

Optimierung einer Belebungsanlage mit Membranfiltration

Abschlussbericht

für das
Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft
und Verbraucherschutz (MUNLV)
des Landes Nordrhein-Westfalen

Erftverband Bereich Abwassertechnik

Bereichsleiter: Dipl.-Ing. Norbert Engelhardt

Abteilungsleiter: Dr.-Ing. Henning Heidermann

Projektteam:

Projektleitung: Dipl.-Ing. Kinga Drensla

Dynamische Simulation: Dipl.-Ing. Christoph Brepols

Betrieb: Dipl.-Ing. Andreas Janot

Bergheim, Oktober 2004

Beteiligte Institute:

**Institut für Siedlungswasserwirtschaft
Rheinisch-Westfälische
Technische Hochschule Aachen**

**Institut WAR,
Wasserversorgung und Grundwasserschutz,
Abwassertechnik, Abfalltechnik,
industrielle Stoffkreisläufe,
Umwelt und Raumplanung
Technische Universität Darmstadt**

**Institut für Verfahrenstechnik
Rheinisch-Westfälische
Technische Hochschule Aachen**

**Institut für Siedlungswasserwirtschaft
Technische Universität Braunschweig**

**IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH
Institut an der Universität Duisburg - Essen**

INHALTSVERZEICHNIS

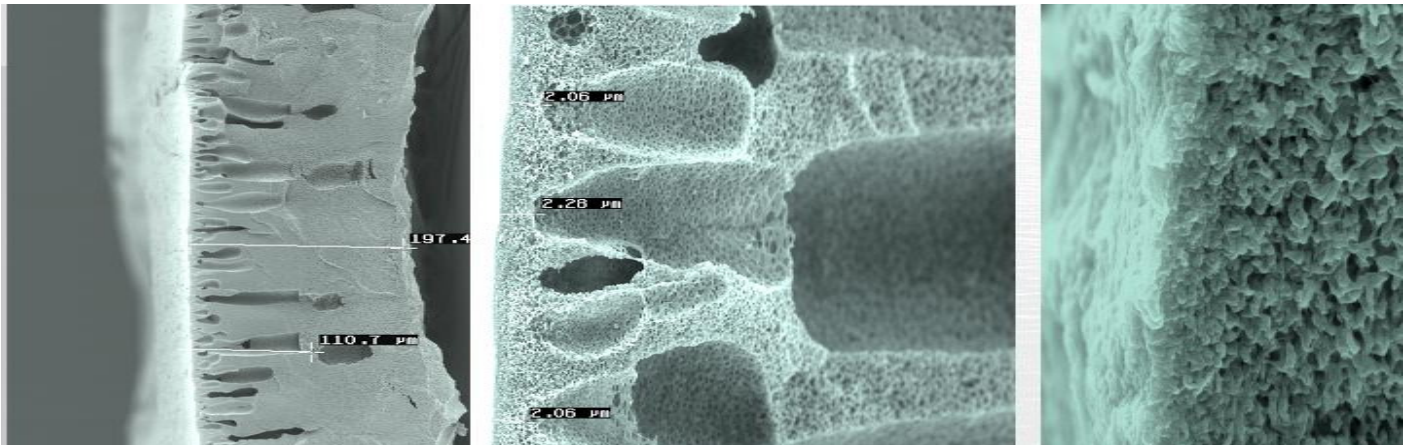
III. MEMBRANFILTRATION

1	MEMBRANMODUL	2
1.1	VERSCHLÄMMUNG UND VERZOPFUNGSPROBLEMATIK	2
2	DURCHLÄSSIGKEIT DER MEMBRANEN (PERMEABILITÄT)	7
2.1	GRUNDLAGEN DER PERMEABILITÄTSBESTIMMUNG GETAUCHTER MEMBRANMODULE	8
2.2	PERMEABILITÄTSBESTIMMUNG AUF DER KLÄRANLAGE RÖDINGEN	10
2.3	PERMEABILITÄTSBESTIMMUNG DER EINZELNEN MODULKASSETTEN	13
2.3.1	MOBILE MESSEINRICHTUNG (VERSUCHSAUFBAU UND -DURCHFÜHRUNG).....	13
2.3.2	ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN	14
2.3.3	NACHWEIS DES REINIGUNGSEFFEKTES.....	18
2.3.4	AUSWERTUNG DER ANFALLENDEN GASMENGEN AUF DER PERMEATSEITE.....	18
2.3.5	PERMEABILITÄT ALS FUNKTION DES SPEZIFISCHEN FLUSS	
2.3.6	AUSWERTUNG DER UNTERSUCHUNGEN.....	20
3	FOULINGKOMPONENTE UND SCHLÄMMSEITIGE BELEGE EINER HOHLFASERKAPILLAR-MEMBRANE	22
3.1	UNTERSUCHUNG DER OBERFLÄCHE DER HOHLFASERKAPILLARMEMBRANE	22
3.1.1	UNTERSUCHUNG DES ROHABWASSERS UND DES PERMEATS.....	22
3.1.2	UNTERSUCHUNG DER BELÄGE AUF DER MEMBRANOBERFLÄCHE VOR DER CHEMISCHEN REINIGUNG	22
3.1.3	UNTERSUCHUNG DER BELÄGE AUF DER MEMBRANOBERFLÄCHE NACH DER CHEMISCHEN REINIGUNG	27
3.1.4	UNTERSUCHUNG DER PERMEATSEITE DER HOHLFASERKAPILLARMEMBRANE.....	31
3.1.5	ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNG	33
3.2	ÜBERPRÜFUNG DES EFFEKTES VON NATRIUMHYPOCHLORITLÖSUNG UND WASSERSTOFF-PEROXID AUF DIE VERÄNDERUNG UND ABLÖSUNG DER SCHLÄMMSEITIGEN BELÄGE AUF HOHLFASERN	33
3.2.1	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND METHODEN	33
3.2.2	VERSUCHSREIHE 1: „AN LUFT“	36
3.2.3	VERSUCHSREIHE 2 UND 3: „AN LUFT“ UND „IN WASSER“ MIT ZITRONENSÄURE ALS ERSTEM SCHRITT SOWIE VERLÄNGERTEN EINWIRKZEITEN.....	§&
3.3	QUANTITATIVE ERFASSUNG DER BELEGUNG AN BIOMASSE (DECKSCHICHT) AUF DEN HOHLFASERKAPILLARMEMBRANEN NACH DEN REINIGUNGS PROZEDUREN	37
3.3.1	BESTIMMUNG DER BIOMASSE IM EPIFLUGORESZENZMIKROSKOP	37
3.3.2	ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNG	40
3.4	UNTERSUCHUNGEN ZUR ERMITTLUNG DER FOULINGKOMPONENTEN	41
3.4.1	UNTERSUCHUNGSMETHODE	41

3.4.2	UNTERSUCHUNG DES UNBEHANDELTEN ABWASSER NACH DER MECHANISCHE REINIGUNGSSTUFE (ZWISCHENPUMPWERK)	41
3.4.3	UNTERSUCHUNG DES ABGESETZTEN WASSERS AUS DEM BELEBUNGSBECKEN UND PERMEAT	42
3.4.4	UNTERSUCHUNG DER MEMBRANVERBLOCKENDEN SUBSTANZEN.....	43
3.4.5	ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNG	46
4	CHEMISCHE REINIGUNG - STRATEGIEN ZUR ENTFERNUNG VON OBERFLÄCHENBELÄGEN AUF GETAUCHTEN HOHLFASERKAPILLARMEMBRANEN	47
4.1	BEDINGUNGEN FÜR EIN OPTIMALES CHEMISCHES REINIGUNGSKONZEPT	48
4.2	ART UND WIRKUNG DER REINIGUNGSMITTEL	49
4.2.1	SAURE ODER ALKALISCHE REINIGUNGSVERFAHREN.....	49
4.2.2	OXIDATIVE REINIGUNGSVERFAHREN.....	49
4.3	REINIGUNGSVERFAHREN	51
4.3.1	IN-SITU-REINIGUNG	51
4.3.2	REINIGUNG AN DER LUFT	52
4.3.3	EXTERNE REINIGUNG.....	54
4.3.4	ALTERNATIVE REINIGUNGSKONZEPTE	57
4.4	REINIGUNGSMITTEL - NAOCL - CHARAKTERISTIK UND ANSATZWEISE	59
4.4.1	ERFASSUNGS- UND ELIMINATIONSMETHODEN DER AOX-VERBINDUNGEN NACH DER MEMBRANREINIGUNG MIT NAOCL.....	59
4.4.2	UNTERSUCHUNGEN ZUR ELIMINATION VON AOX BZW. HALOGENORGANISCHER VERBINDUNGEN (HOV) MITTELS PHYSIKALISCH-CHEMISCHER UND PHYSIKALISCHER VERFAHREN.....	59
4.4.2.1	METHODEN ZUR ELIMINATION VON AOX BZW. HOV.....	59
4.4.3	EFFIZIENZ AUSGEWÄHLTER BEHANDLUNGSMETHODEN ZUR ELIMINATION VON AOX-BZW. HOV-VERBINDUNGEN BEI VERWENDUNG DER AOX-BESTIMMUNG ALS ELIMINATIONSKRITERIUM.....	60
4.4.4	EINSATZ AUSGEWÄHLTER NACHWEISMETHODEN BEI DER ELIMINATION VON AOX BZW. HOV	63
4.4.5	ERGEBNISSE BEI DER ELIMINATION VON AOX BZW. HOV UNTER EINSATZ SELEKTIVER UND HOCHSENSITIVER NACHWEISMETHODEN.....	70
4.4.5.1	OZONBEHANDLUNG.....	70
4.4.5.2	FETON'S REAGENZ	70
4.4.6	ZUSAMMENFASSUNG ZUR ELIMINATION MITTELS AOX-BESTIMMUNG ERFASSBARER STOFFE AUS ABWÄSSERN DER MEMBRANREINIGUNG.....	71
4.5	VORBEHANDLUNGSMETHODE DER SPÜLWÄSSER NACH DER INTENSIVEN EXTERNEN MEMBRANREINIGUNG	73

5	MEMBRANANALYSE	76
5.1	EINLEITUNG UND BESCHREIBUNG DER ANALYSEVERFAHREN	76
5.2	ALTERUNGSVERHALTEN DER MEMBRANE AUS DEM MODUL A IM JAHRE 1999	78
5.3	ALTERUNGSVERHALTEN DER MEMBRANE AUS DEM MODUL 500 C IM JAHRE 2001	83
5.4	ANALYSEN DER MEMBRANE AUS DEM MODUL 500 C IM JAHRE 2003	87
5.5	VERGLEICH DER NEUEN MEMBRANMATERIALIEN AUS DEN JAHREN 1999, 2001 UND 2003	89
5.6	ZUSAMMENFASSUNG	90
6	INTEGRITÄTSTEST - UNTERSUCHUNGEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DES MEMBRANZUSTANDES	91
6.1	GRUNDLAGEN DER MEMBRANCHARAKTERISIERUNG (BUBBLE-POINT, DURCKHALTETEST)	91
6.2	UNTERSUCHUNGEN AUF DER KLÄRANLAGE RÖDINGEN	92
6.2.1	VERSUCHSAUFBAU UND DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN	92
6.2.2	STAND UND UMFANG DER UNTERSUCHUNGEN	94
6.2.3	ERGEBNISSE UND AUSWERTUNG DER UNTERSUCHUNGEN	95
6.2.3.1	ALLGEMEINE ERKENNTNISSE	96
6.2.3.2	ERKENNTNISSE AUS DEN UNTERSUCHUNGEN DER STRASSE 2 (VOR MODULAUSTAUSCH)	98
6.2.3.3	ERKENNTNISSE AUS DEN UNTERSUCHUNGEN DER STRASSE 2 (NACH MODULAUSTAUSCH)	99
6.2.3.4	ERKENNTNISSE AUS DEN UNTERSUCHUNGEN DER STRASSE 1	99

III. MEMBRANFILTRATION



1 Membranmodul

1.1 Verschlammungs- und Verzopfungsproblematik

Die Membranmodule wurden im März 1999 eingebaut und einem umfassenden Probebetrieb unterzogen. Die Abbildung (s. Abb. 1-1) zeigt eines der 12 Membranmodule während der Installation in die separaten Membranfilterbecken.



Abb. 1-1: Installation der Membranmodule (März 1999)



Abb. 1-2 : Membranmodul nach 5-monatigem Betrieb.

Im August 1999 wurden die Membranmodule zum ersten Mal aus dem Filterbecken gezogen und in Augenschein genommen. Die Membranmodule waren deutlich verschlammmt und im oberen Bereich mit verschiedenen Faserstoffen (Haare, Zellulose, Rechengut) verklebt (s. Abb. 1-2)

Es ist zu erkennen, dass die grobblasige Belüftung, die Deckschichtbildung auf den Membranen verhindern soll, gleichzeitig eine Kompaktierung aller Faserstoffe im oberen Bereich der Module verursacht. Die Frage, ob die Zöpfe die Membranen mechanisch beschädigen oder nur die aktive Filterfläche verringern, lässt sich bis heute nicht abschließend beantworten. Eine negative Auswirkung wurde jedoch bei den Permeabilitätsmessungen eindeutig festgestellt.

Der hohe TS-Gehalt von ca. 18 g/l in den Belebungsbecken in dem Zeitraum von Oktober bis Dezember 1999 und die absinkende Abwassertemperatur bis auf Werte von 9 °C (der Mittelwert lag im November 1999 bei 11,6 °C) sowie die häufig auftretenden hydraulischen Spitzen bis zu 135 m³/h haben zusätzlich die starke Verschlammung der Membranmodule begünstigt. Die niedrige Temperatur und der hohe TS-Gehalt, der durch die maximale Filtrationsleistung während der hydraulischen Spitzen weiter anstieg, führte zu einer Viskositätserhöhung des Schlammwassergemisches (s. Abb. 1-3 nach Günder, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 153).

