreichend, da höhere Spitzenlasten nur kurzfristig auftreten.

In der Pilotanlage wurden unter stabilen Prozessbedingungen 0,63 m³ Prozesswasser in Trinkwasserqualität pro m³ Abwasser erzeugt. Basierend auf den Ergebnissen des Pilotanlagenbetriebs wurde eine Basiskostenschätzung für eine Anwendung im Industriemaßstab durchgeführt. Es reicht jedoch nicht aus, nur einen Basisfall für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit eines Prozesses zu berücksichtigen. Der Einfluss einzelner Kostenfaktoren wird dabei nicht berücksichtigt. Zur Ermittlung der Wirtschaftlichkeit wurden sechs Parameter anhand von ausgewählten Wahrscheinlichkeitsverteilungen variiert. Eine Sensitivitätsanalyse nach der Monte-Carlo-Methode ergab, dass in 77,2% der simulierten Fälle das Abwasser der Brauerei wirtschaftlich wiederverwendet werden kann. Im Gegensatz zu Angaben in der Literatur haben die Energiekosten nur einen geringen Einfluss auf die Gesamtkosten der Wiederverwendung. Die einflussreichsten Parameter waren die Kosten für die Abwasserentsorgung und die Frischwasserversorgung. Eine Brauchwassergewinnung ist insbesondere bei hohen Abwasserkosten sinnvoll, da hier die Verringerung der Abwassermenge auf 30,7 % der ursprünglichen Menge zu Einspareffekten führt. Da diese spezifischen Kosten bekannt sind, können Brauereien die Wahrscheinlichkeit einer wirtschaftlichen Abwasserrückgewinnung früh abschätzen.

Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Gewinnung von Brauchwasser in Trinkwasserqualität technisch und wirtschaftlich möglich ist. Dadurch ist der Einsatz auch bei Produktkontakt prinzipiell denkbar. Ein Einsatz direkt als Brauwasser wird jedoch insbesondere in Deutschland aufgrund des hohen Stellenwertes des Brauwassers und den Einfluss auf die Charakteristik des entstehenden Produktes momentan ausgeschlossen. Der Einsatz in nicht sensitiven Bereichen ist jedoch denkbar.

Die Brauchwassergewinnung kann als Teil eines ökologisch und ökonomisch sinnvollen Gesamtkonzeptes gesehen werden, welches sämtliche in der Brauerei anfallenden Ströme erfasst und in einem sinnvollen Energie- und Stoffstrommanagement kombiniert. Abwässer werden in Zukunft nach Möglichkeit in Hoch- und Schwachlastbereiche aufgetrennt. Nur stark belastete Abwässer mit hoher organischer Belastung werden dem Anaerobreaktor zugeführt. Schwach belastete Abwässer, wie z.B. aus der Wasseraufbereitung, werden separat abgetrennt und direkt dem Membranbioreaktor oder der Ultrafiltration zur Brauchwassergewinnung zugeführt.

Literatur

- [1] Neves, M. F. et al.: "World consumption of beverages". In: *The orange juice business*. Wageningen Academic Publishers, (2011), S. 118.
- [2] Fillaudeau, L. et al.: "Water, wastewater and waste management in brewing industries". In: Journal of Cleaner Production 14.5 (2006), 463–471.
- [3] Götz, G. et al.: "Adjustment of the wastewater matrix for optimization of membrane systems applied for water reuse in breweries". In: *Journal of Membrane Science* 465 (2014), 68–77.
- [4] Chen, H. et al.: "Brewery wastewater treatment using an anaerobic membrane bioreactor". In: *Biochemical Engineering Journal* 105 (2016), 321–331.
- [5] Simate, G. S. et al.: "The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art". In: *Desalination* 273.2-3 (2011), 235–247.
- [6] Werkneh, A. A. et al.: "Recent advances in brewery wastewater treatment; approaches for water reuse and energy recovery: a review". In: *Environmental Sustainability* 2.2 (2019), 199–209.
- [7] Arantes, M. K. et al.: "Treatment of brewery wastewater and its use for biological production of methane and hydrogen". In: International Journal of Hydrogen Energy 42.42 (2017), 26243–26256.
- [8] Simate, G. S.: "The treatment of brewery wastewater for reuse by integration of coagulation/flocculation and sedimentation with carbon nanotubes 'sandwiched' in a granular filter bed". In: Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 (2015), 1277–1285.
- [9] Walter, S.: "Untersuchung verfahrenstechnischer Möglichkeiten zur Brauchwasserkreislaufführung in der Brauerei". Diss. Technische Universität München, (2005).
- [10] Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA), Hrsg.: "Merkblatt DWA-M 732: Abwasser aus Brauereien". Hennef, (2010).
- Bayerisches Institut f
 ür Angewandte Umweltforschung und -technik GmbH, Hrsg.: "Produktionsintegrierter Umweltschutz in Bayern: Ergebnisse des Pilotprojektes". (2008).
- [12] Effizienz-Agentur NRW, Hrsg.: "Privatbrauerei Strate Detmold GmbH & Co. KG: Reduzierte Abfüllverluste und verbesserte Reinigung". (2009).
- [13] Janhom, T. et al.: "Characterization of brewery wastewater with spectrofluorometry analysis". In: Journal of Environmental Management 90.2 (2009), 1184– 1190.
- [14] Meneses, Y. E. et al.: "Water reconditioning and reuse in the food processing industry: Current situation and challenges". In: Trends in Food Science & Technology 61 (2017), 72–79.

- [15] Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA), Hrsg.: "Aufbereitung von Industrieabwasser und Prozesswasser mit Membranverfahren und Membranbelebungsverfahren: Praxisbeispiele, Betriebserfahrungen, Bemessungshinweise, Teil 3: Membranverfahren". Hennef, (2005).
- [16] Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA), Hrsg.: "Aufbereitung von Industrieabwasser und Prozesswasser mit Membranverfahren und Membranbelebungsverfahren: Praxisbeispiele, Betriebserfahrungen, Bemessungshinweise, Teil 4: Aerobe Membranbelebungsverfahren". Hennef, (2005).
- [17] Pinnekamp, J. und Friedrich, H., Hrsg.: "Membrantechnik für die Abwasserreinigung". 2. Aufl. FiW-Verlag Aachen, (2006).
- [18] Chmiel, H. et al.: "Concepts for the treatment of spent process water in the food and beverage industries". In: *Desalination* 152.1 (2003), 307–314.
- [19] Tay, J.-H. und Jeyaseelan, S.: "Membrane filtration for reuse of wastewater from beverage industry". In: *Resources, Conservation and Recycling* 15.1 (1995), 33–40.
- [20] Braeken, L et al.: "Regeneration of brewery waste water using nanofiltration". In: Water Research 38.13 (2004), 3075–3082.
- [21] Bruggen, B. van der und Braeken, L.: "The challenge of zero discharge: from water balance to regeneration". In: *Desalination* 188.1 (2006), 177–183.
- [22] Oktay, S. et al.: "Improving the wastewater management for a beverage industry with in-plant control". In: *Desalination* 211.1-3 (2007), 138–143.
- [23] Dai, H. et al.: "Engineering Application of MBR Process to the Treatment of Beer Brewing Wastewater". In: *Modern Applied Science* 4.9 (2010), 103–109.
- [24] Cronin, C. und Lo, K.: "Anaerobic treatment of brewery wastewater using UASB reactors seeded with activated sludge". In: *Bioresource Technology* 64.1 (1998), 33–38.
- [25] Ahn, Y.-H. et al.: "Full Scale UASB Reactor Performance in the Brewery Industry". In: Environmental Technology 22.4 (2001), 463–476.
- [26] Driessen, W. und Vereijken, T.: "Recent developments in biological treatment of brewery effluent". In: Inst. & Guild of Brew. Africa Sect. – Proc. 9th Brewing Convention, Victoria Falls, Zambia. (2003), S. 165–171.
- [27] Wen, C. et al.: "Domestic wastewater treatment using an anaerobic bioreactor coupled with membrane filtration". In: *Process Biochemistry* 35.3 (1999), 335–340.
- [28] Cakir, F. Y. und Stenstrom, M. K.: "Greenhouse gas production: A comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology". In: Water Research 39.17 (2005), 4197–4203.
- [29] Lesjean, B. und Huisjes, E. H.: "Survey of the European MBR market: trends and perspectives". In: *Desalination* 231.1-3 (2008), 71–81.
- [30] Zheng, X. et al.: "Survey of MBR market: Trends and perspectives in China". In: *Desalination* 250.2 (2010), 609–612.

- [31] Cornel, P.: "Aerobe Membranbelebungsverfahren zur Industrieabwasserreinigung: GWF Special: Industrieabwasser". In: GWF Wasser Abwasser 149.14 (2008), 42–49.
- [32] Hermann, A. P. et al.: "Einsatz von Belebungsanlagen mit getauchten Mikrofiltrations-Membranen zur biologischen Vollreinigung von Brauereiabwasser". In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 7 (2000), 1001–1014.
- [33] Gutknecht, R. et al.: "Zweieinhalb Jahre Betrieb der großtechnischen Membranfiltrationsanlage in einer Brauerei". In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 55.11 (2008), 1220–1229.
- [34] Cornelissen, E. et al.: "Wastewater treatment with the internal MEMBIOR". In: Desalination 146.1 (2002), 463–466.
- [35] Gujer, W.: "Siedlungswasserwirtschaft". 3. Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2007).
- [36] Frechen, F. B. et al.: "Pre-treatment of municipal MBR applications". In: Desalination 231.1 (2008), 108–114.
- [37] Schier, W. et al.: "Efficiency of mechanical pre-treatment on European MBR plants". In: *Desalination* 236.1 (2009), 85–93.
- [38] Leiknes, T.: "The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review". In: *Journal of Environmental Sciences* 21.1 (2009), 8–12.
- [39] Stefanski, M. et al.: "The determination and origin of fibre clogging in membrane bioreactors". In: Journal of Membrane Science 375.1-2 (2011), 198–203.
- [40] Chan, Y. J. et al.: "A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater". In: *Chemical Engineering Journal* 155.1 (2009), 1–8.
- [41] Ivanovic, I. et al.: "Fouling control by reduction of submicron particles in a BF-MBR with an integrated flocculation zone in the membrane reactor". In: *Separation Science and Technology* 43 (2008), 1871–1883.
- [42] Pearce, G. et al.: "Pretreatment options for large scale SWRO plants: case studies of OF trials at Kindasa, Saudi Arabia, and conventional pretreatment in Spain". In: *Desalination* 167 (2004), 175–189.
- [43] Pearce, G. K.: "The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications". In: Desalination 203.1 (2007), 286–295.
- [44] Lorain, O. et al.: "Ultrafiltration membrane pre-treatment benefits for reverse osmosis process in seawater desalting. Quantification in terms of capital investment cost and operating cost reduction". In: *Desalination* 203.1 (2007), 277–285.
- [45] Pearce, G. K.: "UF/MF pre-treatment to RO in seawater and wastewater reuse applications: a comparison of energy costs". In: *Desalination* 222.1 (2008), 66–73.