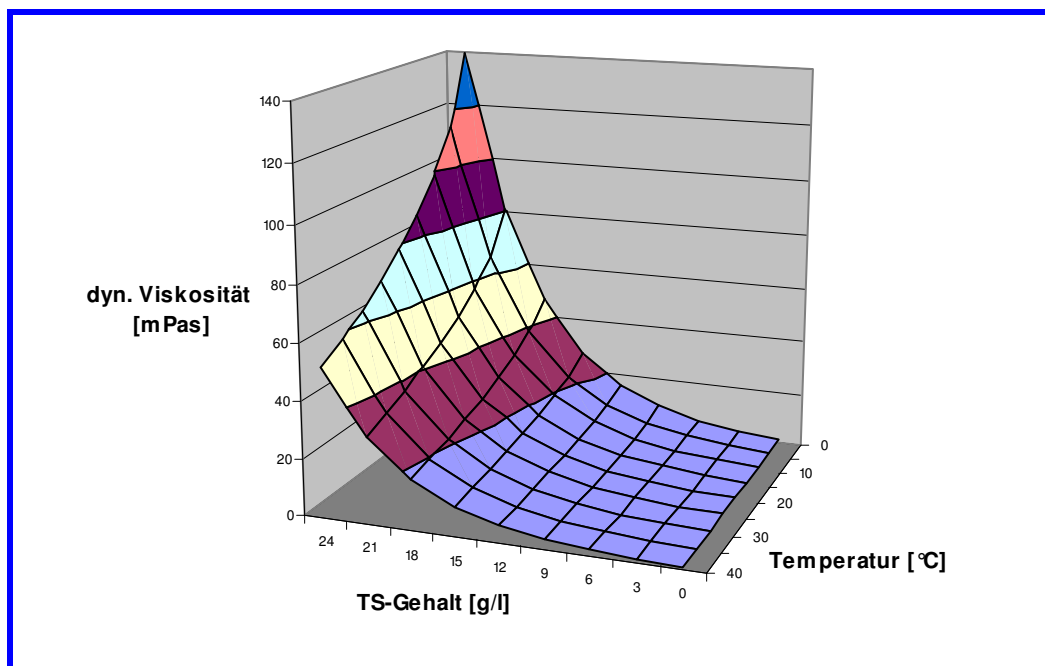


Abb. 1-3: Viskosität des Belebtschlammes in Abhängigkeit des TS-Gehaltes und der Temperatur

Die schweren Schlammteile sanken in den unteren Bereich der Membranmodule und wurden in schlecht luftdurchströmten Zonen des Modulfußes verfestigt. Hier bildeten sie eine bleibende Verschlammung zwischen den Hohlfasern. Die Abbildung (s. Abb. 1-4) zeigen im Detail die deutlichen Verschlammungen, insbesondere in der unteren Zone der Membranmodule. Wie auf den Bildern zu erkennen ist, hat sich eine „gallert“-artige Schlammmasse überwiegend am Fuß der

Membrane gebildet. Die schwarze Farbe des Schlammes weist auf anaerobe Verhältnisse hin, die durch eine unzureichende Luftdurchströmung des Modulfußes verursacht werden. Als Gegenmaßnahme hat der Hersteller der Membrananlage am 01. und 14. Dezember 1999 die Filterstraßen lt. Anweisung aus der Betriebsanleitung mit Natronlauge (NaOH) und Natriumhypochlorit (NaOCl) und anschließend am 16. Dezember 1999 mit Zitronensäure und Natriumhypochlorit gereinigt. Diese chemische Reinigung wurde vorgenommen, in dem man die Chemikalien dem Rückspülbehälter zudosierte und die Rückspülung mit Chemikalien versetztem Permeat durchführte. Diese chemischen Reinigungen haben jedoch keinen dauerhaften Erfolg erbracht. Die Permeabilität stieg für zwei bis drei Tage von $70 \text{ l}/(\text{m}^2 \times \text{h} \times \text{bar})$ auf ca. $100 \text{ l}/(\text{m}^2 \times \text{h} \times \text{bar})$.

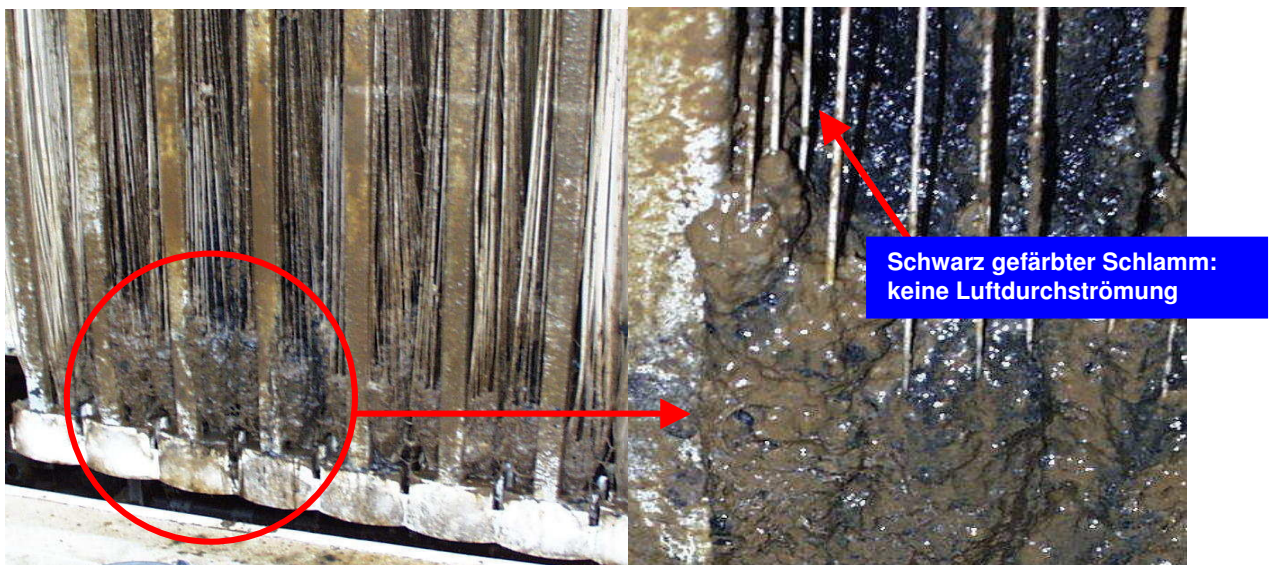


Abb. 1-4: Verschlammte Membrane (Fußbereich)

Nach Erörterung der Problematik mit dem Membranhersteller wurden im Dezember 1999 folgende Maßnahmen geplant und teilweise sofort umgesetzt :

- Senkung des TS-Gehaltes im Belebungsbecken von ca. 18 g/l auf 12 g/l. Diese Maßnahme verminderte die Viskosität des belebten Schlammes. Erhöhung der Biomassenrückführung zwischen dem Membranfilterbecken und dem Belebungsbecken auf max. $300 \text{ m}^3/\text{h}$, um die Aufkonzentrierung der Biomasse im Membranfilterbecken zu vermindern.
- Demontage der zwischen den Membranmodulen angeordneten Leitwände zur Verbesserung der Durchströmung der einzelnen Module.
- Durchführung einer Rückspülung mit Zugabe von Natriumhypochlorit im Zweitagerhythmus.
- Siebung des belebten Schlammes mittels einer Siebtrommel mit einer Spaltbreite von 0,5 mm. Die Siebung ist als Teilstrombehandlung vorgenommen worden mit einer max. Durchsatzleistung von $70 \text{ m}^3/\text{h}$.

- Spezielle chemische Reinigung der Membranen in einem beheizbaren externen Reinigungsbehälter mit einer Reinigungswassertemperatur von 35 °C bis 40 °C. Diese chemische Reinigung ist unter Einsatz von Natronlauge, Zitronensäure und Natriumhypochlorit durchgeführt worden.
- Verbesserung der Modulbelüftung durch Austausch der Belüftungsverteilungsleitungen. Verbesserungen der Luftdurchströmung der Membran durch diskontinuierliche Belüftung (Air-Cycling-Verfahren) der Membranmodule.

Der „Zustand“ der Membranen hat sich seitdem wesentlich verbessert.

Zu dem positiven Ergebnis haben außer den Optimierungsarbeiten folgende wesentliche Faktoren geführt:

- Austausch der Membranen ZW 500 A auf ZW 500 C mit verbesserter Kassettenkonstruktion und um 20 % größere Filterfläche
- Deutliche Reduzierung der Tageswassermenge durch die Sanierungsmaßnahmen im Kanalnetz

Verbesserung des Membranzustandes bedeutet in diesem Fall eine vollständige Beseitigung der Verschlammung im unteren Bereich und Reduzierung der Verzopfungsfläche im oberen Bereich der Kassette. (s. Abb. 1-5)

Durch die nicht ausreichende Leistung und mehrfacher Ausfall der Siebtrommel konnte die Zopfbildung nicht vollständig verhindert werden. Auch ein zusätzlich angesetzter Zerkleinerer in der Vorreinigungsstufe hat zwar die Länge und Größe der zur Verzopfung führenden Faser minimiert, aber das Problem nicht vollständig beseitigt.

Bei der Verzopfung wird von kritischen Zuständen berichtet, wenn die zwischen der Faser angesammelte Schlammmasse schwarze Verfärbung (anaerobe Verhältnisse) aufwies.

Dieser Hinweis auf eindeutig fehlende Wirkung der Belüftung, Rückspülung und chemische Reinigung in diesem Bereich führt zur Annahme, dass die betroffene Membranfläche nicht ordnungsgemäß filtrieren kann.



Abb. 1-5: Membranmodul vor und nach Optimierungsmaßnahmen

2 Durchlässigkeit der Membranen (Permeabilität)

Auf die Durchlässigkeit (Permeabilität) der Membranen wirken verschiedene begrenzende Einflussfaktoren, d.h. Einflussfaktoren, die sich auf die Membranleistung mindernd, schädigend oder verblockend (Fouling, Scaling) auswirken können. Die Abbildung (s. Abb. 2-1) zeigt die verschiedenen Einflüsse auf die Permeabilität auf.

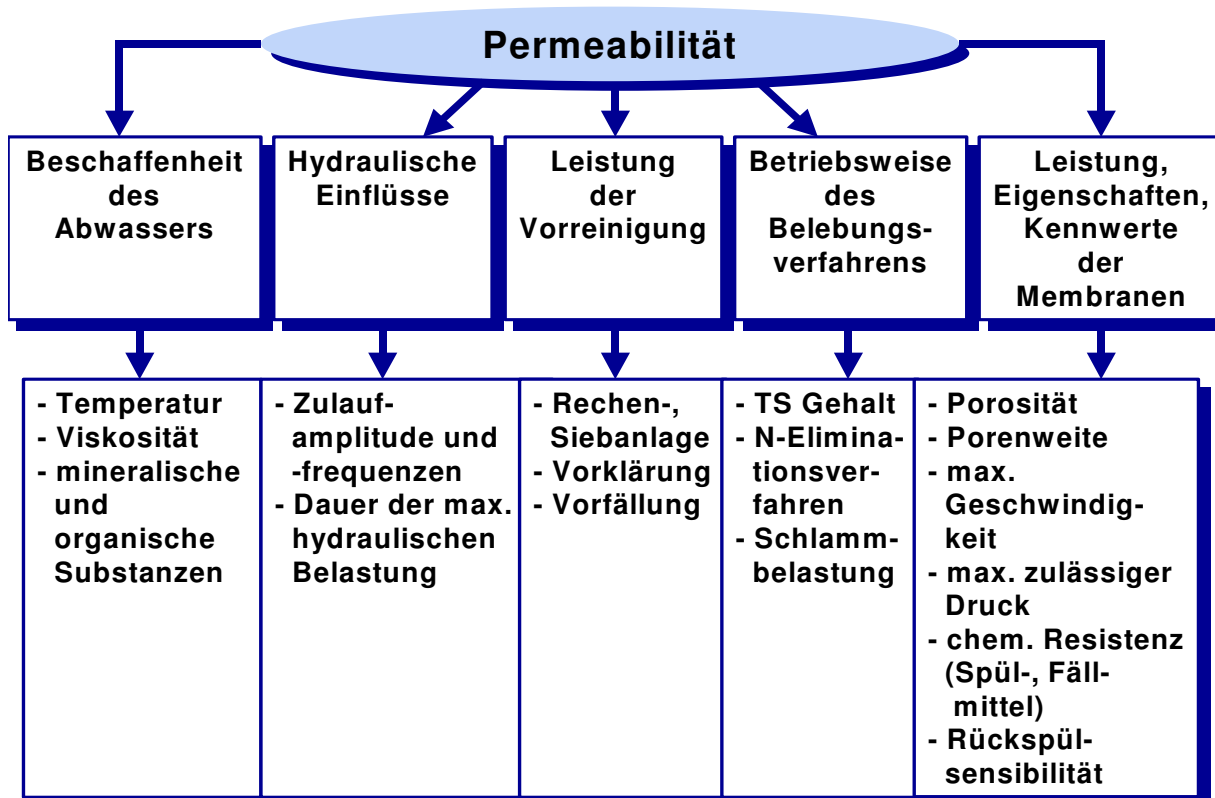


Abb. 2-1: Einflüsse auf die Permeabilität einer Membranfiltration

Zu den einzelnen Einflussfaktoren bestehen unterschiedlich hohe Erkenntnisstände. Es bleibt noch weiteren Beobachtungen in großtechnischen Anlagen und exakten vergleichenden Untersuchungen in halbertechnischen Anlagen vorbehalten, die verschiedenen Einflüsse zu quantifizieren.

2.1 Grundlagen der Permeabilitätsbestimmung getauchter Membranmodule

Die Leistung von Membranmodulen wird über den (spezifischen) Fluss (Einheit: l / (m²* h)) definiert. Dieser bezeichnet den Volumenstrom, der pro (Membran-)Fläche und Zeit filtriert werden kann. Zur Charakterisierung der „Durchlässigkeit“ einer Membran dient die Permeabilität. Sie bezeichnet den Fluss bezogen auf die über der Membran anzulegende Druckdifferenz (Transmembrandruck) (Einheit: l / (m²* h* bar), vgl. Gleichung 1). Die Permeabilität wird, neben den Membran- und Moduleigenschaften bzw. –zuständen selbst, durch betriebliche Faktoren wie z.B. die Überströmgeschwindigkeit der Membranflächen und durch die Eigenschaften des zu trennenden Stoffgemisches (z.B. die Temperatur, Viskosität und Feststoffkonzentration) bestimmt

$$P = \frac{\dot{V}_P}{A_{\text{Membran}} \cdot \Delta p_{TM}} \quad \text{Gleichung 1}$$

mit : P : Permeabilität
 \dot{V}_P : Permeatvolumenstrom
 A_{Membran} : Membranfläche
 Δp_{TM} : Transmembrandruck

In der Praxis ist dabei häufig die Bestimmung des Transmembrandrucks mit Schwierigkeiten verbunden. Dieser setzt sich aus dem während der Filtration an der Messstelle gemessenen Saugdruck sowie einem hydrostatischen Druckanteil zusammen. Der hydrostatische Druckanteil ergibt sich aus der Anordnung der Druckmessstelle gegenüber dem Flüssigkeitsspiegel im Filtrationsbehälter, dem sogenannten Ruhedruck, welcher während der Filtrationspause gemessen wird und der wirkenden Wassersäule. Anteile, die aus Verlusten im Permeatleitungssystem bzw. im Membranmodul selbst resultieren, können *in der Regel* vernachlässigt werden, so dass sich der Transmembrandruck gemäß Gleichung 2 bestimmen lässt.

$$\Delta p_{TM} = p_{WS} - p_{SL} \quad \text{Gleichung 2}$$

mit: Δp_{TM} : Transmembrandruck
 p_{WS} : hydrostatischer Druck an der Messstelle bzw. Ruhedruck
 p_{SL} : gemessener Druck in der Saugleitung

Die in Tabelle (s. Tab. 2-1) aufgeführten Fehler können dabei zu Fehlbestimmungen des Transmembrandrucks und damit der Permeabilität beitragen.

Fehlerquelle	Auswirkung	Tendenz der fehlerhaften Druckbestimmung
große Luftmengen sammeln sich in der Permeatleitung	Strömungsquerschnitt in der Permeatseite verengt sich, es ergeben sich höhere Strömungsverluste	zu gering
Ablesezeitpunkt des Saugdrucks	quasistationärer Saugdruck stellt sich erst nach einer Filtrationszeit von > 30 s ein	zu hoch
hydraulische „Vorgeschichte“ der Membran	Bei stichprobenartiger Bestimmung der Permeabilität (z.B. 1 Mal täglich), hängt der bestimmte Transmembrandruck wesentlich von der vorherigen Beanspruchung der Membranflächen ab	zu hoch/ gering
starke Füllstandschwankungen im Filtrationsbereich	Zu den Saugdrücken korrespondierende Ruhedrucke können nicht exakt bestimmt werden	zu hoch/ gering
verbleibendes Vakuum während der Entspannungsphase	Kann je nach Gestaltung des Saugleitungssystems vor allem bei stark verschmutzten Modulen zu Fehlmessungen des Ruhedrucks führen	zu gering
eingestellter spezifischer Fluss	Die resultierende Permeabilität hängt von hydraulischen Belastung des Moduls ab. Mit geringerer Belastung sind erhöhte Werte zu erwarten.	zu gering/ hoch

Tab. 2-1: Fehlerquellen bei der Bestimmung des Transmembrandrucks

Weitere Fehler können sich aber auch durch Fehlmessungen mit den üblicherweise eingesetzten induktiven Durchflussmessern ergeben. Neben grundlegenden Einstellungsfehlern können hierbei vor allem Fehler bei der Volumenstrombestimmung aufgrund von mitgerissenen Luftblasen auf der Permeatseite resultieren.