- [46] Brehant, A. et al.: "Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination". In: *Desalination* 144.1 (2002), 353–360.
- [47] Teng, C. K. et al.: "An experiment with different pretreatment methods". In: Desalination 156.1 (2003), 51–58.
- [48] Bonnélye, V. et al.: "UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit". In: Desalination 222.1 (2008), 59–65.
- [49] Fritzmann, C. et al.: "State-of-the-art of reverse osmosis desalination". In: Desalination 216.1 (2007), 1–76.
- [50] Cardona, E. et al.: "Energy saving in two-stage reverse osmosis systems coupled with ultrafiltration processes". In: *Desalination* 184.1 (2005), 125–137.
- [51] Herzberg, M. et al.: "Impact of microfiltration treatment of secondary wastewater effluent on biofouling of reverse osmosis membranes". In: Water Research 44.1 (2010), 167–176.
- [52] Parameshwaran, K. et al.: "Analysis of microfiltration performance with constant flux processing of secondary effluent". In: *Water Research* 35.18 (2001), 4349–4358.
- [53] López-Ramírez, J. A. et al.: "Comparative studies of reverse osmosis membranes for wastewater reclamation". In: *Desalination* 191.1-3 (2006), 137–147.
- [54] Qin, J.-J. et al.: "New option of MBR-RO process for production of NEWater from domestic sewage". In: *Journal of Membrane Science* 272.1-2 (2006), 70–77.
- [55] Jacob, M. et al.: "Performances of RO and NF processes for wastewater reuse: Tertiary treatment after a conventional activated sludge or a membrane bioreactor". In: *Desalination* 250.2 (2010), 833–839.
- [56] Kent, F. C. et al.: "Water reclamation using reverse osmosis: Analysis of fouling propagation given tertiary membrane filtration and MBR pretreatments". In: *Journal of Membrane Science* 382.1-2 (2011), 328–338.
- [57] Liu, M. et al.: "Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse". In: *Desalination* 281 (2011), 372–378.
- [58] Bellona, C. et al.: "The pros and cons of using nanofiltration in lieu of reverse osmosis for indirect potable reuse applications". In: Separation and Purification Technology 85 (2012), 69–76.
- [59] DWA-Arbeitsgruppe IG-5.1: "Anaerobe Reaktoren und ihre Einsatzbereiche". In: *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 56.11 (2009), 1147–1152.
- [60] Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz: "Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung". Version Bundesgesetzblatt Jahrgang 2001 Teil I Nr. 24, ausgegeben zu Bonn am 28. Mai 2001. 2001.
- [61] Focke, K. et al.: "Brauwasser und seine Bedeutung für die Bierproduktion". In: Brauwelt 2006.34/35 (2006), 1017–1020.

- [62] Kunze, W. und Manger, H.-J.: "Technologie Brauer & Mälzer". 10. Aufl. VLB Berlin, (2011).
- [63] Glas, K.: "Chapter 26 Waste Water". In: Handbook of brewing. Hrsg. von Hans Michael Eßlinger. Wiley-VCH-Verlag Weinheim, (2009).
- [64] Schmaus, B.: "Einfluß von umweltrelevanten Reinigungs- und Desinfektionswirkstoffen sowie Kettengleitmittelkomponenten auf die Abwassersituation in der Getränkeindustrie". Hieronymus München, (1998).
- [65] Mudrack, K.: "Biologie der Abwasserreinigung". 5. Aufl. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, (2003).
- [66] Bischofsberger, W. et al.: "Anaerobtechnik". 2. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2005).
- [67] Stark, O. K. et al.: "Abtrennung von Biomasse mittels Mikroflotation: Zehn Jahre Betriebserfahrung in St. Wendel". In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 55.5 (2008), 520–526.
- [68] ATV-Fachausschusses 2.5: "Feststoffabtrennung durch Entspannungsflotation". In: KA Korrespondenz Abwasser 7 (1999), 1125–1126.
- [69] Edzwald, J. K.: "Dissolved air flotation and me". In: *Water Research* 44.7 (2010), 2077–2106.
- [70] Davis, M. L.: "Water and wastewater engineering: Design principles and practice". McGraw-Hill New York, (2011).
- [71] Planotex GmbH, Hrsg.: "Microbubble Flotation". URL: http://www.planotex.net (abgerufen am 07. 10. 2013).
- [72] Horn, H. et al.: "Schlussbericht Forschungsvorhaben "Kläranlage der Zukunft": Themenbereiche Faulgasproduktion, Anaerobtechnik und Deammonifikation". (2009).
- [73] Lerneine, J. und Rauschmaier, R.: "Einsatzmöglichkeiten organischer Chemikalien". In: Abwasserfällung und Flockung: Tagungsband der 12. Karlsruher Flockungstage. Bd. 94. Oldenbourg Verlag GmbH, München, (1998).
- [74] Vetter, O.: "Verbesserung der Absetzwirkung von Durchlaufbecken durch Flockung und Fällung". Bd. 160. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft. Oldenbourg Industrieverlag München, (2000).
- [75] Montag, D.: "Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung: Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen". Diss. RWTH Aachen, (2008).
- [76] Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA), Hrsg.: "Arbeitsblatt DWA-A 202: Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser". Bad-Hennef, (2011).

- [77] DWA-Fachausschuss AK-2: "Einsatz von polymeren Flockungshilfsmitteln in der Klärschlammbehandlung vor dem Hintergrund der neuen Düngemittelverordnung vom 26. November 2003". In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 52.1 (2005), 68–72.
- [78] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW), Hrsg.: "Merkblatt W-217: Flockung in der Wasseraufbereitung, Teil 1: Grundlagen". Frankfurt am Main, (1987).
- [79] Bundesamt für Umwelt (BAFU), Hrsg.: "Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwasserreinigung". Bern, (2009).
- [80] Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt, Hrsg.: "Leitfaden zur Verminderung des Phosphoreintrags aus Kläranlagen". Erfurt, (2009).
- [81] Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA), Hrsg.: "Arbeitsblatt DWA-A 131: Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen". (2016).
- [82] Dohmann, M.: "Bemessung der Belebungsbecken nach dem Ansatz der Hochschulgruppe (HSG-Ansatz)". In: *KA Korrespondenz Abwasser* 40.8 (1993), 1240.
- [83] Xiao, K. et al.: "Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review". In: *Bioresource Technology* 271 (2019), 473–481.
- [84] Judd, S.: "The MBR book: Principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment". 2. Aufl. Butterworth-Heinemann Oxford, (2010).
- [85] Wedi, D. et al.: "Vierjähriger Betrieb der Membranbelebungsanlage Monheim
 Abwasserreinigung, Leistungsänderungen, mögliche Ursachen". In: Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung, 7. Aachener Tagung Wasser und Membranen. Aachen, (2007).
- [86] ATV-DWK-Fachausschuss KA-7 Membranbelebungsverfahren: "Arbeitsbericht Membranbelebungsverfahren". In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 10 (2000), 1547–1553.
- [87] Bauhaus-Universitätsverlag Weimar, Hrsg.: "Abwasserbehandlung: Gewässerbelastung, Bemessungsgrundlagen, mechanische Verfahren, biologische Verfahren, Reststoffe aus der Abwasserbehandlung, Kleinkläranlagen". 3. Aufl. Universitätsverlag Weimar, (2009).
- [88] Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA), Hrsg.: "Aufbereitung von Industrieabwasser und Prozesswasser mit Membranverfahren und Membranbelebungsverfahren". Hennef, (2007).
- [89] Baumgarten, S.: "Membranbioreaktoren zur industriellen Abwasserreinigung". Diss. RWTH Aachen, (2007).
- [90] Simstich, B.: "MBR-Verfahren: Zukünftige Schlüsseltechnologie für die Abwasserbehandlung der Papierindustrie?" In: *PTS News* 1 (2009), 10–12.

- [91] Alt, K. und Wedi, D.: "Bemessung, Konstruktion und Ausschreibung kommunaler Membranbelebungsanlagen". In: Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung, 7. Aachener Tagung Wasser und Membranen. Aachen, (2007).
- [92] Thiemig, C.: "Die Bedeutung der Filtrationseigenschaften von belebten Schlämmen beim Betrieb von Membranbioreaktoren". Diss. RWTH Aachen, (2011).
- [93] Krause, S.: "Neue Verfahren beim Einsatz aerobe MBR in der Industrieabwasserreinigung: GWF Special: Industrieabwasser". In: GWF Wasser Abwasser 149.14 (2008), 50–54.
- [94] Jiang, T. et al.: "Optimising the operation of a MBR pilot plant by quantitative analysis of the membrane fouling mechanism". In: *Water Science and Technology* 51.6-7 (2005), 19–25.
- [95] Wagner, M. et al.: "Sauerstoffeintrag und a-Werte in Membranbelebungsanlagen".
 In: KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 48.11 (2001), 1573–1579.
- [96] Rounds, S. A. et al.: "National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data: Chapter A6 Field Measurements, Section 6.2 Dissolved Oxygen". U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, (2013).
- [97] Veltmann, K. et al.: "Reduzierung des Energieverbrauchs großtechnischer Membranbelebungsanlagen". In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 58.6 (2011), 566– 571.
- [98] Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA), Hrsg.: "Merkblatt DWA-M 227: Membran-Bioreaktor-Verfahren (MBR-Verfahren)". Hennef, (2014).
- [99] Krause, S. et al.: "Untersuchungen zum ressourcenschonenden Betrieb von Membranbelebungsanlagen". In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 58.9 (2011), 827– 836.
- [100] Seyfried, A.: "Bemessung von Membranbioreaktoren kommunaler Kläranlagen". In: 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. Hrsg. von M. Dohmann und V. Kölling. Bd. 188. Aachen: Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen, (2002).
- [101] Schier, W.: "Ein exemplarischer Ansatz zur Einbindung neuer Bemessungswege und neuer Reinigungstechnologien bei der Ertüchtigung von Kläranlagen". Diss. Universität Kassel, (2002).
- [102] Thiemig, C. und Krause, S.: "Möglichkeiten der energetischen Optimierung von Membranbelebungsanlagen (MBR)". In: F&S Filtrieren und Separieren 26.2 (2012), 105–108.
- [103] Krause, S.: "Untersuchungen zum Energiebedarf von Membranbelebungsanlagen: Dissertation". Diss. TU Darmstadt, (2005).
- [104] Bagg, W. K.: "Infrastructure optimisation via MBR retrofit: a design guide". In: Water Science & Technology 59.2 (2009), 323–330.

- [105] Allgeier, S.: "Membrane filtration guidance manual". Hrsg. von United States Environmental Protection Agency (EPA). Cincinnati, USA, (2005).
- [106] Melin, T. und Rautenbach, R.: "Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung". VDI-Buch. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2007).
- [107] Lee, K. P. et al.: "A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential". In: *Journal of Membrane Science* 370.1-2 (2011), 1–22.
- [108] Asadollahi, M. et al.: "Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: A review". In: *Desalination* 420 (2017), 330–383.
- [109] Kucera, J.: "Reverse osmosis: Design, processes, and applications for engineers".Bd. 35. Wiley-Scrivener. John Wiley & Sons, (2010).
- [110] Wisniewski, C. und Grasmick, A.: "Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling". In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 138.2 (1998), 403–411.
- [111] Defrance, L. et al.: "Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling". In: *Bioresource Technology* 73.2 (2000), 105–112.
- [112] Bouhabila, E. H. et al.: "Fouling characterisation in membrane bioreactors". In: Separation and Purification Technology 22-23 (2001), 123–132.
- [113] Drews, A.: "Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures". In: *Journal of Membrane Science* 363.1-2 (2010), 1–28.
- [114] Iorhemen, O. et al.: "Membrane Bioreactor (MBR) Technology for Wastewater Treatment and Reclamation: Membrane Fouling". In: *Membranes* 6.2 (2016), 33.
- [115] Du, X. et al.: "A Review on the Mechanism, Impacts and Control Methods of Membrane Fouling in MBR System". In: *Membranes* 10.2 (2020), 24.
- [116] Ramesh, A. et al.: "Biofouling in Membrane Bioreactor". In: Separation Science and Technology 41.7 (2006), 1345–1370.
- [117] Radu, A. I. et al.: "Modeling the effect of biofilm formation on reverse osmosis performance: Flux, feed channel pressure drop and solute passage". In: *Journal of Membrane Science* 365.1–2 (2010), 1–15.
- [118] Picioreanu, C. et al.: "Three-dimensional modeling of biofouling and fluid dynamics in feed spacer channels of membrane devices". In: Journal of Membrane Science 345.1–2 (2009), 340–354.
- [119] Flemming, H.-C.: "Biofilme, Biofouling und mikrobielle Schädigung von Werkstoffen". Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 129. (1994).
- [120] Christensen, B. E. und Characklis, W. G.: "Physical and chemical properties of biofilms". In: *Biofilms*. Hrsg. von William G. Characklis. Wiley New York, (1990), S. 93–130.

- [121] Meng, F. et al.: "Fouling in membrane bioreactors: An updated review". In: Water Research 114 (2017), 151–180.
- [122] Leslie, G. L. et al.: "Fouling of a microfiltration membrane by two Gram-negative bacteria". In: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 73 (1993), 165–178.
- [123] Hodgson, P. H. et al.: "Cake resistance and solute rejection in bacterial microfiltration: The role of the extracellular matrix". In: Journal of Membrane Science 79.1 (1993), 35–53.
- [124] Lyko, S. et al.: "Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor—Characterisation of foulants and operational performance". In: Journal of Membrane Science 317.1-2 (2008), 78–87.
- [125] Flemming, H.-C.: "Biofouling bei Membranprozessen". Springer Berlin Heidelberg, (1995).
- [126] Field, R. W. et al.: "Critical flux concept for microfiltration fouling". In: *Journal of Membrane Science* 100.3 (1995), 259–272.
- [127] Bacchin, P. et al.: "Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications". In: *Journal of Membrane Science* 281.1 (2006), 42–69.
- [128] Navaratna, D. und Jegatheesan, V.: "Implications of short and long term critical flux experiments for laboratory-scale MBR operations". In: *Bioresource Technology* 102.9 (2011), 5361–5369.
- [129] Marel, P. van der et al.: "An improved flux-step method to determine the critical flux and the critical flux for irreversibility in a membrane bioreactor". In: *Journal* of Membrane Science 332.1-2 (2009), 24–29.
- [130] Cho, B. D. und Fane, A. G.: "Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor". In: *Journal of Membrane Science* 209.2 (2002), 391–403.
- [131] Le-Clech, P. et al.: "Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor". In: *Journal of Membrane Science* 227.1 (2003), 81–93.
- [132] Diez, V. et al.: "A modified method for evaluation of critical flux, fouling rate and in situ determination of resistance and compressibility in MBR under different fouling conditions". In: *Journal of Membrane Science* 453 (2014), 1–11.
- [133] Le-Clech, P. et al.: "Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment". In: Journal of Membrane Science 284.1 (2006), 17–53.
- [134] Pollice, A. et al.: "Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors a review of recent literature". In: *Desalination* 174.3 (2005), 221–230.
- [135] Hermia, J.: "Constant Pressure Blocking Filtration Laws Application To Powerlaw Non-newtonian Fluids". In: Institution of Chemical Engineers. Transactions 60.3 (1982), 183–187.

- [136] Iritani, E. und Katagiri, N.: "Developments of Blocking Filtration Model in Membrane Filtration". In: KONA Powder and Particle Journal (2016), 179–202.
- [137] Goosen, M. F. A. et al.: "Fouling of Reverse Osmosis and Ultrafiltration Membranes: A Critical Review". In: Separation Science and Technology 39.10 (2005), 2261–2297.
- [138] Sablani, S. S. et al.: "Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review". In: *Desalination* 141.3 (2001), 269–289.
- [139] Goosen, M. et al.: "Membrane Fouling: Recent strategies and methodologies for its minimization". In: Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. (2008).
- [140] Nikolova, J. D. und Islam, M. A.: "Contribution of adsorbed layer resistance to the flux-decline in an ultrafiltration process". In: *Journal of Membrane Science* 146.1 (1998), 105–111.
- [141] Antony, A. et al.: "Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review". In: *Journal of Membrane Science* 383.1-2 (2011), 1–16.
- [142] Schreff, D.: "Weitergehende P-Elimination mittels kombinierter Fällung und Sandfiltration am Beispiel Brauereiabwasser". In: 40. Abwassertechnisches Seminar. Hrsg. von Gesellschaft zur Förderung des Lehrstuhls für Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Technischen Universität München e.V. Garching, (2012).
- [143] Neumann, M.: "Synthese und Charakterisierung von Calciumcarbonat-Phasen und Calciumphosphat-basierter Knochenersatzmaterialien". Diss. Universität Duisburg-Essen, (2008).
- [144] Dow Chemical Company, Hrsg.: "FILMTEC Revese Osmosis Membranes: Technical manual". (2015).
- [145] Kubo, S. et al.: "Inhibition of Calcium Phosphate Scale on Heat Exchanger: The Relation between Laboratory Test Results and Tests on Heat Transfer Surfaces". In: Corrosion 79 (1979), 15.
- [146] Langelier, W. F.: "The analytical control of anti-corrosion water treatment". In: Journal American Water Works Association 28 (1936), 1500–1521.
- [147] Stiff, J. H. A. und Davis, L. E.: "A Method For Predicting The Tendency of Oil Field Water to Deposit Calcium Carbonate". In: *Pet. Trans. AIME* 195 (1952), 213.
- [148] Al-Shammiri, M. et al.: "Simple program for the estimation of scaling potential in RO systems". In: *Desalination* 184.1–3 (2005), 139–147.
- [149] Hong, S. P. et al.: "Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors". In: *Desalination* 143.3 (2002), 219–228.
- [150] Chua, H. C. et al.: "Controlling fouling in membrane bioreactors operated with a variable throughput". In: *Desalination* 149.1-3 (2002), 225–229.

- [151] Wu, J. et al.: "Effects of relaxation and backwashing conditions on fouling in membrane bioreactor". In: *Journal of Membrane Science* 324.1-2 (2008), 26–32.
- [152] Wu, Z. et al.: "Membrane fouling properties under different filtration modes in a submerged membrane bioreactor". In: *Process Biochemistry* 45.10 (2010), 1699–1706.
- [153] Maqbool, T. et al.: "Effects of filtration modes on membrane fouling behavior and treatment in submerged membrane bioreactor". In: *Bioresource Technology* 172 (2014), 391–395.
- [154] Habib, R. et al.: "Influence of relaxation modes on membrane fouling in submerged membrane bioreactor for domestic wastewater treatment". In: *Chemosphere* 181 (2017), 19–25.
- [155] Tabraiz, S. et al.: "Effect of cycle run time of backwash and relaxation on membrane fouling removal in submerged membrane bioreactor treating sewage at higher flux". In: *Water Science and Technology* 76.4 (2017), 963–975.
- [156] Christensen, M. L. et al.: "Effects of relaxation time on fouling propensity in membrane bioreactors". In: *Journal of Membrane Science* 504 (2016), 176–184.
- [157] Lintzos, L. et al.: "Influence of the Backwash Cleaning Water Temperature on the Membrane Performance in a Pilot SMBR Unit". In: Water 10.3 (2018), 238.
- [158] Jørgensen, M. K. et al.: "Modeling approach to describe fouling removal during relaxation". In: Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 94 (2019), 119–123.
- [159] Gui, P. et al.: "Effect of operational parameters on sludge accumulation on membrane surfaces in a submerged membrane bioreactor". In: *Desalination* 151.2 (2003), 185–194.
- [160] Zsirai, T. et al.: "Efficacy of relaxation, backflushing, chemical cleaning and clogging removal for an immersed hollow fibre membrane bioreactor". In: Water Research 46.14 (2012), 4499–4507.
- [161] Darton, E. G.: "Membrane chemical research: centuries apart". In: Desalination 132.1 (2000), 121–131.
- [162] Amjad, Z.: "Scale Inhibition in Desalination Applications: An Overview". In: Corrosion 1996, The NACE International Annual Conference and Exposition. Bd. 230. (1996).
- [163] Vrouwenvelder, H. S. et al.: "Biofouling of membranes for drinking water production". In: Desalination 118.1 (1998), 157–166.
- [164] Bonné, P. A. C. et al.: "Scaling control of RO membranes and direct treatment of surface water". In: *Desalination* 132.1-3 (2000), 109–119.
- [165] Sanza, M. A. et al.: "Fujairah reverse osmosis plant: 2 years of operation". In: Desalination 203.1-3 (2007), 91–99.