2.2 Permeabilitätsbestimmung auf der Kläranlage Rödingen

Die Permeabilitätsgröße wird durch zwei Parameter (Fluss und Transmembrandruck) beeinflusst.

Bei der Permeabilitätsbestimmung soll ein von den zwei variablen Parameter konstant bleiben. Erfahrungsgemäß ist die Messung der Permeabilität bei konstantem Fluss unabhängiger von allgemeinen Betriebsbedingungen und dem Zustand der Membrane als Permeabilitätsmessung mit dem konstanten Unterdruck.

Die Permeabilitätsbestimmung auf der Kläranlage Rödingen wird mit max. erforderlichem Fluss, der die Anlage bei max. hydraulischer Belastung leisten muss, gemessen.

Bei der Membrane, Typ ZW 500 A, wurde zu diesem Zweck eine Durchsatzleistung von 60 m³/h gewählt.

Um die Permeabilitäten im laufenden Jahr vergleichen zu können, wurde bei den neuen Membranen ZW 500 C mit c.a 20 % mehr Filterfläche, ein Volumenstrom von 72 m³/h angesetzt.

Der Messvorgang muss bei möglich gleichen Betriebsbedingungen stattfinden. Aus diesen Gründen wurde die Bestimmung immer nach einer Rückspülung durchgeführt. Die Filtration mit der Durchsatzleistung von 60 m³/h bzw. 72 m³/h dauert 150 s. Nach dieser Zeit wird der Unterdruck abgelesen.

Der statische Druck wird aus der Ganglinie in der Zeit, wo die Membranstraße sich in der 30 min "Ruhephase" (diese Zeit ist im Steuerungssystem festgelegt) befand, entnommen. Alle Messungen erfolgen auf dem gleichen Manometer. Mit der Bestimmung der Permeabilität lässt sich die hydraulische Leistungsfähigkeit der Membrane darstellen.

Auf Grund dieser Werte konnten u.a. die Optimierungsmaßnahmen in Bezug auf die Methoden und den Wirkungsgrad der chemischen Reinigung untersucht werden.

Die vier Betriebsjahre der Membranbelebungsanlage (s. Abb. 2-2 und Abb. 2-3) haben gezeigt, dass nur die konstanten Permeabilitätswerte unterstützt durch u.a. regelmäßige chemische Reinigung sichern und wirtschaftlichen Betrieb garantieren können. Auch der Zustand des Membranmaterials bei gleichmäßigem Permeabilitätswert lässt auf höhere Lebensdauer hoffen.

Im wesentlichen wird die Permeabilität durch den Arbeitsdruck (Transmembrandruck und Leistungsverluste) beeinflusst. Um die Verblockung der Membrane, d.h. das Eindringen der Partikel in die Membranporen zu vermeiden, wird auf den Arbeitsdruck geachtet. Dieser Druck darf auf der Kläranlage Rödingen nicht höher als 150 bis 200 mbar sein.

Die gesamten Saugdruckwerte beeinflussen gleichzeitig den Rückspüldruck. Das bedeutet, der Rückspüldruck ist um ca. 30 % höher als der momentane angesetzte Saugdruck. Bei zu hohem Arbeitsdruck kann der daraus resultierende Rückspüldruck eine Beschädigung der Membrane hervorrufen. In diesem Fall kann zur „Trennung“ der Textilschüttschicht und Membranpolymer kommen.

Besonders bei niedrigen Temperaturen verhalten sich beide Werkstoffe unterschiedlich, was beim erhöhten Druck zur Trennung der Phasen führen kann.

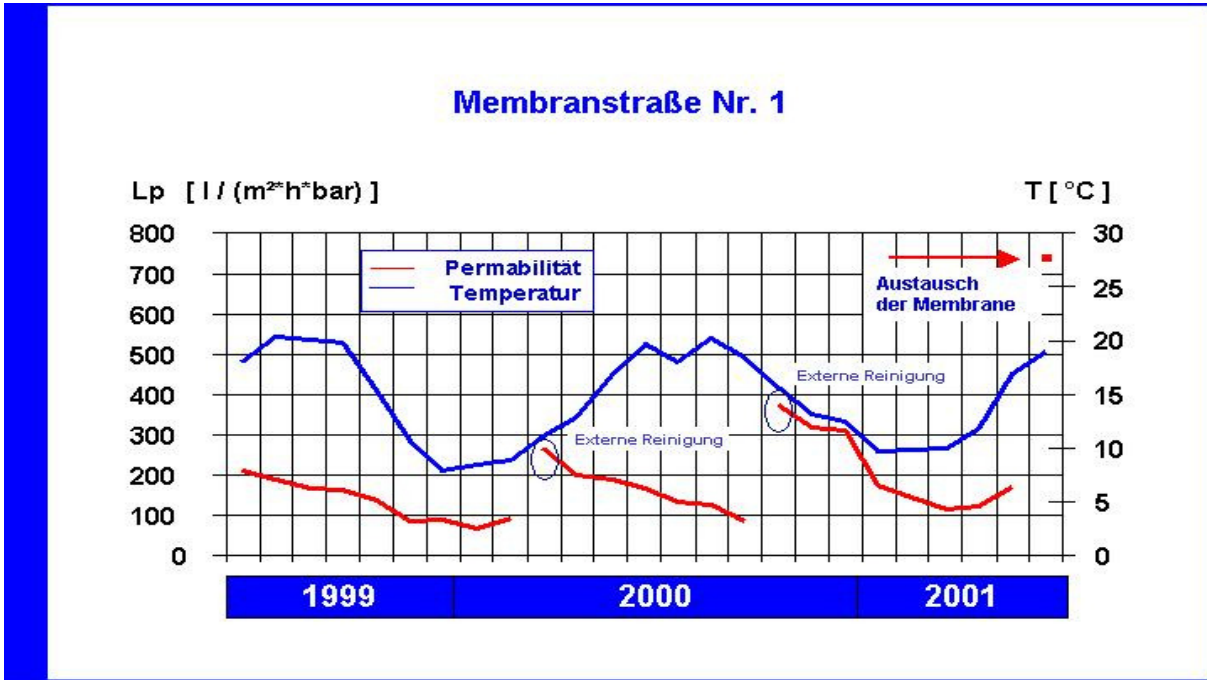
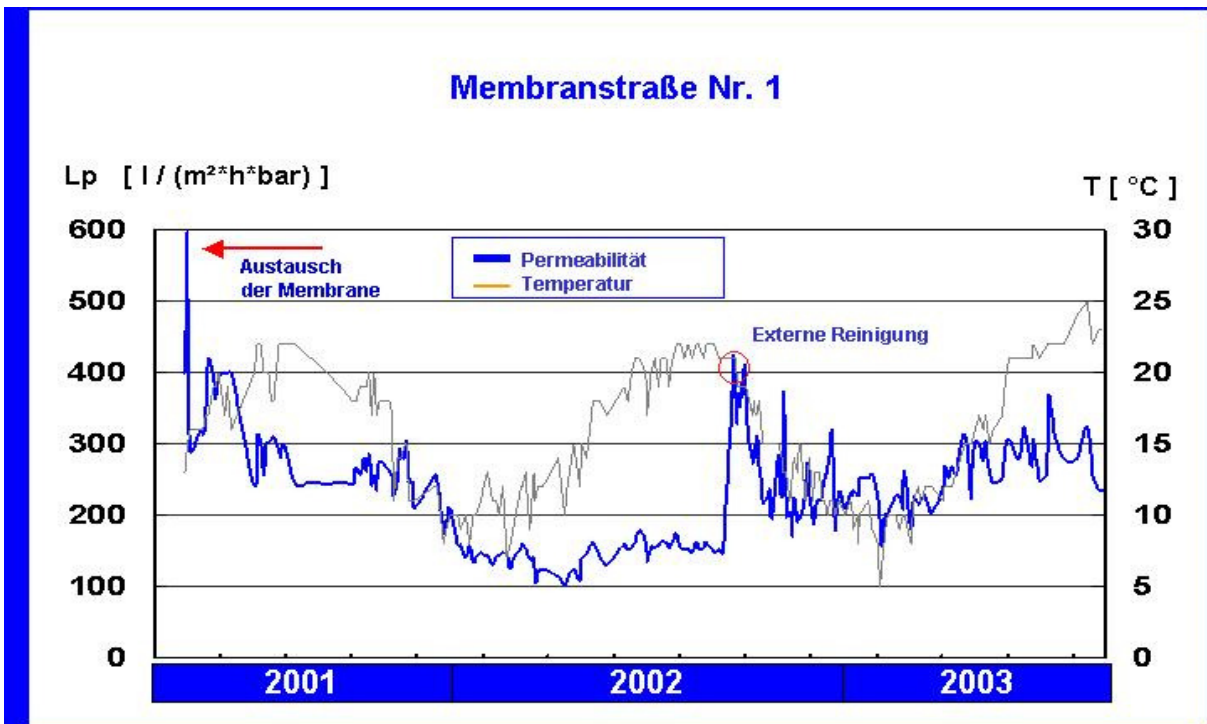


Abb. 2-2: Verlauf der Permeabilität und der Abwassertemperatur der Membranen während der Betriebszeit von 1999 bis 2001



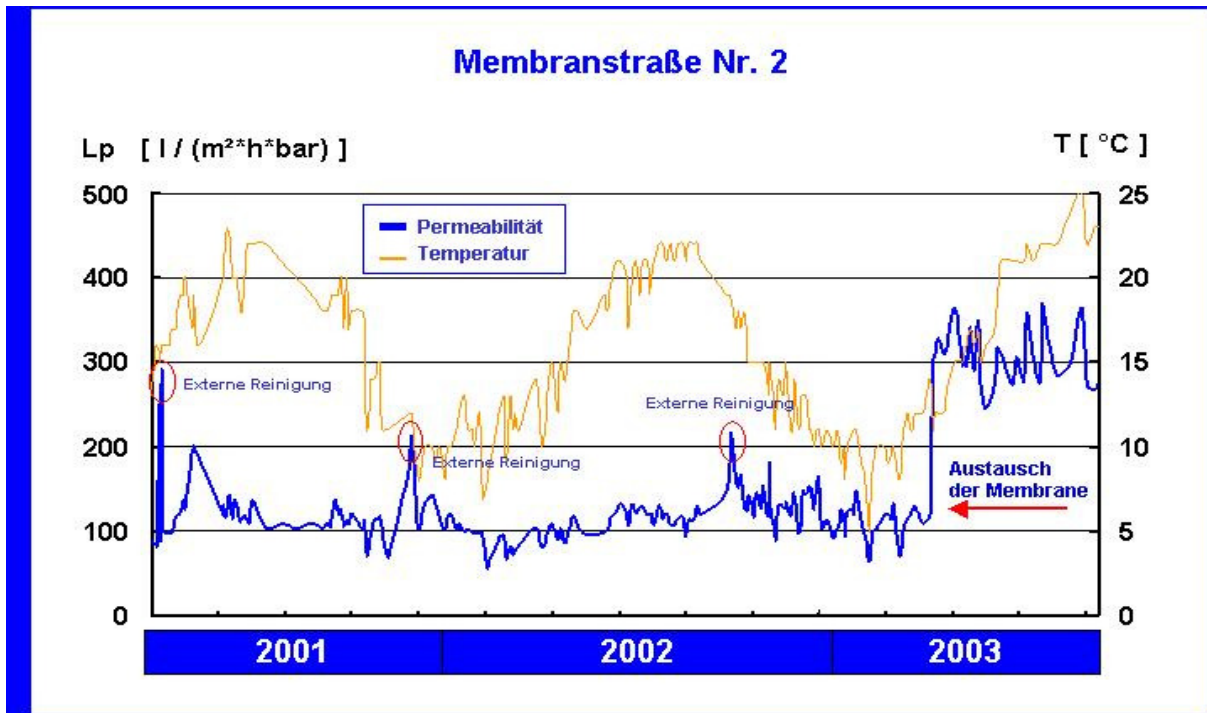


Abb. 2-3: Verlauf der Permeabilität und der Abwassertemperatur der Membranen während der Betriebszeit von 2001 bis 2003

2.3 Permeabilitätsbestimmung der einzelnen Modulkassetten

2.3.1 Mobile Messeinrichtung (Versuchsaufbau und –durchführung)

Die Abbildung (s. Abb. 2-4) zeigt das Schema der mobilen Messeinrichtung, die zur Leistungsbestimmung der Modulkassetten auf der KA Rödingen installiert wurde. Über die Ventilstellungen ist es mit Hilfe des Versuchsaufbaus möglich, einzelne Module zu beproben und mit der jeweils angeschlossenen Modulkassette zu filtrieren, diese rückzuspülen und die in dem Permeat mitgerissene Luftmenge mittels eines Windkessels abzutrennen.

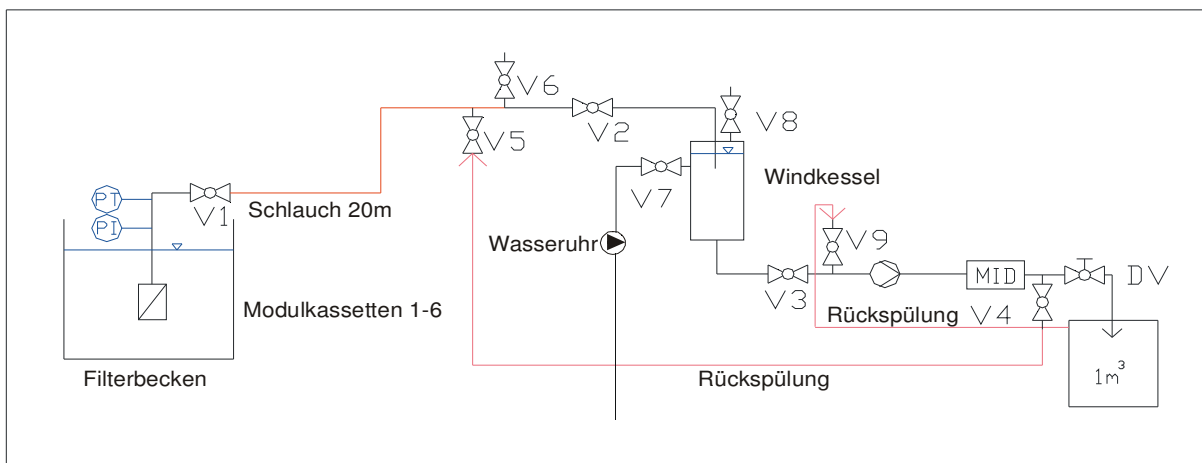


Abb. 2-4: Schema der Messeinrichtung

Zur Bestimmung der Permeationsleistung wurden für die einzelnen Kassetten die in Tabelle 2-2 erläuterten Parameter Druck, Volumenstrom, Temperatur und Luftvolumen erfasst.