- [166] Ghafour, E. E. A.: "Enhancing RO system performance utilizing antiscalants". In: Desalination 153.1-3 (2003), 149–153.
- [167] Gimbel, R.: "Wasseraufbereitung Grundlagen und Verfahren". Bd. 6. Lehr- und Handbuch Wasserversorgung. Oldenbourg Industrieverlag München, (2004).
- [168] Hasson, D. et al.: "Development of the electrochemical scale removal technique for desalination applications". In: *Desalination* 230.1-3 (2008), 329–342.
- [169] Hasson, D. et al.: "Low electrode area electrochemical scale removal system". In: Desalination and Water Treatment 31.1-3 (2011), 35–41.
- [170] Valavala, R. et al.: "Pretreatment in Reverse Osmosis Seawater Desalination: A Short Review". In: *Environmental Engineering Research* 16.4 (2011), 205–212.
- [171] Shon, H. K. et al.: "Physico-chemical pretreatment to seawater reverse osmosis (SWRO): organic characterization and membrane autopsy". In: Desalination 236.1-3 (2009), 282–290.
- [172] Gur-Reznik, S. et al.: "Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents". In: *Water Research* 42.6-7 (2008), 1595–1605.
- [173] Wayne T. Bates: "Cleaning your RO". Hrsg. von Hydranautics A Nitto Group Company. Oceanside, USA, (2017).
- [174] Liu, C. et al.: "Membrane Chemical Cleaning: From Art to Science". In: Proceedings AWWA Membrane Technology Conference, San Antonio TX, USA, (2001).
- [175] Mohammadi, T. et al.: "Investigation of membrane fouling". In: Desalination 153.1 (2003), 155–160.
- [176] Soice, N. P. et al.: "Studies of oxidative degradation in polyamide RO membrane barrier layers using pendant drop mechanical analysis". In: *Journal of Membrane Science* 243.1 (2004), 345–355.
- [177] Vanysacker, L. et al.: "Effect of chemical cleaning and membrane aging on membrane biofouling using model organisms with increasing complexity". In: *Journal* of Membrane Science 457 (2014), 19–28.
- [178] Ettori, A. et al.: "Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide based membranes exposed to sodium hypochlorite". In: *Journal of Membrane Science* 375.1 (2011), 220–230.
- [179] Bégoin, L. et al.: "Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration". In: *Desalination* 192.1 (2006), 25–39.
- [180] Puspitasari, V. et al.: "Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane". In: Separation and Purification Technology 72.3 (2010), 301–308.
- [181] Krause, S. et al.: "Enhanced membrane bioreactor process without chemical cleaning". In: Water Science and Technology 61.10 (2010), 2575–2580.

- [182] Saltelli, A. et al.: "A Quantitative Model-Independent Method for Global Sensitivity Analysis of Model Output". In: *Technometrics* 41.1 (1999), 39–56.
- [183] Saltelli, A. et al.: "Sensitivity Analysis in Practice: A Guide to Assessing Scientific Models". John Wiley & Sons, (2004).
- [184] Han, K. J. et al.: "Cost estimation methodology using database layer in construction projects". In: The 25th International Symposium on Automation and Robotics in Construction. ISARC-2008. (2008).
- [185] Rubin, E. S.: "Understanding the pitfalls of CCS cost estimates". In: International Journal of Greenhouse Gas Control 10 (2012), 181–190.
- [186] Cost Engineering International, A. for the Advancement of: "Cost Estimate Classification System - As Applied in Engineering, Procurement, and Construction for the Process Industries. AACE International Recommended Practice No. 18R-97". (2016).
- Borgonovo, E. und Plischke, E.: "Sensitivity analysis: A review of recent advances". In: European Journal of Operational Research 248.3 (2016), 869–887.
- [188] Heinzle, E. et al.: "Development of Sustainable Bioprocesses: Modeling and Assessment". John Wiley & Sons, (2007).
- [189] Clemen, R. T. und Winkler, R. L.: "Combining Probability Distributions From Experts in Risk Analysis". In: *Risk Analysis* 19.2 (1999), 187–203.
- [190] Benedetti, L. et al.: "Assessment of WWTP design and upgrade options: balancing costs and risks of standards exceedance". In: Water Science and Technology 54.6-7 (2006), 371–378.
- [191] Flores-Alsina, X. et al.: "Multi-criteria evaluation of wastewater treatment plant control strategies under uncertainty". In: *Water Research* 42.17 (2008), 4485–4497.
- [192] Benedetti, L. et al.: "Multi-criteria analysis of wastewater treatment plant design and control scenarios under uncertainty". In: *Environmental Modelling & Software* 25.5 (2010), 616–621.
- [193] Al, R. et al.: "Meta-modeling based efficient global sensitivity analysis for wastewater treatment plants – An application to the BSM2 model". In: Computers & Chemical Engineering 127 (2019), 233–246.
- [194] Rousseau, D. et al.: "Development of a risk assessment based technique for design/retrofitting of WWTPs". In: Water Science and Technology 43.7 (2001), 287–294.
- [195] Taheriyoun, M. und Moradinejad, S.: "Reliability analysis of a wastewater treatment plant using fault tree analysis and Monte Carlo simulation". In: *Environmental Monitoring and Assessment* 187.1 (2014).
- [196] Talebizadeh, M. et al.: "Probability-based design of wastewater treatment Plants".
 In: Proceedings of the 7th International Congress on Environmental Modelling and Software, June 15-19, San Diego, California, USA. (2014).

- [197] Bixio, D. et al.: "A quantitative risk analysis tool for design/simulation of wastewater treatment plants". In: Water Science and Technology 46.4-5 (2002), 301– 307.
- [198] Cosenza, A. et al.: "Global sensitivity analysis in wastewater applications: A comprehensive comparison of different methods". In: *Environmental Modelling &* Software 49 (2013), 40–52.
- [199] Cosenza, A. et al.: "Variance-based sensitivity analysis for wastewater treatment plant modelling". In: Science of The Total Environment 470-471 (2014), 1068– 1077.
- [200] Mannina, G. et al.: "Sensitivity and uncertainty analysis of an integrated ASM2d MBR model for wastewater treatment". In: *Chemical Engineering Journal* 351 (2018), 579–588.
- [201] Mannina, G. und Cosenza, A.: "The fouling phenomenon in membrane bioreactors: Assessment of different strategies for energy saving". In: *Journal of Membrane Science* 444 (2013), 332–344.
- [202] Garcia, X. und Pargament, D.: "Reusing wastewater to cope with water scarcity: Economic, social and environmental considerations for decision-making". In: *Resources, Conservation and Recycling* 101 (2015), 154–166.
- [203] Tan, R. R. et al.: "Assessing the sensitivity of water networks to noisy mass loads using Monte Carlo simulation". In: Computers & Chemical Engineering 31.10 (2007), 1355–1363.
- [204] Platon, V. und Constantinescu, A.: "Monte Carlo Method in Risk Analysis for Investment Projects". In: *Procedia Economics and Finance* 15 (2014), 393–400.
- [205] Maity, R.: "Statistical Methods in Hydrology and Hydroclimatology". Springer Singapore, (2018).
- [206] Mooney, C. Z.: "Monte Carlo simulation". Sage Publications, Inc, (1997).
- [207] Huber SE, Berching: "Huber Druckentspannungsflotation HDF". (2017).
- [208] Hyflux Ltd: "The Ultrafiltration Advantage". Hrsg. von Hyflux Ltd. Singapur, (2016).
- [209] MAHLE InnoWa GmbH, S.: "Technische Daten der Membranen InnoWa FRESH! Building". Hrsg. von Schwaikheim MAHLE InnoWa GmbH. (2013).
- [210] GE Water & Process Technologies, Hrsg.: "Fact sheet CD Series: High rejection brackish water RO elements". Trevose PA USA, (2010).
- [211] Toray Industries Inc., Hrsg.: "Fact sheet model SUL-H10". Tokyo, Japan, (2001).
- [212] Woongjin Chemical Co. Ltd, Hrsg.: "Product Specification Sheet: Model NE4040-70, Model NE4040-90, Model RE4040-CE". Seoul und South Korea, (2012).
- [213] Ashland Deutschland GmbH: "PRAESTOL®: Flockungshilfsmittel für alle Bereiche der Fest-/Flüssigtrennung". (2008).