Parameter	Messstelle	Messwerterfassung/ Intervall	Ziel
Druck	Druckaufnehmer in Permeatleitung, unmittelbar oberhalb der angeschlossenen Modulkassette (links von V1, vgl. Abb. 2.3)	Datenlogger/ 4 s (zur Kontrolle handschriftlich nach ca. 8 min)	Bestimmung des Saug- und Ruhedrucks
Volumenstrom	IDM in Permeatleitung, Anordnung hinter Windkessel (zwischen V3 und V4, vgl. Abb. 2.3)	Datenlogger/ 4 s (zur Kontrolle handschriftlich nach ca. 8 min)	Bestimmung des Permeatvolumenstroms (beim Filtrieren und Rückspülen)
Temperatur	Thermometer in Permeatleitung (links von DV, vgl. Abb. 2.3)	handschriftlich bei jeder Messung	Bestimmung der Permeattemperatur
Luftvolumen	Wasseruhr an Windkessel zur Wiederauffüllung des durch Luft verdrängten Volumens (bei V7, vgl. Abb. 2.3)	handschriftlich nach jeder Entlüftung	Bestimmung der während des Filtrationszyklen permeatseitig gezogenen Luftmenge

Tab.; 2—1: ; Aufgenommene Parameter und Messstellen

Im Vordergrund der Untersuchung stand zunächst die Aufnahme des Ist-Zustandes der Membranleistung sowie der Abgleich der Messdaten aus der anlagenseitig vorhandenen Messtechnik und denen der mobilen Messeinrichtung des ISA.

Durch weitere Untersuchungen sollten bestimmte Fragestellungen geklärt werden, zu denen gezielte Beprobungen einzelner Modulkassetten durchgeführt werden mussten. Zu nennen sind hierbei modulspezifische Untersuchungen, wie z.B. Einflüsse des Einbauortes innerhalb der Filtrationskammer auf die Permeabilität, die Effektivität von extern (in der „Modul-Waschmaschine“) durchgeführten Reinigungen oder die Mengen der mit dem Permeat mitgerissenen Luft. Auch gezielte Einflüsse der unterschiedlichen Modulgeometrien konnten untersucht werden. Signifikantester Unterschied hierbei lag zwischen den Modulen des ursprünglich eingesetzten Typs ZW 500 A und des anschließend eingesetzten Moduls des Typs ZW 500 C. Während das Permeat des Typs A an zwei Stellen (an Kopf- und Fußteil) der gesamten Modulkassetten abgezogen wurde, ist bei der Folgegeneration des Typs C nur ein Abzug des Permeats an der Kopfseite vorgesehen. Hierfür wurde eine Unterteilung der Anschlüsse auf eine linke und rechte Hälfte der dichter gepackten Modulkassetten eingeführt.

2.3.2 Ergebnisse der Untersuchungen

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der aufgenommenen Daten wurden an den Untersuchungstagen jeweils Wiederholungsmessungen bei annähernd gleichen Versuchseinstellungen durchgeführt, um Abweichungen aufgrund des Messzeitpunkts bzw. möglicher Ungenauigkeiten der Messeinrichtung bewerten zu können.

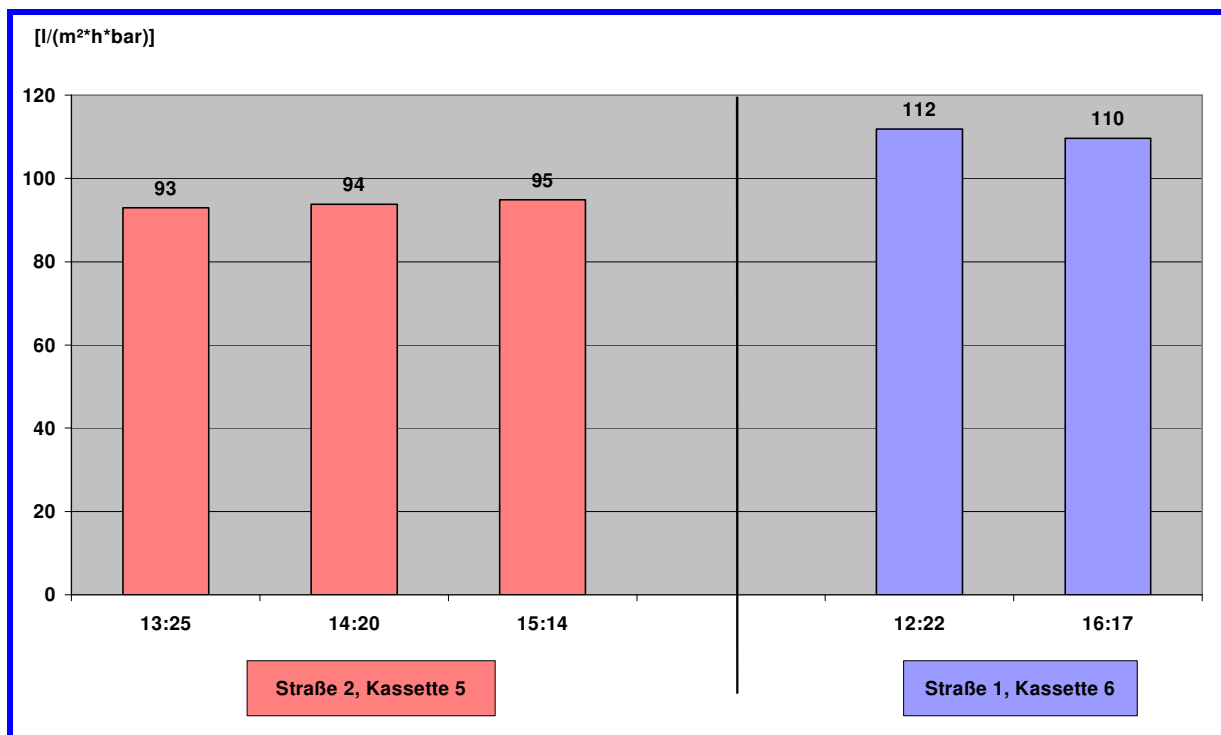


Abb. 2-5: Ermittelte Permeabilitäten zu unterschiedlichen Messzeitpunkten

Die Abbildung (s. Abb. 2-5) verdeutlicht, dass die Abweichungen der einzelnen Messungen zueinander (Anordnung der Kassetten s. Kap. „Integrität“) mit ca. 1 % zum jeweiligen Mittelwert sehr gering ausfallen, so dass von einer hohen Reproduzierbarkeit sämtlicher Messergebnisse ausgegangen wird.

Die Genauigkeit der zu Grunde liegenden Druckmessungen wurde durch den stichprobenartigen Abgleich der Manometeranzeigen mit den elektrisch aufgenommenen und aufgezeichneten Druckwerten nachgewiesen. Die Funktionsfähigkeit des Windkessels wurde bestätigt, so dass Messfehler aufgrund mitgerissener Luft des nachfolgend angeordneten MID weitgehend ausgeschlossen werden können.

Im Anschluss an die Untersuchung der einzelnen Modulkassetten wurde jeweils eine Vergleichsmessung mit der gesamten Filtrationsstraße bei gleichem Fluss (ca. 22 l/(m²*h)) durchgeführt, um beide Resultate miteinander vergleichen zu können.

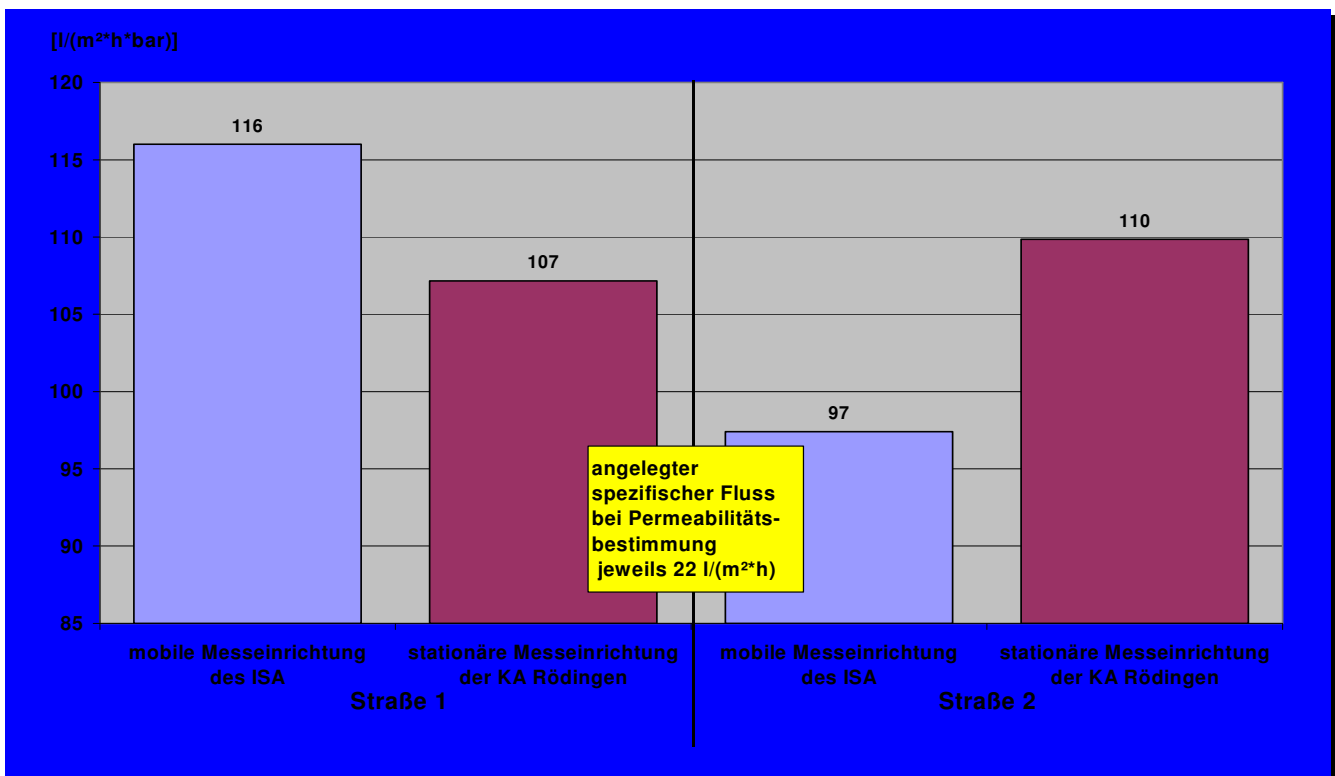


Abb. 2-6: Permeabilitäten aus Mittelwertbestimmung der Einzelmessungen sowie anhand der Datenerfassung der Kläranlage Rödingen

Die Abbildung (s. Abb. 2-6) zeigt die Gegenüberstellung der Permeabilitäten aus den Einzeluntersuchungen (als straßenbezogene Mittelwerte der einzelnen Kassetten) sowie aus der Bestimmung über die Messeinrichtungen der Kläranlage. Eine einheitliche Tendenz kann hiervon nicht abgeleitet werden, so dass mit Fehlern von +/- 10 % gerechnet werden muss. Als Ursachen für die Abweichungen zur „Handmessung“ sind vor allem Ungenauigkeiten, die aus der Permeatvolumenstromregelung resultieren und vermutlich auf die störenden Luftmengen im Permeat zurückzuführen sind, zu nennen.

Erhebliche Fehlbestimmungen, wie diese z.B. aufgrund der Fehlmessung des Ruhedrucks durch einen Restunterdruck in der Permeatleitung, können ausgeschlossen werden.

Für die im Folgenden dargestellten Ergebnisse wurde für die Einzelmessungen jeweils ein spezifischer Fluss von ca. 22 l/(m²*h*bar) vorgegeben. Die Größenordnung entspricht einer betriebs-typischen hydraulischen Belastung der Membranmodule.

Straße 1 (ZW 500 C)

Die Permeabilitäten der einzelnen Kassettenhälften liegen im Bereich von 107 bis 129 l/(m²*h*bar). Die rechten Hälften der einzelnen Modulkassetten weisen jeweils leicht höhere Permeabilitäten als deren linke Hälften auf (s. Abb. 2-7). Gründe hierfür können in einer verringerten Modulbelüftung oder einer verstärkten Membranverblockung der linken Hälften, z.B. auf Grund der Beckenbeschickung auf der linken Hälfte der Filtrationsstraße, liegen. Eine Gegenüberstellung der mittleren Permeabilitäten der 6 Modulkassetten zeigt keine signifikanten Unterschiede.

Die Größenordnung der Permeabilitätsunterschiede ist z.B. hinsichtlich der Planung von gezielten bzw. vermehrten Reinigungsmaßnahmen vernachlässigbar.

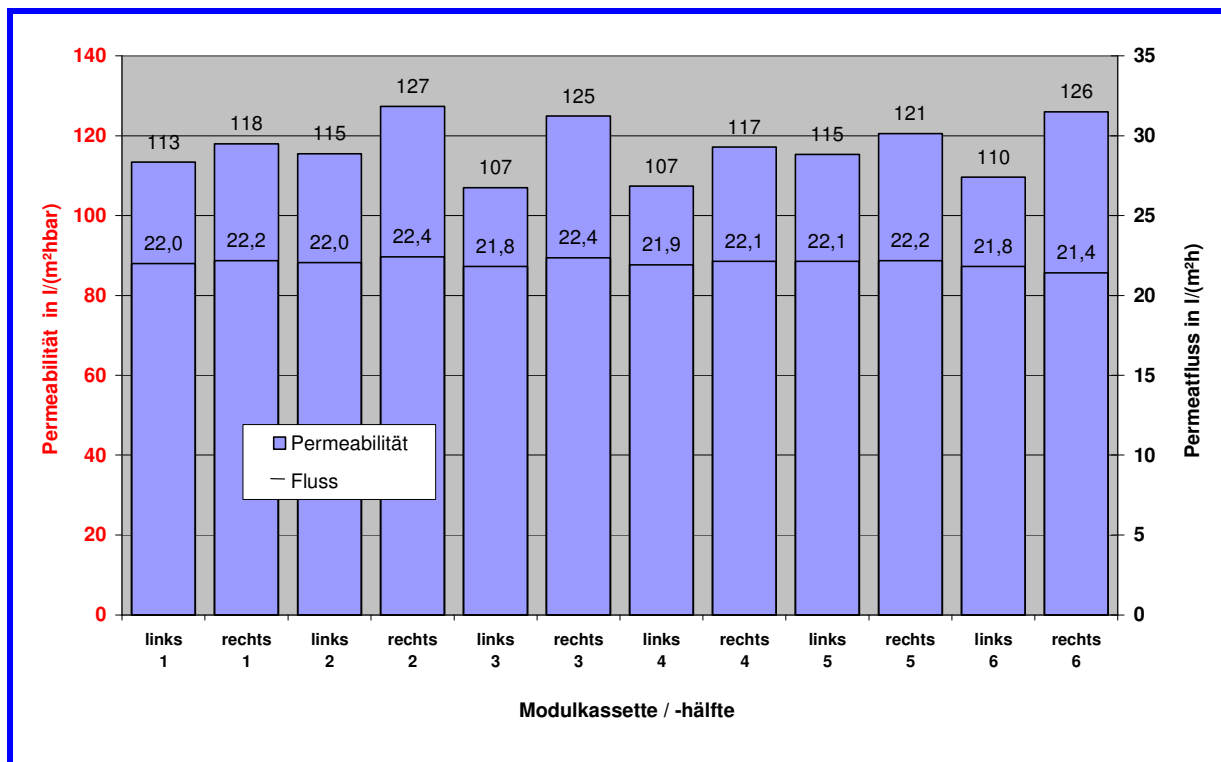


Abb. 2-7: Fluss und Permeabilität der einzelnen Modulkassetten/-hälften der Straße 1 (ZW500C)