- [214] Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH, Höchstädt, Hrsg.: "Produktdatenblatt MT 3000: Antiscalant für Umkehrosmose". Höchstädt an der Donau, (2011).
- [215] Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH, Höchstädt, Hrsg.: "Produktdatenblatt MT 4000: Antiscalant für Umkehrosmose". Höchstädt an der Donau, (2011).
- [216] Toray Membrane Europe, Hrsg.: "ROPUR RPI-7000, Technical description". (2012).
- [217] Anger, H.-M.: "Wasser". In: Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK). MEBAK e.V., Freising, (2005).
- [218] Eggert, F.: "Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse (mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop): Ein Handbuch für die Praxis". Books on Demand Norderstedt, (2005).
- [219] Statistisches Bundesamt, Wiesbaden: "Verdienste und Arbeitskosten: Arbeitskosten im Produzierenden Gewerbe und im Dienstleistungsbereich - Ergebnisse für Deutschland 2016". 11. Oktober 2018. URL: www.destatis.de (abgerufen am 19.06.2019).
- [220] Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, Hrsg.: "Daten zu Indizes der Arbeitskosten im Produzierenden Gewerbe und Dienstleistungsbereich nach Jahren". 7. Juni 2019. URL: www.destasis.de (abgerufen am 19.06.2019).
- [221] Blank, A.: "Einfluss der Abwassertemperatur auf Bemessung, Auslegung und Reinigungsleistung von Scheibentauchkörpern". Diss. Universität Karlsruhe, (2009).
- [222] "Lufttemperaturen Flughafen München, Tagesminimum und -maximum". URL: http://www.wetteronline.de/wetterdaten/muenchen?iid=10870\&metparaid= TXLD (abgerufen am 23.01.2012).
- [223] Niwa, T. et al.: "Demonstration of a full-scale plant using an UASB followed by a ceramic MBR for the reclamation of industrial wastewater". In: *Bioresource Technology* 218 (2016), 1–8.
- [224] El-Kamah, H. et al.: "Treatment of high strength wastewater from fruit juice industry using integrated anaerobic/aerobic system". In: *Desalination* 253.1 (2010), 158–163.
- [225] Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt), Hrsg.: "Zulassungsgrundsätze für allgemeine bauaufsichtliche Zulassungen für Kleinkläranlagen". (2012).
- [226] Chang, I.-S. und Lee, C.-H.: "Membrane filtration characteristics in membranecoupled activated sludge system — the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling". In: *Desalination* 120.3 (1998), 221–233.
- [227] Huang, X. et al.: "Behaviour of soluble microbial products in a membrane bioreactor". In: *Process Biochemistry* 36.5 (2000), 401–406.
- [228] Li, J. et al.: "New insights into membrane fouling in submerged MBR under sub-critical flux condition". In: *Bioresource Technology* 137 (2013), 404–408.

- [229] Brookes, A. et al.: "Sustainable Flux Fouling in a Membrane Bioreactor: Impact of Flux and MLSS". In: Separation Science and Technology 41.7 (2006), 1279–1291.
- [230] Cramer, M. et al.: "Optimization and fouling mechanism of a thermophile submerged MBR (TSMBR) pilot plant for wastewater treatment in a paper mill". In: *Journal of Water Process Engineering* 17 (2017), 110–116.
- [231] Martí-Calatayud, M. C. et al.: "Interplay between physical cleaning, membrane pore size and fluid rheology during the evolution of fouling in membrane bioreactors". In: Water Research 147 (2018), 393–402.
- [232] Park, S. et al.: "Enhancement of operating flux in a membrane bio-reactor coupled with a mechanical sieve unit". In: *Chemosphere* 191 (2018), 573–579.
- [233] Ravishankar, H. et al.: "Preparation, characterisation and critical flux determination of graphene oxide blended polysulfone (PSf) membranes in an MBR system". In: Journal of Environmental Management 213 (2018), 168–179.
- [234] Luo, Y. et al.: "Characterisation of organic matter in membrane photobioreactors (MPBRs) and its impact on membrane performance". In: Algal Research 44 (2019), 101682.
- [235] Moazzem, S. et al.: "Application of enhanced membrane bioreactor (eMBR) for the reuse of carwash wastewater". In: Journal of Environmental Management 254 (2020), 109780.
- [236] Drews, A. et al.: "Model-based recognition of fouling mechanisms in membrane bioreactors". In: *Desalination* 236.1 (2009), 224–233.
- [237] Zheng, Y. et al.: "Membrane fouling mechanism of biofilm-membrane bioreactor (BF-MBR): Pore blocking model and membrane cleaning". In: *Bioresource Technology* 250 (2018), 398–405.
- [238] Simstich, B. et al.: "Lab scale experiments using a submerged MBR under thermophilic aerobic conditions for the treatment of paper mill deinking wastewater". In: *Bioresource Technology* 122 (2012), 11–16.
- [239] Kim, I. S. und Jang, N.: "The effect of calcium on the membrane biofouling in the membrane bioreactor (MBR)". In: *Water Research* 40.14 (2006), 2756–2764.
- [240] Zhang, H. et al.: "Mechanism of calcium mitigating membrane fouling in submerged membrane bioreactors". In: Journal of Environmental Sciences 21.8 (2009), 1066– 1073.
- [241] Arabi, S. und Nakhla, G.: "Impact of calcium on the membrane fouling in membrane bioreactors". In: *Journal of Membrane Science* 314.1 (2008), 134–142.
- [242] Li, J. et al.: "Reactor performance and membrane fouling of a novel submerged aerobic granular sludge membrane bioreactor during long-term operation". In: *Journal of Water Reuse and Desalination* 9.1 (2019), 1–9.
- [243] Palmarin, M. J. und Young, S.: "The effects of biocarriers on the mixed liquor characteristics, extracellular polymeric substances, and fouling rates of a hybrid membrane bioreactor". In: *Biochemical Engineering Journal* 141 (2019), 278–284.

- [244] Tang, S. et al.: "Comparison of long-term ceramic membrane bioreactors without and with in-situ ozonation in wastewater treatment: Membrane fouling, effluent quality and microbial community". In: Science of The Total Environment 652 (2019), 788–799.
- [245] Coppini, E. et al.: "Long-Term Performance of a Full-Scale Membrane Plant for Landfill Leachate Pretreatment: A Case Study". In: *Membranes* 8.3 (2018), 52.
- [246] Wang, H. et al.: "Membrane autopsy deciphering keystone microorganisms stubborn against online NaOCl cleaning in a full-scale MBR". In: Water Research 171 (2020), 115390.
- [247] Iritani, E. et al.: "Flux decline behavior in dead-end microfiltration of protein solutions". In: Journal of Membrane Science 103.1 (1995), 181–191.
- [248] Jacob, J. et al.: "Fouling kinetics and associated dynamics of structural modifications". In: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 138.2 (1998), 173–183.
- [249] Brião, V. B. und Tavares, C. R. G.: "Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration". In: *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 29.2 (2012), 393–407.
- [250] Kennedy, M. et al.: "Effects of coagulation on filtration mechanisms in dead-end ultrafiltration". In: Water Science and Technology: Water Supply 3.5-6 (2003), 109–116.
- [251] Fratila-Apachitei, L. E. et al.: "Influence of membrane morphology on the flux decline during dead-end ultrafiltration of refinery and petrochemical waste water". In: Journal of Membrane Science 182.1 (2001), 151–159.
- [252] Englisch, R.: "Aufbereitung von Brauereiabwasser bis zur Wiederverwendbarkeit". Diss. RWTH Aachen, (2006).
- [253] Metzger, S.: "Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser". Oldenbourg Industrieverlag München, (2010).
- [254] Ohlrogge, K. und Ebert, K., Hrsg.: "Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen". Wiley-VCH Weinheim, (2006).
- [255] Anwar, N. und Rahaman, M. S.: "Membrane desalination processes for water recovery from pre-treated brewery wastewater: Performance and fouling". In: *Separation and Purification Technology* 252 (2020), 117420.
- [256] Ecolab Deutschland GmbH: "Membranautospiebericht: Oberflächenanalyse Umkehrosmosemembran von Toray". 14.07.2011.
- [257] Kim, J. et al.: "Boron Rejection by Reverse Osmosis Membranes: National Reconnaissance and Mechanism Study: Desalination and Water Purification Research and Development Program Report No. 127". Hrsg. von Bureau of Reclamation U.S. Department of the Interior. (2009).

- [258] Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz: "Bekanntmachung der Neufassung der Trinkwasserverordnung vom 10. März 2016". Version Bundesgesetzblatt Jahrgang 2016 Teil I Nr. 12. (2016).
- [259] Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA), Hrsg.: "Merkblatt DWA-M 115-1: Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers -Teil 1: Rechtsgrundlagen". Hennef, (2013).
- [260] Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA), Hrsg.: "Merkblatt DWA-M 115-2: Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers -Teil 2: Anforderungen". Hennef, (2013).
- [261] Blomenhofer, V. et al.: "A novel approach to strategic water quality management in beverage industry". In: *Brewing Science* 66.9-10 (2013), 136–143.
- [262] Pettigrew, L. et al.: "Optimisation of water usage in a brewery clean-in-place system using reference nets". In: *Journal of Cleaner Production* 87 (2015), 583– 593.
- [263] Alvarino, T. et al.: "A UASB reactor coupled to a hybrid aerobic MBR as innovative plant configuration to enhance the removal of organic micropollutants". In: *Chemosphere* 144 (2016), 452–458.
- [264] Gil, J. et al.: "Analysis of the filterability in industrial MBRs. Influence of activated sludge parameters and constituents on filterability". In: *Journal of Membrane Science* 385-386 (2011), 96–109.
- [265] Gil, J.: "MBR performance: Operational problems in industry". In: *Filtrati*on+Separation November/December (2011), 36–41.
- [266] Institut für Siedlungswasserbau, Industriewasserwirtschaft und Gewässerschutz, Universität für Bodenkultur Wien, Hrsg.: "Skript Mikrokopische Schlammuntersuchung". (2008).
- [267] Kara, F. et al.: "Monovalent cations and their influence on activated sludge floc chemistry, structure, and physical characteristics". In: *Biotechnology and Bioengineering* 100.2 (2008), 231–239.
- [268] Wenten, I. G. und Khoiruddin: "Reverse osmosis applications: Prospect and challenges". In: *Desalination* 391 (2016), 112–125.
- [269] Cinperi, N. C. et al.: "Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes". In: Journal of Cleaner Production 223 (2019), 837–848.
- [270] Kappel, C. et al.: "Impacts of NF concentrate recirculation on membrane performance in an integrated MBR and NF membrane process for wastewater treatment". In: Journal of Membrane Science 453 (2014), 359–368.
- [271] Abdel-Fatah, M. A. et al.: "Design parameters for waste effluent treatment unit from beverages production". In: Ain Shams Engineering Journal 8.3 (2017), 305– 310.

- [272] Haroon, H. und Mahmood, Q.: "Treatment and Reuse of Wastewater from Beverage Industry". In: Journal of the Chemical Society of Pakistan 35.1 (2013), 5–10.
- [273] Simate, G. S. et al.: "The heterogeneous coagulation and flocculation of brewery wastewater using carbon nanotubes". In: *Water Research* 46.4 (2012), 1185–1197.
- [274] Jaiyeola, A. T. und Bwapwa, J. K.: "Treatment technology for brewery wastewater in a water-scarce country: A review". In: South African Journal of Science 112.3/4 (2016).
- [275] Qin, L. et al.: "Advanced membrane bioreactors systems: New materials and hybrid process design". In: *Bioresource Technology* 269 (2018), 476–488.
- [276] Lu, H. et al.: "Brewery wastewater treatment and resource recovery through long term continuous-mode operation in pilot photosynthetic bacteria-membrane bioreactor". In: Science of The Total Environment 646 (2019), 196–205.
- [277] Mata, T. M. et al.: "Parametric study of a brewery effluent treatment by microalgae Scenedesmus obliquus". In: *Bioresource Technology* 107 (2012), 151–158.
- [278] Judd, S.: "Membrane technology costs and me". In: *Water Research* 122 (2017), 1–9.
- [279] Walter, S. und Glas, K.: "Aufbereitung eines anaerob/aerob vorbehandelten Abwassers zu Brauchwasser". In: *Brauwelt* 36 (2005), 1155–1163.
- [280] Bolle, F. W. und Pinnekamp, J.: "Abschlussbericht: Energieeinsparung bei Membranbelebungsanlagen - Phase I". Aachen, (2011).
- [281] T. Pohlers, Huber SE, Berching: "Angaben zu den Fixkosten der VRM 30/480 und HDF BG03 bis BG07: E-Mail". 5. Aug. 2013.
- [282] DWA-Fachausschuss KA-7, Hrsg.: "Membranbelebungsverfahren, 2. Arbeitsbericht, Fassung vom 19.01.2005". (2005).
- [283] Krause, S.: "Ultrafiltration für kleine Trinkwasseraufbereitungsanlagen: Empfehlungen zu Planung und Betrieb". Edition GWF : Wasser, Abwasser. Oldenbourg Industrieverlag GmbH München, (2012).
- [284] A. Eisenhofer, Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH, Höchstädt: "Investitionsund Betriebskosten der Ultrafiltration und Umkehrosmose: Persönliches Treffen".
 4. Apr. 2013.
- [285] Lipp, P. und Baldauf, G.: "Stand der Membrantechnik in der Trinkwasseraufbereitung in Deutschland". In: *DVGW energie wasser-praxis* 4 (2008), 60–64.
- [286] Yangali-Quintanilla, V. et al.: "Indirect desalination of Red Sea water with forward osmosis and low pressure reverse osmosis for water reuse". In: *Desalination* 280.1-3 (2011), 160–166.
- [287] Shahmansouri, A. und Bellona, C.: "Nanofiltration technology in water treatment and reuse: applications and costs". In: Water Science and Technology 71.3 (2015), 309–319.

- [288] Linares, R. V. et al.: "Life cycle cost of a hybrid forward osmosis low pressure reverse osmosis system for seawater desalination and wastewater recovery". In: *Water Research* 88 (2016), 225–234.
- [289] Ioannou-Ttofa, L. et al.: "The environmental footprint of a membrane bioreactor treatment process through Life Cycle Analysis". In: Science of The Total Environment 568 (2016), 306–318.
- [290] Holloway, R. W. et al.: "Life-cycle assessment of two potable water reuse technologies: MF/RO/UV-AOP treatment and hybrid osmotic membrane bioreactors". In: Journal of Membrane Science 507 (2016), 165–178.
- [291] Tarpani, R. R. Z. und Azapagic, A.: "Life cycle costs of advanced treatment techniques for wastewater reuse and resource recovery from sewage sludge". In: *Journal of Cleaner Production* 204 (2018), 832–847.
- [292] Awad, H. et al.: "Environmental and cost life cycle assessment of different alternatives for improvement of wastewater treatment plants in developing countries". In: Science of The Total Environment 660 (2019), 57–68.
- [293] Cote, P. et al.: "Hollow fiber membrane life in membrane bioreactors (MBR)". In: Desalination 288 (2012), 145–151.
- [294] Iglesias, R. et al.: "Cost comparison of full-scale water reclamation technologies with an emphasis on membrane bioreactors". In: Water Science and Technology 75.11 (2017), 2562–2570.
- [295] Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, Hrsg.: "Daten zur Energiepreisentwicklung -Lange Reihen von Januar 2005 bis Februar 2019". (2020). URL: www.destatis.de.
- [296] Bundesverband der deutschen Gas- und Wasserwirtschaft (BDEW), Hrsg.: "BDEW-Strompreisanalyse Januar 2019: Haushalte und Industrie". Berlin, (2019). URL: www.bdew.de.
- [297] Turkmenler, H. und Aslan, M.: "An evaluation of operation and maintenance costs of wastewater treatment plants: Gebze wastewater treatment plant sample". In: Desalination and water treatment 76 (2017), 382–388.
- [298] Umweltbundesamt, Hrsg.: "Klärschlammentsorgung in der Bundesrepublik Deutschland". Bonn, (2018). URL: http://www.umweltbundesamt.de.
- [299] Hien, O. et al.: "Wassermanagement in der Getränkeindustrie". In: Brauwelt 23 (2008), 640–643.
- [300] Statistische Ämter des Bundes und der Länder, Hrsg.: "Entgelt für die Trinkwasserversorgung privater Haushalte - Stichtag 01.01. - regionale Ebenen". (2019). URL: https://www.regionalstatistik.de/genesis/online/.
- [301] Młyński, D. et al.: "Application of the Mathematical Simulation Methods for the Assessment of the Wastewater Treatment Plant Operation Work Reliability". In: *Water* 11.5 (2019), 873.
- [302] Akhoundi, A. und Nazif, S.: "Sustainability assessment of wastewater reuse alternatives using the evidential reasoning approach". In: *Journal of Cleaner Production* 195 (2018), 1350–1376.
- [303] Plappally, A. K. und Lienhard, J. H.: "Costs for water supply, treatment, end-use and reclamation". In: *Desalination and Water Treatment* 51.1-3 (2012), 200–232.
- [304] Hao, X. D. et al.: "A sustainability-based evaluation of membrane bioreactors over conventional activated sludge processes". In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6.2 (2018), 2597–2605.
- [305] Wang, S. et al.: "Full-scale membrane bioreactor process WWTPs in East Taihu basin: Wastewater characteristics, energy consumption and sustainability". In: *Science of The Total Environment* 723 (2020), 137983.
- [306] Tao, G. et al.: "Energy Reduction and Optimisation in Membrane Bioreactor Systems". In: *Water Practice and Technology* 5.4 (2010).
- [307] Krzeminski, P. et al.: "Impact of temperature on raw wastewater composition and activated sludge filterability in full-scale MBR systems for municipal sewage treatment". In: *Journal of Membrane Science* 423-424 (2012), 348-361.
- [308] Guo, T. et al.: "Review of cost versus scale: water and wastewater treatment and reuse processes". In: *Water Science and Technology* 69.2 (2013), 223–234.
- [309] van Bentem, A. et al.: "MBR Varsseveld: 5 years of operational experience". In: Water Practice and Technology 5.1 (2010).
- [310] Gabarrón, S. et al.: "Assessment of energy-saving strategies and operational costs in full-scale membrane bioreactors". In: *Journal of Environmental Management* 134 (2014), 8–14.
- [311] Drouiche, M. et al.: "Economic study of the treatment of surface water by small ultrafiltration units". In: *Water SA* 27 (2) (2001), 199–204.
- [312] Karagiannis, I. C. und Soldatos, P. G.: "Water desalination cost literature: review and assessment". In: *Desalination* 223.1-3 (2008), 448–456.
- [313] Suárez, A. et al.: "Cost assessment of membrane processes: A practical example in the dairy wastewater reclamation by reverse osmosis". In: *Journal of Membrane Science* 493 (2015), 389–402.
- [314] Ormerod, K. J. et al.: "Public perceptions of potable water reuse, regional growth, and water resources management in the Reno-Sparks area of northern Nevada, USA". In: *City and Environment Interactions* 2 (2019), 100015.
- [315] Akpan, V. E. et al.: "Assessing the public perceptions of treated wastewater reuse: opportunities and implications for urban communities in developing countries". In: *Heliyon* 6.10 (2020), e05246.

Anhang

A.1 Studien zur MBR Deckschichtkontrolle

Studie	Maßstab (Fläche)	Abwasser	Modultyp (Trenngrenze)	Fix	Testphase max. [h]	Fouling- kontrolle	Filtration [min]	Pause/Rück- spülung [min]	Foulingrate [Pa/h]
Hong et al. 2002 [149]	Labor (0.3 m^2)	Synth.	Hohlfaser (0.01, 0.1 µm, 10, 30kDa)	TMP	48	Pause	45	15	N/A
Chua et al. 2002 [150]	$\begin{array}{c} \text{Labor} \\ (0.11 \text{ m}^2) \end{array}$	Synth.	Flachmembran (0.4 µm)	Flux	9	Pause	×	0,5-4	0-5700
Wu et al. 2008 [151]	$\begin{array}{c} \text{Labor} \\ (0.25 \text{ m}^2) \end{array}$	Synth.	Hohlfaser (0.2 µm)	Flux	24	Pause/ Rückspülung	3,7-7,3	0,33-0,66	960-2050
Wu et al. 2010 [152]	Labor (0.7 m ²)	Synth.	Flachmembran (0.2 µm)	Flux	096	Pause	10	2-10	28-71
Maqbool et al. 2014 [153]	$Labor$ $(0.7m^2)$	Synth.	Hohlfaser (0.1 µm)	Flux	288	Pause	8-12	2-3	85-138
Christensen et al. 2016 [156]	Labor (N/A)	Real	Flachmembran (0.2 µm)	TMP	4,3	Pause	12	0,25-25	N/A
Tabraiz et al. 2017 [155]	$\frac{\rm Labor}{\rm (0.07\ m^2)}$	Real	Hohlfaser (0.04 µm)	Flux	33	Pause/ Rückspülung	5-15	0,5-1,5	940-1450
Habib et al. 2017 [154]	$\begin{array}{c} \text{Labor} \\ (0.8 \text{ m}^2) \end{array}$	Real	Hohlfaser (0.1 µm)	Flux	504	Pause	10	1-2	122-167
Lintzos et al. 2018 [157]	$\begin{array}{c} \text{Labor} \\ (0.05 \text{ m}^2) \end{array}$	Synth.	Hohlfaser (N/A)	Flux	168	Rückspülung	œ	2	43
Gui et al. 2003 [159]	$\begin{array}{c} \text{Pilot} \\ (4 \text{ m}^2) \end{array}$	Real	Hohlfaser (0.1 µm)	Flux	24	Pause	8-15	1-8	6-892
Zsirai et al. 2012 [160]	$\operatorname{Pilot}(23.4\mathrm{m}^2)$	Real	Hohlfaser (0.2 µm)	Flux	21	Pause/ Rückspülung	10	0,5-1	110-300
Christensen et al. 2016 [156]	$\begin{array}{c} \text{Pilot} \\ (40 \text{ m}^2) \end{array}$	Real	Flachmembran (0.2 µm)	TMP	720	Pause	12	0,5-10	N/A