Straße 2 (ZW 500 A)

Die Permeabilitäten der einzelnen Kassetten liegen im Bereich von 87 bis 129 l/(m²*h*bar). Die Permeabilität der tags zuvor chemisch gereinigten Modulkassette 6 liegt dabei mit 129 l/(m²*h*bar) deutlich über der Leistung der übrigen Kassetten mit 87 bis 96 l/(m²*h*bar) (s. Abb. 2-8)

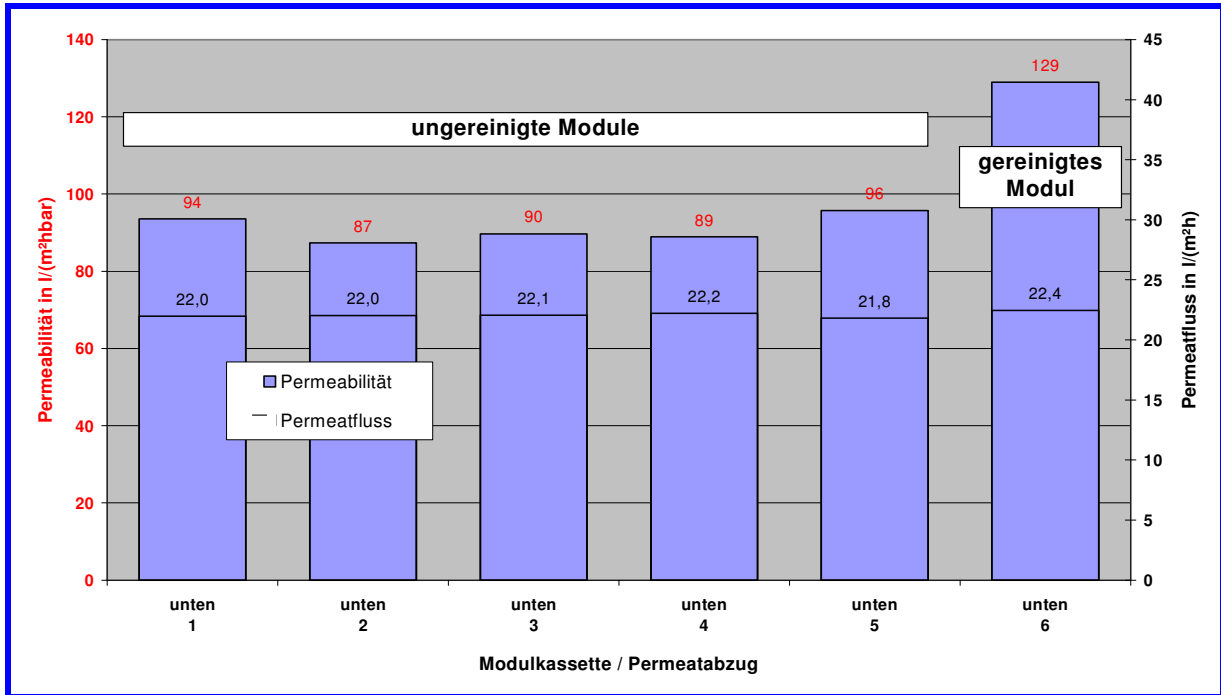


Abb. 2-8: Fluss und Permeabilität der einzelnen Modulkassetten der Straße 2 (ZW 500A)

Aus dem Vergleich der Permeabilitäten bei Abzug des Permeats nur aus der oberen bzw. nur aus der unteren Anschlussleitung, ergaben sich bei den stichprobenhaft durchgeführten Messungen hinsichtlich der Permeabilität keine signifikanten Unterschiede (s. Abb. 2-9).

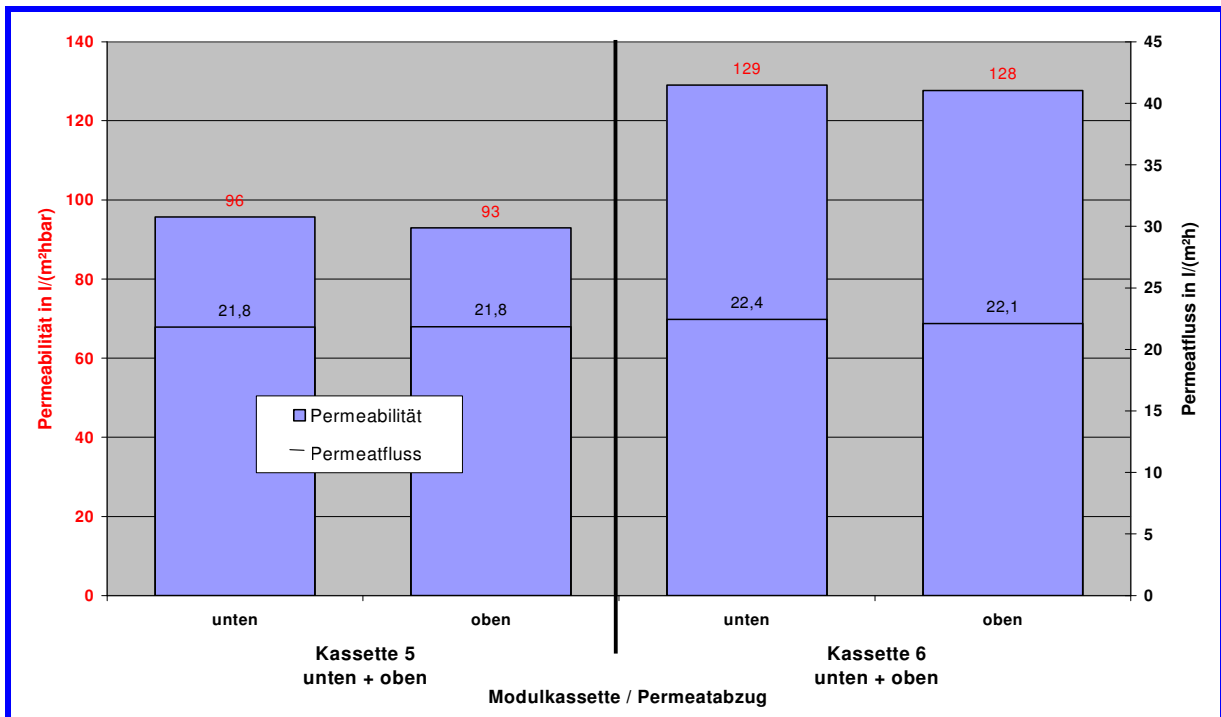


Abb. 2-9: ; Fluss und Permeabilität bei Permeatabzug oben und unten

2.3.3 Nachweis des Reinigungseffektes

Um den Reinigungseffekt durch eine extern durchgeführte Reinigung zu belegen und zu bestimmen, wurde eine Kassette kurz vor der Reinigung und nach dem Wiedereinbau in die Filtrationsstraße beprobt (s. Abb. 2-10). Hierbei konnte ein deutlicher Reinigungseffekt nachgewiesen werden. Auch die Unterschiede in der Permeabilität bezogen auf den Permeatabzug fallen hierbei deutlicher aus, so dass hier von einer ungleichen Regenerierung der Module ausgegangen werden muss. Da die Beprobung nicht unmittelbar bei Wiederinbetriebnahme nach dem Wiedereinbau durchgeführt wurde, kann der unmittelbare Reinigungseffekt durchaus höher gelegen haben.

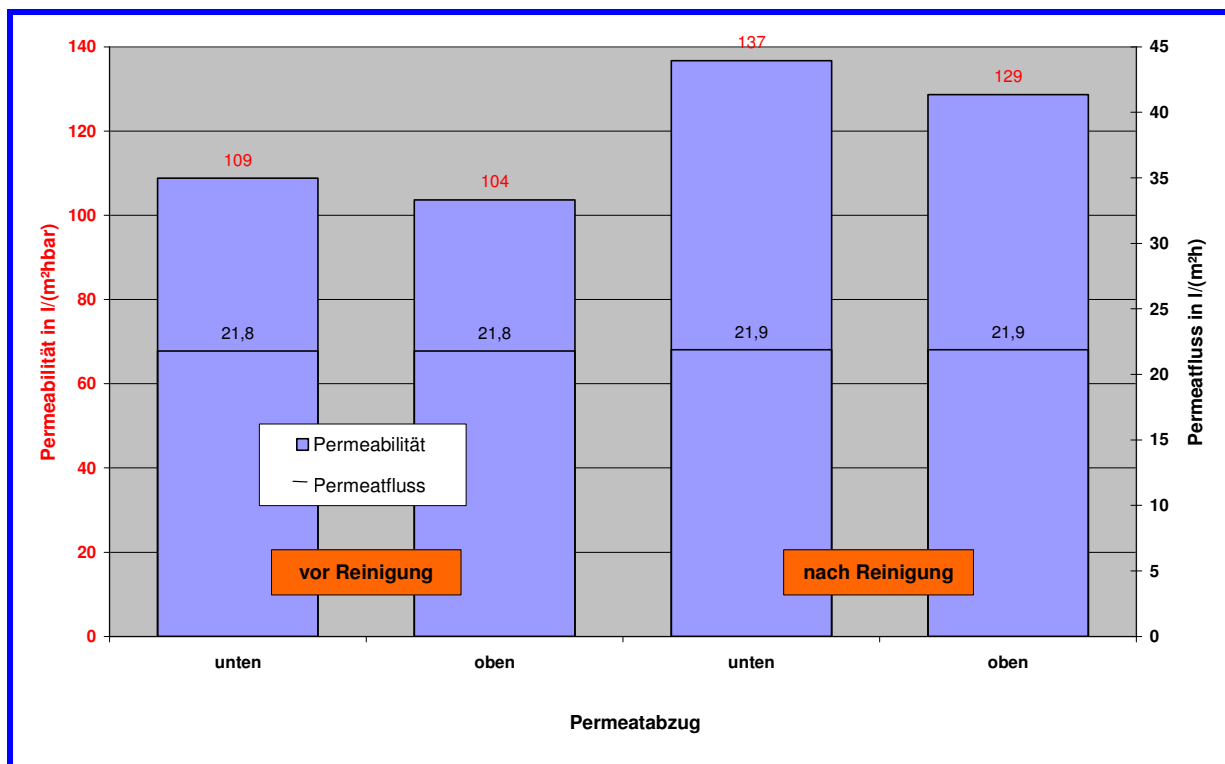


Abb. 2-10: Effekt der chemischen Reinigung der Kassette 5, Straße 2 (ZW500A)

2.3.4 Auswertung der anfallenden Gasmengen auf der Permeatseite

Ziel dieser Untersuchung war es, mit Hilfe des Versuchsaufbaus die während der Filtration anfallenden Luftmengen, die sich im Windkessel zur Luftabtrennung sammeln oder im Permeatleitungssystem verbleiben, zu erfassen. Über entsprechende Entlüftungsventile sowie einen Wasseranschluss mit Wasseruhr zur Entlüftung des Leitungssystems wurde hierzu nach jedem Filtrationsintervall das entsprechende Luftvolumen über eine Differenzmessung bestimmt (s. Abb. 2-11).

Dieses setzt sich zusammen aus:

- der durch Membran mitgerissenen (bei Membrandefekt) bzw. auf der Permeatseite ausgasenden Luft infolge des geringeren statischen Drucks

- dem unvermeidbaren Fehlvolumen bei Anschluss einer Modulkassette (ca. 2 bis 4 l Leitungstotvolumen)
- sowie einem Fehlvolumen, das aus Luftmengen resultiert, die aus Undichtigkeiten im Permeatleitungssystem des Versuchsaufbaus resultieren.

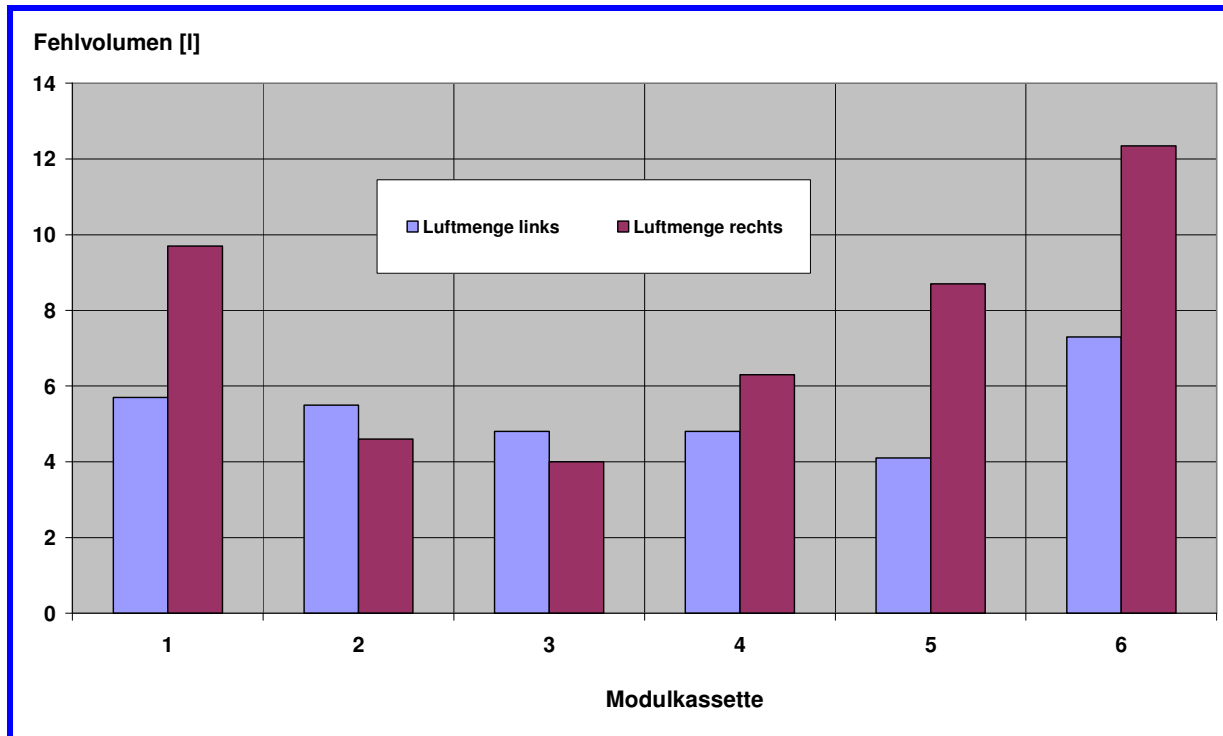


Abb. 2-11: Luftvolumina im Permeatleitungssystem nach ca. 8 min Filtration bei einem angelegten Fluss von 22 l/(m²*h) (ZW 500C)

Auf Grund der Undichtigkeiten im Permeatleitungssystem des Versuchsaufbaus, können nur vergleichende Aussagen zwischen den einzelnen Modulkassetten/- hälften getroffen werden da die technischen Randbedingungen identisch waren. Auffällig sind die deutlich höheren Luftmengen für die rechte Seite der 6. Modulkassette. Dieses Ergebnis wurde durch eine Kontrollmessung bestätigt. Auch zeigte die visuelle Überprüfung der Permeatleitung während des Filtrationsbetriebes einen gegenüber den übrigen Kassetten deutlich sichtbaren Blasenanstieg unmittelbar aus der Kassette. Da die Permeabilität dieser Kassette gegenüber den übrigen eher im oberen Bereich liegt, scheiden höhere Saugdrücke und damit ein verstärkter Ausgasungseffekt infolge eines geringeren statischen Drucks auf der Permeatseite als Ursache aus.