Tabelle A.1: Untersuchungen zur Foulingkontrolle durch Pausen- und Rückspülintervalle

A.2 MBR Blockierungsmodelle



Abbildung A.1: Anpassung der Blockierungsmodelle, Versuch 2, (a) VT 197-258, (b) VT 361-391, (c) VT 361-391



Abbildung A.2: Anpassung der Blockierungsmodelle, Versuch 3, (a) VT 393-451, (b) VT 381-566, (c) VT 567-706



Abbildung A.3: Anpassung der Blockierungsmodelle, Versuch 4, (a) VT 742-771, (b) VT 771-777, (c) VT 780-786, (d) VT 786-807



Abbildung A.4: Anpassung der Blockierungsmodelle an die Ultrafiltration (a) VT 149-176, (b) VT 200-260, (c) VT 305-374



Abbildung A.5: Anpassung der Blockierungsmodelle an die Ultrafiltration, (a) VT 375-401, (b) VT 401-428, (c) VT 428-430



Abbildung A.6: Anpassung der Blockierungsmodelle an die Ultrafiltration, (a) VT 546-599, (b) VT 610-652, (c) VT 662-685

A.4 UF Blockierungsmodelle InnoWa



Abbildung A.7: Anpassung der Blockierungsmodelle an die Ultrafiltration, (a) VT 737-742, (b) VT 742-747, (c) VT 747-750



Abbildung A.8: Anpassung der Blockierungsmodelle an die Ultrafiltration, (a) VT 791-792, (b) VT 792-798, (c) VT 798-799

A.5 Mikrobiologie nach UF und UO

Tabelle A.2:	Anzahl der	kolonienbildenden	Einheiten im	Zulauf und Pe	ermeat der Ul-
trafiltration,	im Permeat	der Umkehrosmos	e und nach der	$r \ Desinfektion$	bei $20^{\circ}C$ und
$36^{\circ}C$					

Datum	Zul U	auf F	Perr U	neat F	Perme Mod	at UO lul 1	Perme Mod	at UO lul 2	Na Desinf	ich ektion
	$20 ^{\circ}\mathrm{C}$	$36 ^{\circ}\mathrm{C}$								
Di 09.08.11	2	9	6	17	-	-	-	-	-	-
Di 06.09.11	10	7	1	2	-	-	-	-	-	-
Do 08.09.11	0	9	0	0	-	-	-	-	-	-
Di 13.09.11	0	2	0	0	-	-	-	-	-	-
Do 15.09.11	3	7	1	2	-	-	-	-	-	-
$Mo \ 26.09.11$	0	2	0	0	-	-	-	-	-	-
Di 27.09.11	2	17	0	0	-	-	-	-	-	-
Mi 28.09.11	1	5	1	5	-	-	-	-	-	-
Do 29.09.11	1	5	0	1	-	-	-	-	-	-
Di 18.10.11	0	4	0	10	-	-	-	-	-	-
Mi 19.10.11	0	6	0	0	-	-	-	-	-	-
Fr 21.10.11	0	0	0	1	-	-	-	-	-	-
Mo 24.10.11	0	7	0	0	-	-	-	-	-	-
Di 06.12.11	0	6	0	12	0	70	-	-	-	-
Mi 07.12.11	0	11	0	15	0	55	-	-	0	2
Do 08.12.11	0	12	0	45	0	50	-	-	0	0
Fr 09.12.11	0	9	0	50	13	60	-	-	0	1
Di 13.12.11	1	3	6	5	1	18	-	-	-	-
Mi 14.12.11	3	19	12	22	70	> 120	-	-	4	5
Do 12.01.12	0	0	0	0	0	17	0	>200	0	0
Fr 13.01.12	0	2	0	0	0	4	0	80	-	-
Mi 18.01.12	0	2	0	0	0	> 120	1	>150	-	-
Do 19.01.12	1	0	0	0	0	18	0	>100	-	-
Fr 20.01.12	0	0	0	0	0	>150	0	>100	0	7
Di 24.01.12	0	26	0	2	0	43	0	95	0	5
Do 26.01.12	1	60	0	0	0	3	2	>150	0	7
Fr 27.01.12	0	4	0	1	0	>140	3	>200	0	4
Mi 01.02.12	0	1	0	0	0	>150	0	>150	0	4
Fr 03.02.12	0	2	0	3	0	>120	0	>150	0	6
Di 07.02.12	0	1	0	2	0	0	0	2	0	2
Mi 08.02.12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Di 20.03.12	-	-	-	-	0	1	0	0	0	0
Di 27.03.12	-	-	-	-	0	75	6	0	0	2
Di 03.04.12	-	-	-	-	0	0	0	23	0	3
Mi 11.04.12	-	-	-	-	0	>120	7	0	0	0
Mi 18.04.12	-	-	-	-	2	75	0	39	0	9
Do 26.04.12	-	-	-	-	40	>100	25	>100	0	0

Datum	Zulauf UF	Permeat UF	Permeat UO Modul 1	Permeat UO Modul 2	Nach Desinfektion
Di 09.08.11	Nein	Nein	_	_	-
Di 06.09.11	Ja	Ja	-	-	-
Do 08.09.11	Ja	Nein	-	-	-
Di 13.09.11	Ja	Nein	-	-	-
Do 15.09.11	Ja	Ja	-	-	-
Mo 26.09.11	Ja	Nein	-	-	-
Di 27.09.11	Nein	Nein	-	-	-
Mi 28.09.11	Ja	Nein	-	-	-
Do 29.09.11	Nein	Nein	-	-	-
Di 18.10.11	Ja	Nein	-	-	-
Mi 19.10.11	Nein	Nein	-	-	-
$Fr \ 21.10.11$	Nein	Nein	-	-	-
Mo 24.10.11	Ja	Nein	-	-	-
Di 06.12.11	Ja	Nein	Nein	-	-
Mi 07.12.11	Ja	Nein	Nein	-	Nein
Do 08.12.11	Ja	Nein	Nein	-	Nein
Fr 09.12.11	Ja	Nein	Nein	-	Nein
Di 13.12.11	Ja	Ja	Nein	-	-
Mi 14.12.11	Ja	Nein	Nein	-	Nein
Do 12.01.12	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
Fr 13.01.12	Nein	Ja	Nein	Nein	Nein
Mi 18.01.12	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
Do 19.01.12	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
$Fr \ 20.01.12$	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
Di 24.01.12	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein
Do 26.01.12	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
$Fr \ 27.01.12$	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
Mi 01.02.2012	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein
$Fr \ 03.02.2012$	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
Di 07.02.2012	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein
Mi 08.02.2012	Ja	Ja	Nein	Nein	Nein
Di 20.03.12	-	-	Nein	Nein	Nein
Di 27.03.12	-	-	Nein	Nein	Nein
Di 03.04.12	-	-	Nein	Nein	Nein
Mi 11.04.12	-	-	Nein	Nein	Nein
Mi 18.04.12	-	-	Nein	Nein	Nein
Do 26.04.12	-	-	Nein	Nein	Nein

Tabelle A.3: Nachweis coliformer Keime im Zulauf und Permeat der Ultrafiltration, im Permeat der Umkehrosmose und nach der Desinfektion

A.6 Kosten

A.6.1 Energiebedarf der Anlagen

Parameter		Einheit	Wert
Durchschnittlic Betriebszeit der	he hydraulische Last Anlage	$[m^3/h]$ [%]	100,4 73,3
Beschickung	Durchfluss Förderhöhe η Pumpe+Motor η FU Energiebedarf	[m ³ /h] [m] [%] [%] [kWh/a]	$100,4 \\ 10,1 \\ 80 \\ 97 \\ 22829$
Sättigungs- pumpe	Anteil am Zufluss Durchfluss Förderhöhe η Pumpe+Motor Energiebedarf	[%] [m ³ /h] [m] [%] [kWh/a]	15 15,1 72,5 80 23826
Schlamm- abzug	Spez. TS Reduktion TS Konz Schlamm pro m ³ AW Durchfluss Förderhöhe η Pumpe+Motor Energiebedarf	[kg/m ³] [g/l] [l/m ³] [m ³ /h] [m] [%] [kWh/a]	$\begin{array}{c} 0,126\\ 20\\ 6,26\\ 0,63\\ 27,4\\ 80\\ 396\end{array}$
Restliche Aggre	egate (15%)	[kWh/a]	7058
Gesamtenergie		[kWh/a]	54109

 Tabelle A.4: Energiebedarf der Druckentspannungsflotation

Parameter		Einheit	Wert
Durchschnittlich	e hydraulische Last	$[m^3/h]$	94,1
Betriebszeit der	Anlage	[%]	73,3
Beschickung	Durchfluss	$[m^3/h]$	94,1
	Förderhöhe	[m]	9,1
	η Pumpe+Motor	[%]	80
	$\eta~{ m FU}$	[%]	97
	Energiebedarf	[kWh/a]	19295
Rezirkulation	Rückführverhältnis	[-]	3,0
$\mathrm{Membran} \to \mathrm{N}$	Durchfluss	$[\mathrm{m}^3/\mathrm{h}]$	282,4
	Förderhöhe	[m]	6,1
	η Pumpe+Motor	[%]	80
	$\eta~{ m FU}$	[%]	97
	Energiebedarf	[kWh/a]	38817
Rezirkulation	Rückführverhältnis	[-]	1,4
$N \rightarrow D$	Durchfluss	$[\mathrm{m}^3/\mathrm{h}]$	$132,\!8$
	Förderhöhe	[m]	6,1
	η Pumpe+Motor	[%]	80
	$\eta~{ m FU}$	[%]	97
	Energiebedarf	[kWh/a]	18 246
Permeat-	Durchfluss	$[\mathrm{m}^3/\mathrm{h}]$	94,1
pumpe	Förderhöhe	$[\mathrm{m}^3/\mathrm{h}]$	9,1
	η Pumpe+Motor	[%]	80
	$\eta~{ m FU}$	[%]	97
	Energiebedarf	[kWh/a]	19295
ÜS-	Durchfluss	$[\mathrm{m}^3/\mathrm{h}]$	$0,\!64$
Schlammabzug	Förderhöhe	[m]	30,4
	η Pumpe+Motor	[%]	80
	$\eta \; \mathrm{FU}$	[%]	97
	Energiebedarf	[kWh/a]	436
Rührwerk	Vol. Denitrifikation	$[m^3]$	245
Denitrifikation	Spez. Energiebedarf	$[W/m^3]$	$_{3,0}$
	η Rührwerk	[%]	90
	Energiebedarf	[kWh/a]	5247
Belüftung	Vol. Nitrifikation	$[m^3]$	735
Nitrifikation	Wassertiefe	[m]	4,0
	Spezifische	$[g_{O2}/(m^3m)]$	$_{9,0}$
	O_2 -Zufuhr i.N.		
	Erf. O_2 Zufuhr	$[kg_{O2}/h]$	51
	Erf. Luftmenge i.N.	$[m^3/h]$	$1409 \ 2$
	Energiebedarf i.N.	$\left[\mathrm{Wh}/(\mathrm{m}^{3}\mathrm{m})\right]$	$_{6,0}$
	Energiebedarf	[kWh/a]	217195

Tabelle A.5: Energiebedarf des Membranbioreaktors

Parameter		Einheit	Wert
Betriebszeit	kein Modul	[-]	0,267
der	1 Modul	[-]	0,022
Membran-	2 Module	[-]	$0,\!050$
module	3 Module	[-]	$0,\!059$
	4 Module	[-]	$0,\!440$
	5 Module	[-]	0,162
Spülluft	Spez. Spülluftbedarf	$[\mathrm{m}^3/\mathrm{m}^2\mathrm{h}]$	$0,\!25$
Membran	Spülluftbedarf	$[\mathrm{m}^3/\mathrm{h}]$	3600
	η Verdichter	[%]	60
	Einblastiefe	[m]	2,5
	Leistung pro Modul	[W]	8175
	Energiebedarf	[kWh/a]	205446
Antieb	Leistung pro Modul	[W]	640
Membran	Energiebedarf	[kWh/a]	16084
Restliche Aggreg	gate $(2,5\%)$	[kWh/a]	13 502
Gesamtenergie		[kWh/a]	553562

Parameter		Einheit	Wert
Durchschnittliche	e hydraulische Last	$[m^3/h]$	94,1
Betriebszeit der	Anlage	[%]	73,3
Rohwasserpumpe	e Durchfluss	$[m^3/h]$	94,1
	Förderhöhe	[m]	20,4
	η Pumpe+Motor	[%]	80
	η FU	[%]	97
	Energiebedarf	[kWh/a]	43281
Rückspülpumpe	Durchfluss	$[m^3/h]$	4,9
	Förderhöhe	[m]	20,4
	η Pumpe+Motor	[%]	80
	η FU	[%]	97
	Energiebedarf	[kWh/a]	2247
Permeatpumpe	Durchfluss	$[m^3/h]$	89,2
	Förderhöhe	[m]	15,3
	η Pumpe+Motor	[%]	80
	$\eta~{ m FU}$	[%]	97
	Energiebedarf	[kWh/a]	30776
Restliche Aggreg	ate (15%)	[kWh/a]	11 446
Gesamtenergie		[kWh/a]	87749

Tabelle A.6: Energiebedarf der Ultrafiltration

Tabelle A.7: Energiebedarf der Umkehrosmose

Parameter		Einheit	Wert
Durchschnittli Betriebszeit d	che hydraulische Last er Anlage	$[m^{3}/h]$ [%]	$89,3 \\ 73,3$
Hochdruck- pumpe	Förderhöhe η Pumpe+Motor η FU Energiebedarf	[m] [%] [%] [kWh/a]	76,6 80 97 153 880
Restliche Agg	regate (5%)	[kWh/a]	7694
Gesamtenergie	2	[kWh/a]	161574

A.6.2 Betriebsmittelkosten

Tabelle A.8: Jährliche Kosten für chemische Reinigungen pro Modul VRM 30/480

Parameter	Einheit	Wert
Volumen pro Membranbecken	$[m^3]$	79,4
Natriumhypochlorit		
Preis	[€/t]	430
Konzentration freies Chlor	[%]	12
Konzentration der Reinigungslösung	[mg/l]	650
Verbrauch Chemikalie	$[kg/m^3]$	$6,\!25$
Anzahl der Reinigungen pro Jahr	[-]	2
Verbrauch pro Jahr	[kg/a]	860
Kosten pro Jahr	[€/a]	740
Natronlauge		
Preis	[€/t]	350
Konzentration	[%]	50
Konzentration der Reinigungslösung	[mg/l]	750
Verbrauch Chemikalie	$[kg/m^3]$	1,50
Anzahl der Reinigungen pro Jahr	[-]	2
Verbrauch pro Jahr	[kg/a]	238
Kosten pro Jahr	[€/a]	167
Zitronensäure		
Preis	[€/t]	700
Konzentration Rohchemikalie	[%]	100
Konzentration der Reinigungslösung	[%]	$0,\!5$
Verbrauch Chemikalie	$[\mathrm{kg}/\mathrm{m}^3]$	5,0
Anzahl der Reinigungen pro Jahr	[-]	1
Verbrauch pro Jahr	[kg/a]	397
Kosten pro Jahr	[€/a]	278
Frischwasser für Reinigungslösung		
Frischwasser pro Jahr	$[m^3]$	238
Kosten Frisch- und Abwasser	$[\epsilon/m^3]$	$3,\!00$
Kosten pro Jahr	[€/a]	715
Gesamtkosten pro Jahr	[€/a]	1899

Parameter	Einheit	Wert
Volumen pro Modul inkl. Verrohrung	$[m^3]$	0,26
Natriumhypochlorit		
Preis	[€/t]	430
Konzentration freies Chlor	[%]	12
Konzentration der Reinigungslösung	[mg/l]	400
Verbrauch Chemikalie	$[\mathrm{kg/m^3}]$	$3,\!33$
Anzahl der Reinigungen pro Jahr	[-]	6
Verbrauch pro Jahr	[kg/a]	$5,\!22$
Kosten pro Jahr	[€/a]	2,24
Natronlauge		
Preis	[€/t]	350
Konzentration	[%]	50
Konzentration der Reinigungslösung	[mg/l]	1000
Verbrauch Chemikalie	$[kg/m^3]$	$2,\!00$
Anzahl der Reinigungen pro Jahr	[-]	6
Verbrauch pro Jahr	[kg/a]	$3,\!13$
Kosten pro Jahr	[€/a]	6,58
Zitronensäure		
Preis	[€/t]	700
Konzentration Rohchemikalie	[%]	100
Konzentration der Reinigungslösung	[%]	2,0
Verbrauch Chemikalie	$[kg/m^3]$	20
Anzahl der Reinigungen pro Jahr	[-]	6
Verbrauch pro Jahr	[kg/a]	31,3
Kosten pro Jahr	[€/a]	21,92
Frischwasser für Reinigungslösung		
Frischwasser pro Jahr	$[m^3]$	$3,\!13$
Kosten Frisch- und Abwasser	$[\epsilon/m^3]$	$3,\!00$
Kosten pro Jahr	[€/a]	9,40
Gesamtkosten pro Jahr	[€/a]	$40,\!14$

Tabelle A.9: Jährliche Kosten für chemische Reinigungen pro UF Modul

Parameter	Einheit	Wert
Volumen pro Membran inkl. Verrohrung	[1]	60
Natriumlaurylsulfat		
Preis	[€/t]	1050
Konzentration	[%]	70
Konzentration der Reinigungslösung	[mg/l]	1000
Verbrauch Chemikalie	$[\mathrm{kg/m^3}]$	$1,\!43$
Anzahl der Reinigungen pro Jahr	[-]	6
Verbrauch pro Jahr	[kg/a]	$0,\!51$
Kosten pro Jahr	[€/a]	5,40
Zitronensäure		
Preis	[€/t]	700
Konzentration Rohchemikalie	[%]	100
Konzentration der Reinigungslösung	[%]	2,0
Verbrauch Chemikalie	$[kg/m^3]$	20
Anzahl der Reinigungen pro Jahr	[-]	$1,\!20$
Verbrauch pro Jahr	[kg/a]	$7,\!20$
Kosten pro Jahr	[€/a]	5,04
Frischwasser für Reinigungslösung		
Frischwasser pro Jahr	$[m^3]$	0,72
Kosten Frisch- und Abwasser	[€/m ³]	$3,\!00$
Kosten pro Jahr	[€/a]	2,16
Gesamtkosten pro Jahr	[€/a]	$12,\!60$

Tabelle A.10: Jährliche Kosten für chemische Reinigungen pro UO-Membran

Tabelle A.11: Spezifische Chemikalienkosten der UO pro m³ Zulauf

Parameter	Einheit	Wert
pH-Wert Absenkung		
Preis Salzsäure 32%	[€/t]	220
Verbrauch pro m ³ Zulauf	$[ml/m^3]$	400
Kosten pro m ³ Zulauf	$[\epsilon/m^3]$	$0,\!102$
Antiscalant		
Preis Antiscalant RPI-4000A	[€/kg]	10
Verbrauch pro m ³ Zulauf	$[ml/m^3]$	$5,\!30$
Kosten pro m ³ Zulauf	$[\epsilon/m^3]$	$0,\!053$

A.7 Monte Carlo Methode

A.7.1 Frisch- und Abwasserpreise

Verteilungsfunktionen auf Basis der Frisch- und Abwasserpreise nach Hien et al. [299], erhöht um eine Teuerungsrate von 6 %.



Abbildung A.9: Einfluss der Parameter auf die Kosten der Brauchwassergewinnung



Abbildung A.10: Einfluss der Parameter auf die Kosten der Brauchwassergewinnung