2.3.5 Permeabilität als Funktion des spezifischen Fluss

Stichprobenhaft wurden an einer Modulkassette verschiedene Flüsse eingestellt, um deren Einfluss auf die Permeabilität zu bestimmen. Für den betrachteten Bereich (11 bis 33 l/(m²*h)) ergibt sich für das gewählte Modul (Kassette 5, Straße 2) eine lineare Abnahme der Permeabilität von ca. 0,5 %/ (l/(m²*h)), also eine Abnahme von 10 % bei einer Erhöhung des Flusses von 10 auf 30 l/(m²*h) (s. Abb. 2-12).

Ob dieser Effekt auf eine vermehrte Deckschichtbildung bzw. -kompaktierung zurückzuführen ist, bleibt offen.

In jedem Falle ist für einen direkten Vergleich gemessener Permeabilitäten grundsätzlich auf möglichst gleiche Randbedingungen bei deren Bestimmung zu achten.

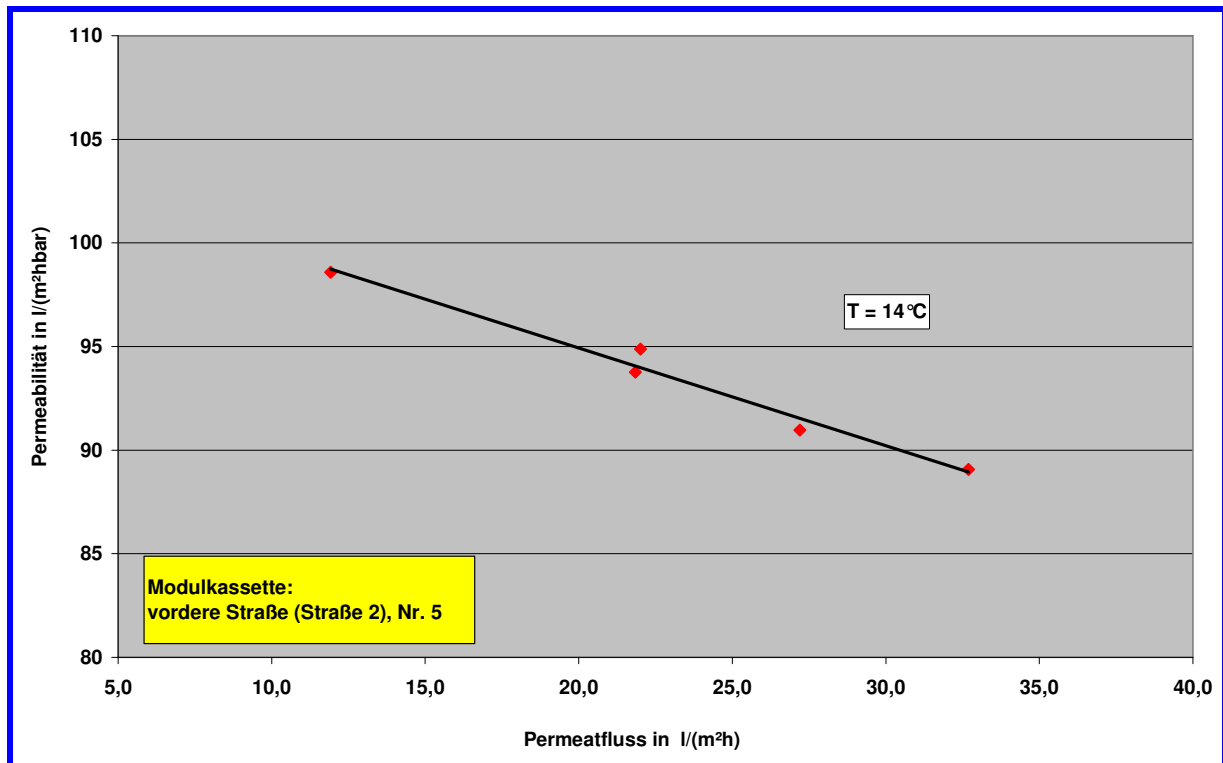


Abb. 2-12: Verlauf der Permeabilität bei Erhöhung des spezifischen Flusses

2.3.6 Auswertung der Untersuchungen

Die mobile Messeinrichtung ist geeignet, die Leistung einzelner Modulkassetten zu bestimmen. Die Wiederholung von Messungen bei gleichen Einstellungen zeigte sehr gute Übereinstimmungen und somit eine hohe Reproduzierbarkeit.

Die Vielzahl von Fehlerquellen bei der Permeabilitätsbestimmung unterstreicht die notwendige Aufmerksamkeit und Genauigkeit, die zu einer Bestimmung belastbarer Daten erforderlich ist.

Die Untersuchung der einzelnen Modulkassetten zeigt, dass deren Leistung innerhalb einer Straße vor allem von Ausgleichseffekten bestimmt wird. Unterschiede in der Permeabilität in Abhängigkeit von z.B. Einbauort und Permeatabzug fallen daher nur sehr gering aus. Im Zuge der Ausgleichseffekte ist davon auszugehen, dass leistungsfähigere Module bzw. Modulbereiche die Leistungsdefizite der verblockteren Stellen übernehmen, bis diese ebenfalls auf dem gleichen Leistungsniveau liegen. Straßeninterne Permeabilitätsunterschiede können immer nur im direkten Anschluss an modulspezifisch leistungswirksame Änderungen, wie z.B. die externe chemische Reinigung eines einzelnen Moduls, festgestellt werden.

Für den Betrieb der Membranstufe heißt dieses, dass die Leistung bzw. der Leistungsabfall einer Membranstraße vor allem von den Modulen mit der geringsten Leistung vorgegeben wird, da deren geringere Durchlässigkeit eine stärkere Beanspruchung der leistungsfähigeren Module bedingen. Dementsprechend ist für eine nachhaltige Leistungssteigerung einer Filtrationsstraße die Regeneration sämtlicher Kassetten in einem Durchlauf sinnvoll bzw. der Erhalt der Filtrationsleistung auf einem höheren Niveau anzustreben.

Eine exakte Bestimmung der „mitgezogenen“ Luftmengen konnte auf Grund von Undichtigkeiten im Permeatleitungssystem der Messeinrichtung nicht durchgeführt werden. Vertiefende Untersuchungen sollten hierbei vor allem mit neuen Modulkassetten durchgeführt werden, um auch über die quantitativ erfassten Luftmengen Rückschlüsse auf den Membranzustand zu ermöglichen. Diese Untersuchungen sollten zukünftig in engem Zusammenhang mit den Ergebnissen der Druckhaltetests gesehen werden.

3 Foulingkomponente und schlammseitige Belege einer Hohlfaserkapillarmembrane

3.1 Untersuchung der Oberfläche der Hohlfaserkapillarmembrane

Die Oberflächen der Hohlfasern wurden auf Anwesenheit eines Belages untersucht. Dieser wurde auf seine Zusammensetzung hin charakterisiert. Eingesetzt wurden mikroskopische Methoden und eine spektroskopische Methode (FTIR, Fourier transformierte Spektroskopie), welche zum Nachweis organischer Komponenten dient. Mit letztgenannter Untersuchung sollte geklärt werden, inwieweit fettähnliche Substanzen auf den Oberflächen oder im Belag nachweisbar sind.

Die Permeatseiten wurden auf mikrobielle Belegung untersucht. Zudem wurde die Gesamtzellzahl und das morphologische Bild des Zulaufwassers zur Membrananlage und des Permeates untersucht.

3.1.1 Untersuchung des Rohabwassers und des Permeates

Mittels Epifluoreszenzmikroskopie wurden im Zulauf kleinere Aggregate mit fadenförmigen Bakterien und vor allem viele stäbchenförmige Bakterien ermittelt. Letztere sind typisch für Umweltproben mit ausreichendem Nährstoffgehalt. Die Gesamtzellzahl betrug im Zulauf zur Membrananlage ca. 4×10^8 Bakterien/mL und im Ablauf $1,8 \times 10^5$ Bakterien/mL. Im Ablauf waren nur stäbchenförmige Bakterien vorhanden.

3.1.2 Untersuchung der Beläge auf der Membranoberfläche vor der chemischen Reinigungen

Auf der am 23.9.02 entnommenen Hohlfaser war ein Belag vorhanden. Der Belag bestand aus Bakterien, sehr wenigen Pilzen und keinen Organismen höherer Ordnung. Beim Abklatsch von Hohlfaserteilen auf festes Nährmedium (R2A) verblieben Bakterien auf dem Medium und wuchsen in kurzer Zeit zu Kolonien heran (s. Abb. 3-1).

Dieser Belag wurde mittels Ultraschall von der Hohlfaser (abgelöste Länge ca. 10 cm) abgelöst und zur Quantifizierung der Zellen, die sich dann in der Suspension befanden, mit einem autofluoreszierenden Farbstoff versetzt. Nach Inkubation sind Zellen spezifisch angefärbt und emittieren nach Anregung im Fluoreszenzmikroskop Licht, so dass sie als hellblaue Zellen zu erkennen sind. Dies werden ausgezählt und die Anzahl der Zellen auf die Fläche von einem Quadratzentimeter bezogen. Zudem wurde die Belegung der Fläche in Prozent ermittelt. Die Gesamtzellzahl an Bakterien auf der Schlammseite betrug $4,5 \times 10^6$ Bakterien/cm², was einer Belegung von 10 % bis 20 % der Fläche mit Zellen entspricht. Diese Belegung, die stellenweise auch über 20 % liegen kann, ist in Abbildung (s. Abb. 3-2) im mittleren Teil zu erkennen, wo die Zellen ein dichtes Netz ergeben.

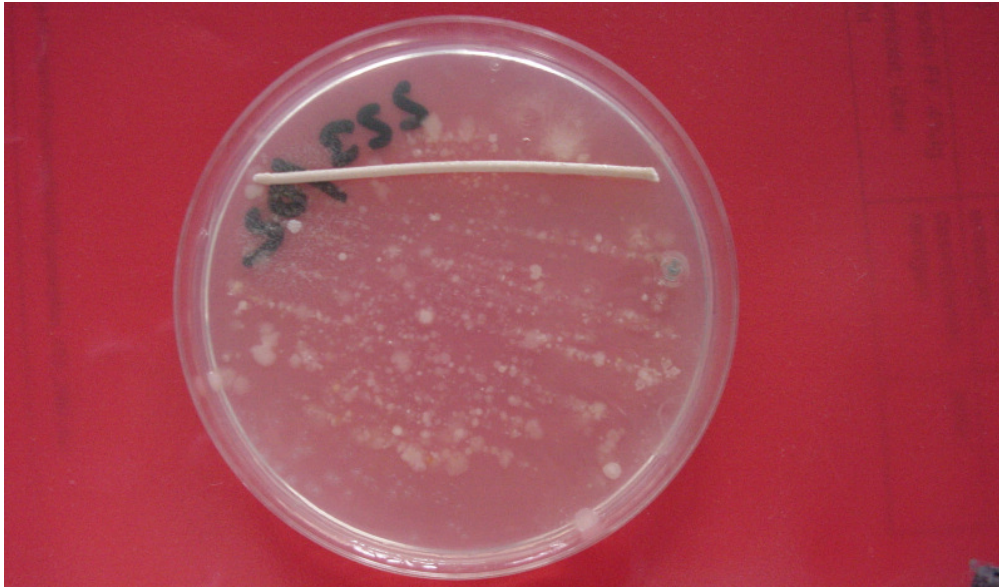


Abb. 3-1: Kolonien nach 2 Tagen Bebrütung (20 °C) nach Abklatsch einer Hohlfaser auf R2 Nähragar

In Abbildung (s. Abb. 3-2) ist die Oberfläche der Hohlfaser in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme abgebildet. Die Membranoberfläche ist unter den fädigen Bakterien als leicht gewellte Fläche erkennbar. Die Bakterien bilden einen verflochtenen Belag. Zwischen den Zellen sind stellenweise, wie in Abbildung (s. Abb. 3-5) deutlich zu sehen, die Schleimsubstanzen zu erkennen, die sich als Gel zwischen den Zellen eines Biofilms befinden.

Wie in Abbildung (s. Abb. 3-3) erkennbar, war ein großer Anteil der Zellen (ca. 90 %) stäbchenförmig und nur ca. 10 % waren fadenförmige Bakterien. Diese sind morphologisch auffallender so dass die stäbchenförmigen Bakterien, die den Hauptteil des Belages ausmachen nicht entsprechend ihrer Dominanz im REM dominant in Erscheinung traten. Die stäbchenförmigen Bakterien sind jedoch in Bezug zur Belegung der dominante Zelltyp. Dass die fadenförmigen Bakterien einen starken Verbund im Belag bilden, lässt sich daran erkennen, dass die Aggregate auch durch die Ultraschallbehandlung nicht aufgelöst wurde und, wie in Abbildung (s. Abb. 3-3) zu erkennen, als Aggregate weiter vorliegen.

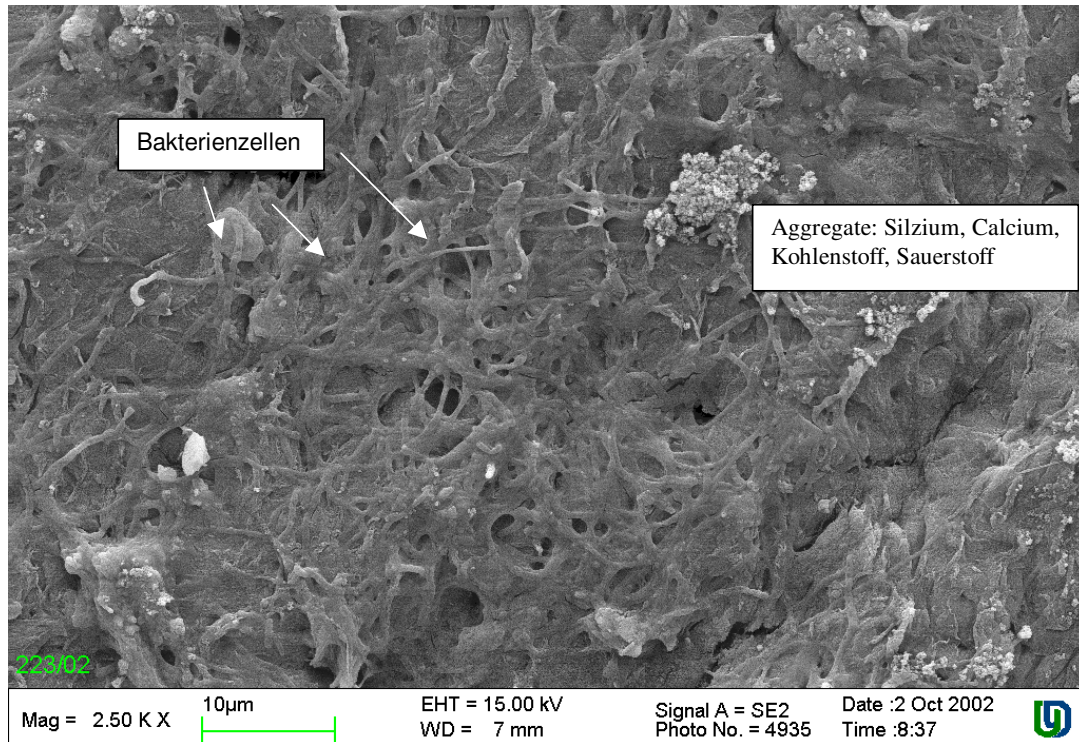


Abb. 3-2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Belages auf der Hohl-faser vor einer Spülung mit vielen fadenförmigen Bakterien

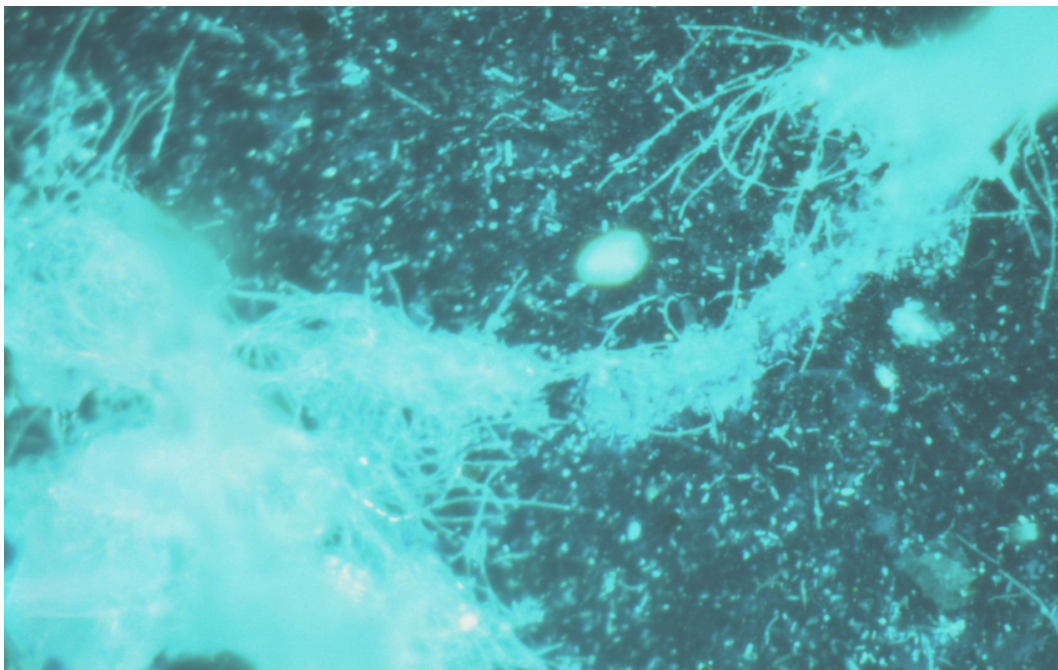


Abb. 3-3: Epifluoreszenzmikroskopisches Bild des abgelösten Belages. Zu erkennen sind die vielen stäbchenförmigen Bakterien und die noch zusammenhängenden großen Aggregate der fadenförmigen Bakterien.

Auffallend waren die 1-10 µm großen „Ablagerungen“ (weiß im REM Bild) an den Bakterien bzw. im Belag, die aus Silizium, Aluminium, Sauerstoff und Eisen bestanden (s. Abb. 3-4) und auch in Abbildung (s. Abb. 3-2) schon dargestellt und erwähnt wurde.

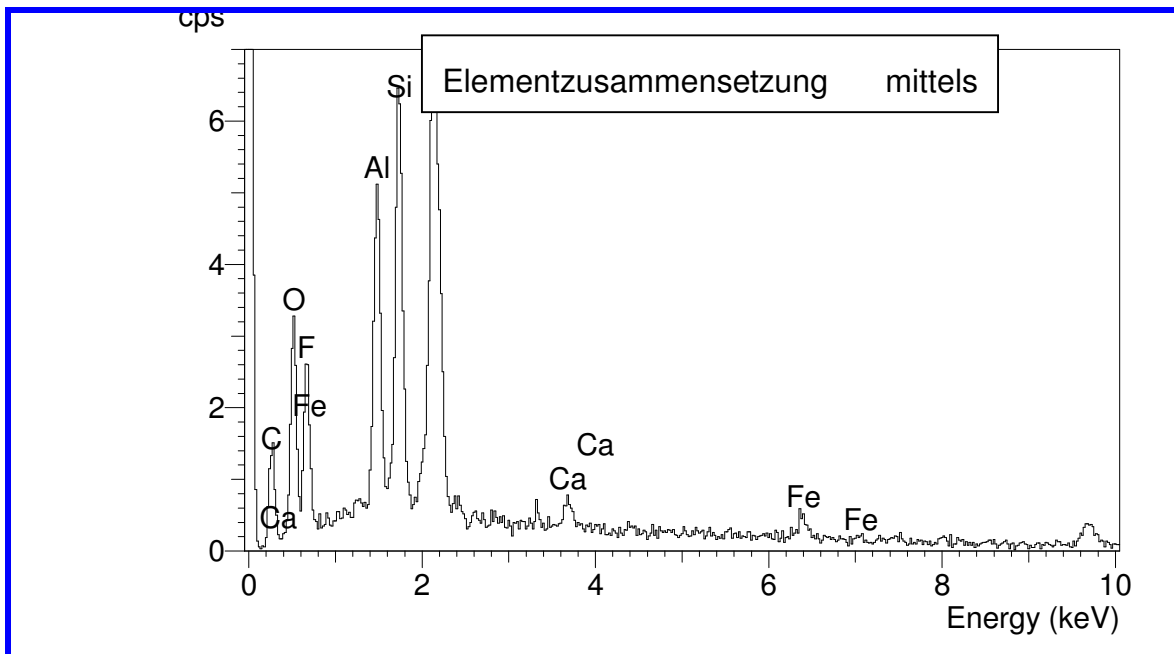
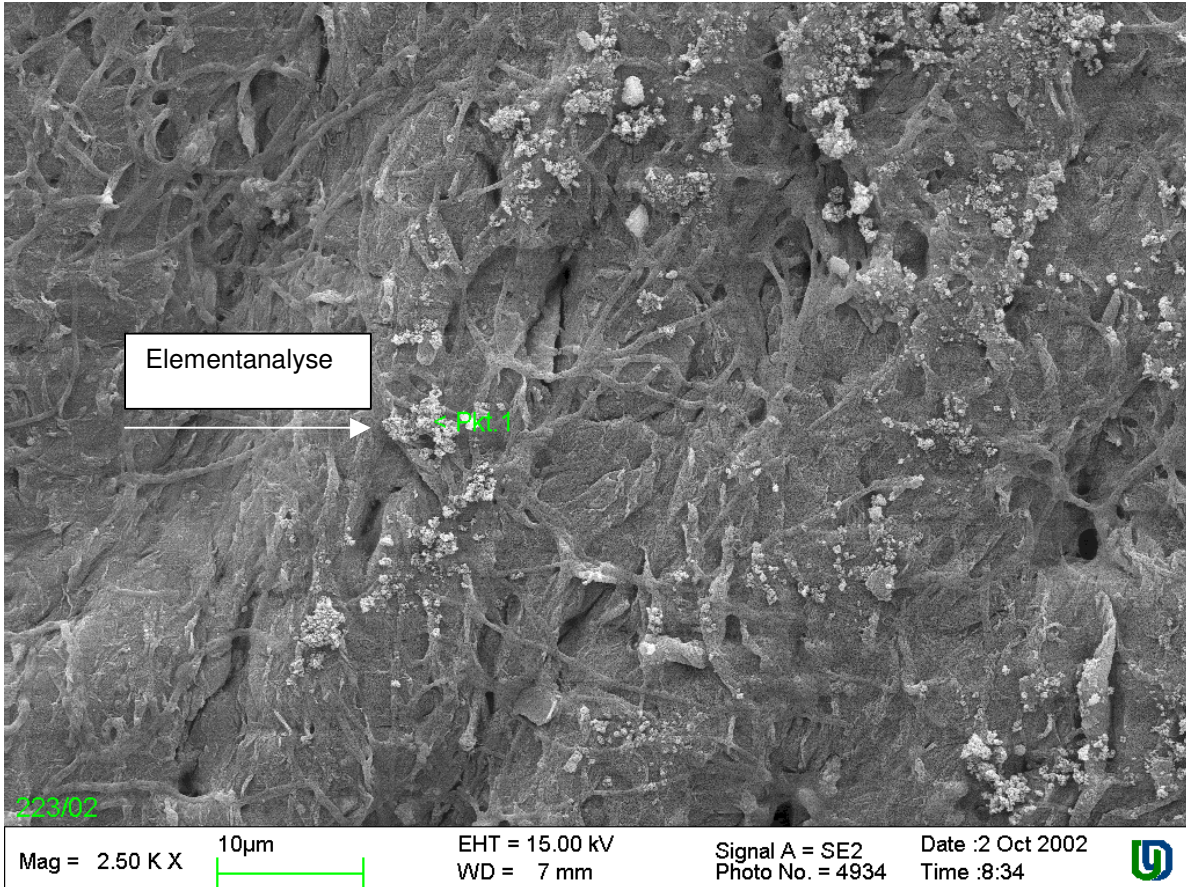


Abb. 3-4: Belag mit kleinen Aggregaten nicht biologischer Natur. Die Elementzusammensetzung am Pkt. 1 der Ablagerung an den fadenförmigen Bakterien ist im unteren Teil der Abbildung dargestellt

Auch in Abbildung (s. Abb. 3-5) sind wie in Abbildung (s. Abb. 3-4) neben den fadenförmigen Bakterien, deren Schleimsubstanzen, die sich wie „Schwimmhäute“ zwischen den fädigen Bakterien befinden, Ablagerungen an den Zellen zu erkennen. Es handelte sich um nichtbiologische Aggregate. Eventuell handelt es sich um hochmolekulare Substanzen, die sich durch den Trocknungsprozess zusammen gelagert haben.

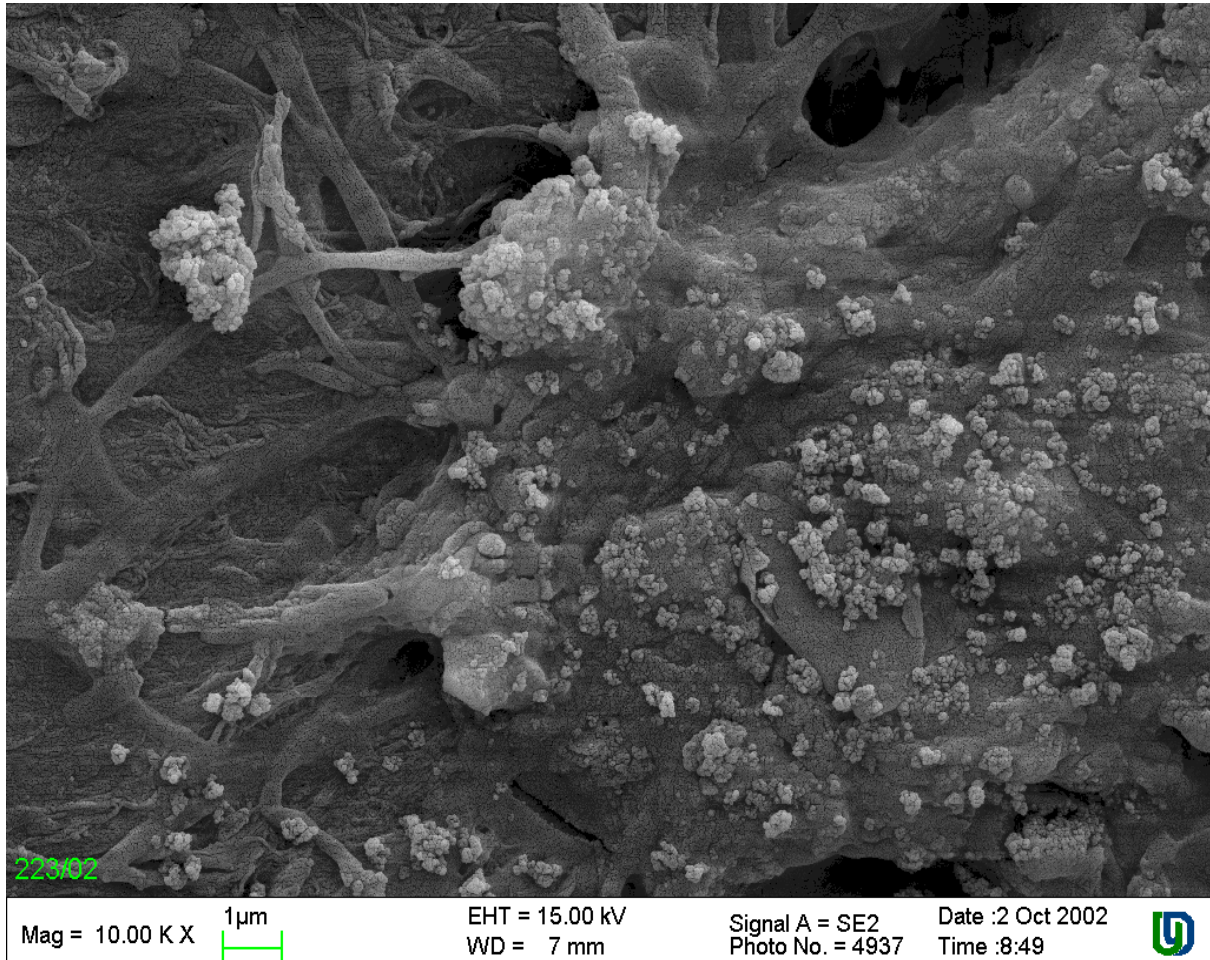


Abb. 3-5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Belages mit erkennbaren bakteriellen Schleimsubstanzen und nicht biologischen Ablagerungen

Die Anwesenheit der Aggregate im Biofilm (siehe REM Bilder) und die Kenntnis der Anwesenheit von Lipiden im Zulaufwasser war Anlass, den Belag direkt auf der Membran spektroskopisch auf die Anwesenheit typischer Lipidbande hin zu untersuchen.

Lipide weisen typischerweise im Bereich 2950 cm^{-1} starke Peaks auf. Das Spektrum des analysierten Belages auf der Hohlfaser (s. Abb. 3-6) weist in diesem Bereich keine Peaks auf. Allerdings sind auch die typischen Bande der Proteine, welche für Biofilm charakteristisch sind, nicht gegeben bzw. sehr gering ausgeprägt, obwohl dieser nachgewiesenermaßen vorhanden ist. Sie wären im Bereich 1650 bzw. 1550 cm^{-1} zu erwarten. Es ist anzunehmen, dass lipidartige Komponenten eventuell vorhanden sind, jedoch nicht in den geringen Konzentrationen mittels FTIR nachweisbar waren.

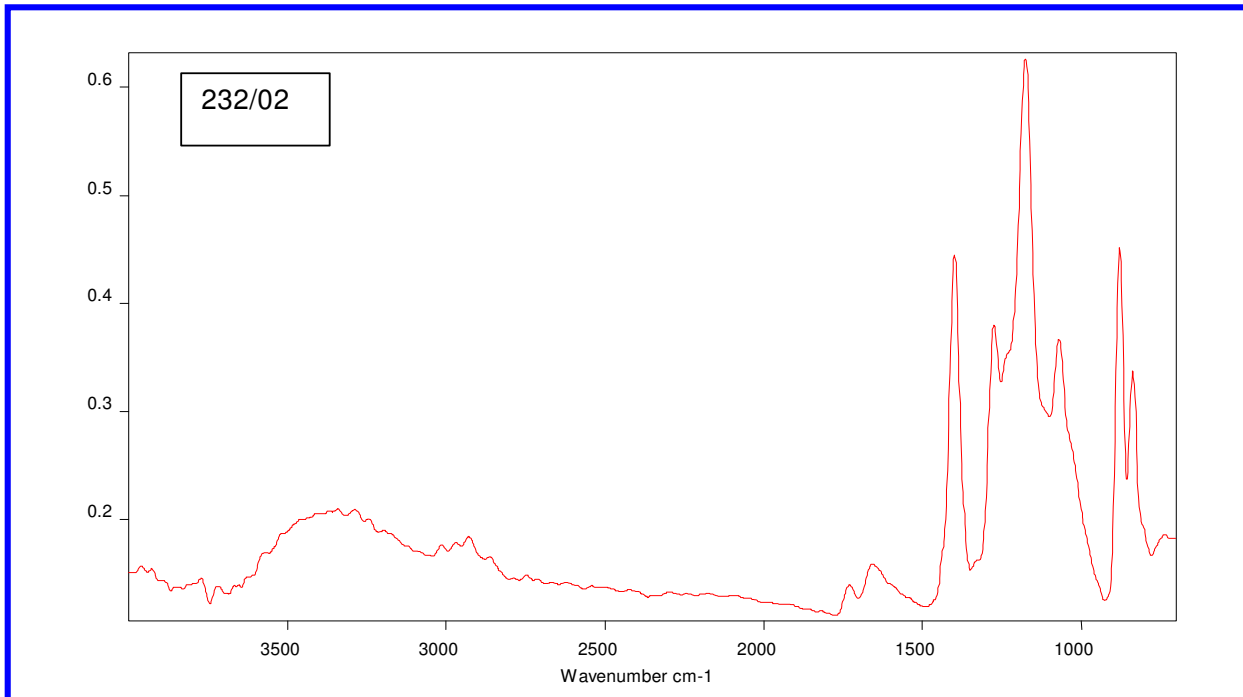
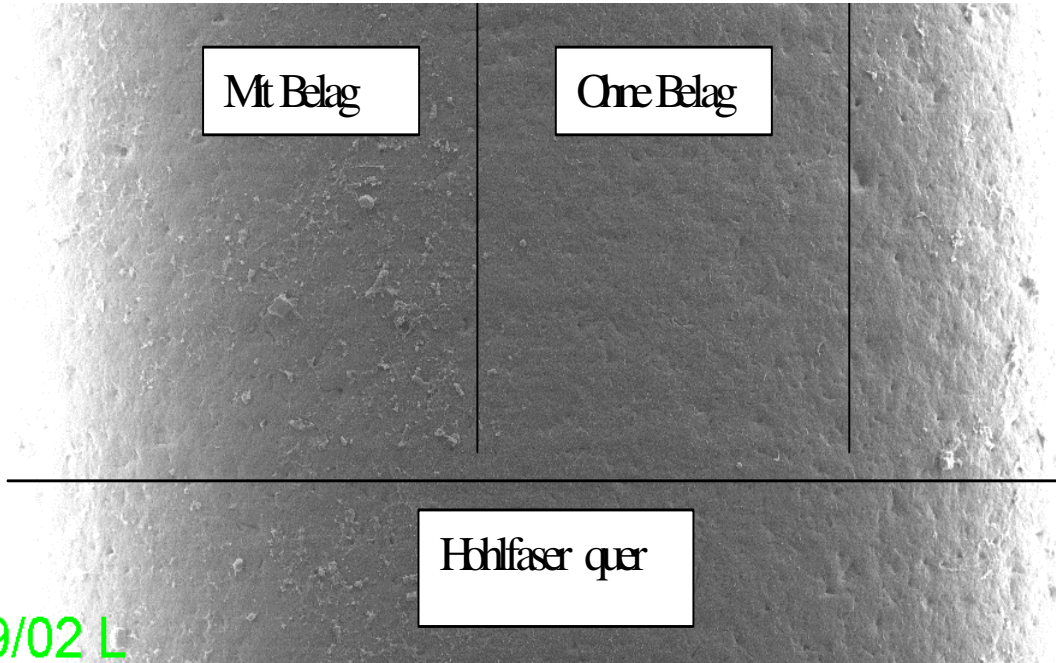


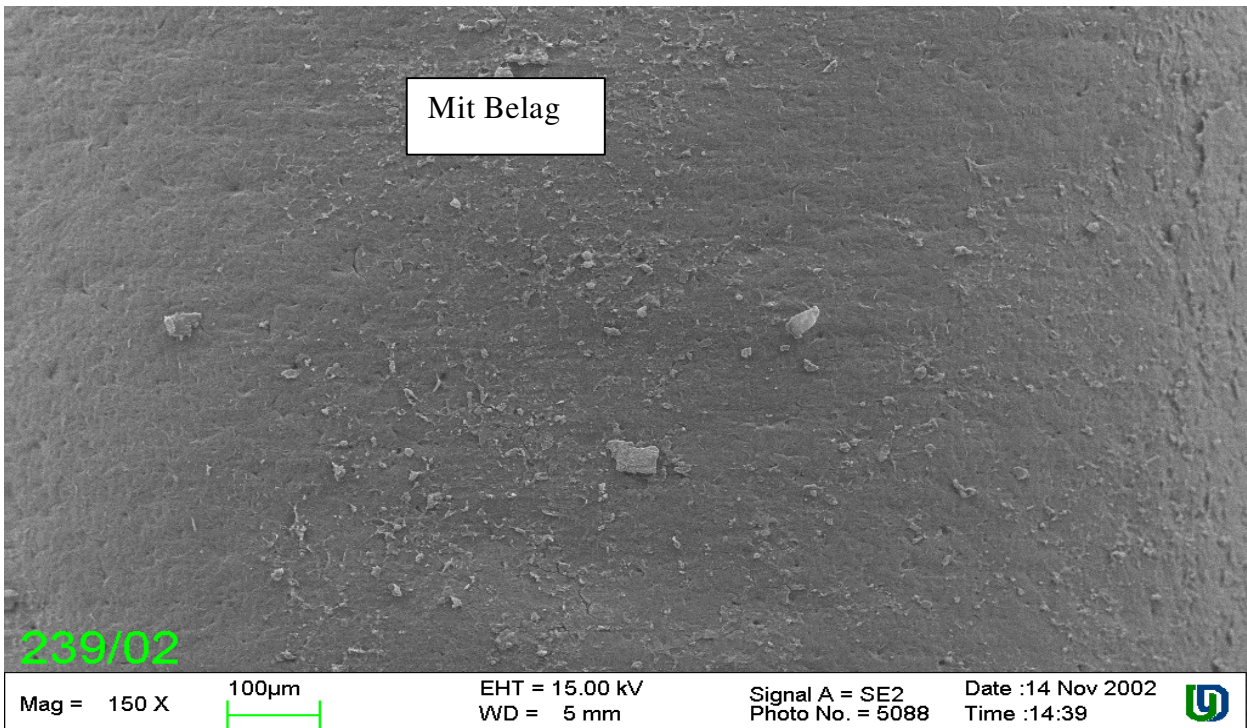
Abb. 3-6: FTIR Spektrum der Hohlfaser mit Belag; der Belag wurde mit der Hohlfaser direkt auf den Zinkselenitkristall (Messeinheit) aufgedrückt. Erkennbar die typischen Banden des Hohlfasermaterials, aber keine Bande einer lipidartige oder biologische Komponente

3.1.3 Untersuchung der Beläge auf der Membranoberfläche nach der chemischen Reinigungen „An Luft“

Die weiteren untersuchten Hohlfasern waren zwei Tage vor der Entnahme gereinigt worden. Es handelt sich um eine Hohlfasern aus der alten Strasse ZW 500A (L) und eine aus der neuen Strasse ZW 500C. Mittels Rasterelektronenmikroskopie war erkennbar, dass beide in Längsrichtung der Hohlfaser teilweise mit und teilweise „ohne“ Belag waren (s. Abb. 3-7).



Mag = 150 X 100µm EHT = 15.00 kV Signal A = SE2 Date :14 Nov 2002
WD = 5 mm Photo No. = 5087 Time :14:38



Mag = 150 X 100µm EHT = 15.00 kV Signal A = SE2 Date :14 Nov 2002
WD = 5 mm Photo No. = 5088 Time :14:39

Abb. 3-7: Membranoberfläche – REM - Aufnahme

Bei höheren Vergrößerungen wird sichtbar, dass auf den Bereichen „ohne“ Belag die Originaloberfläche der Membran deutlich sichtbar wird und nur vereinzelt Bakterien erkennbar sind (s. Abb. 3-8).

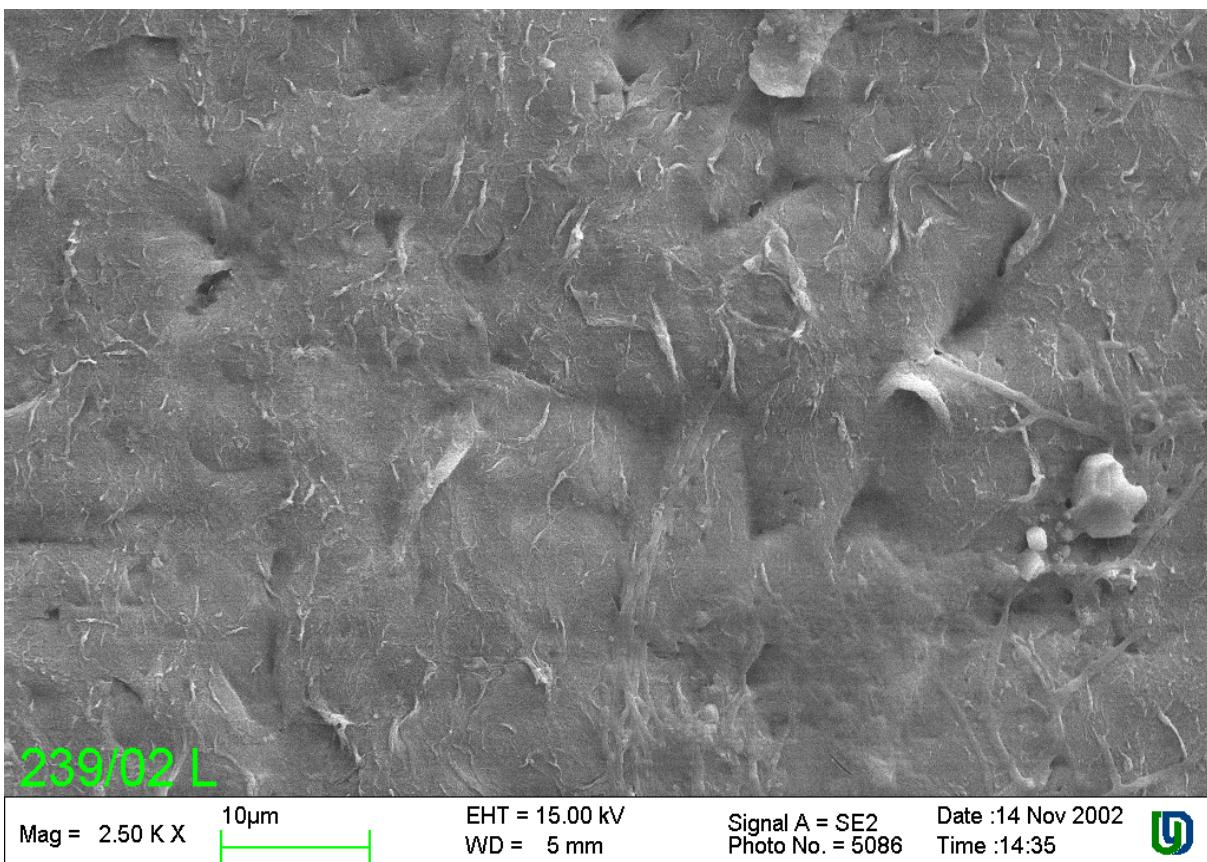
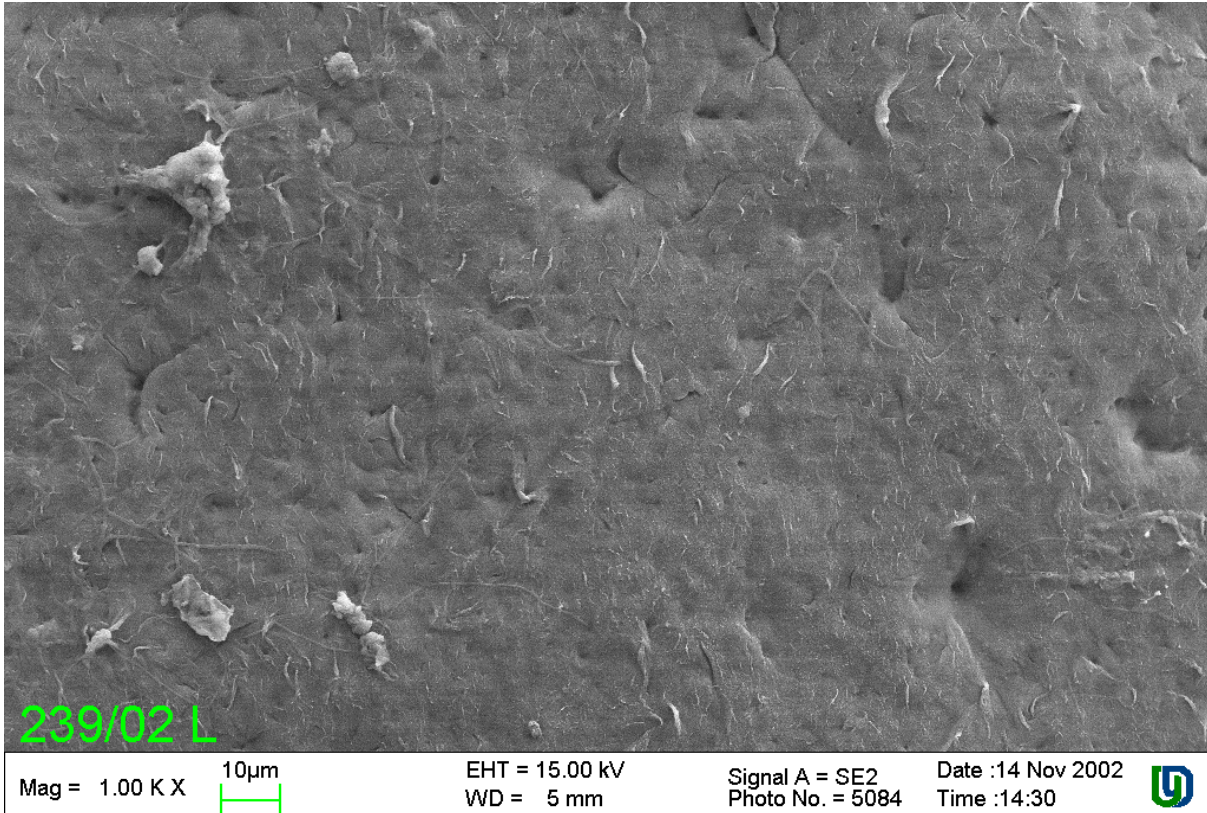
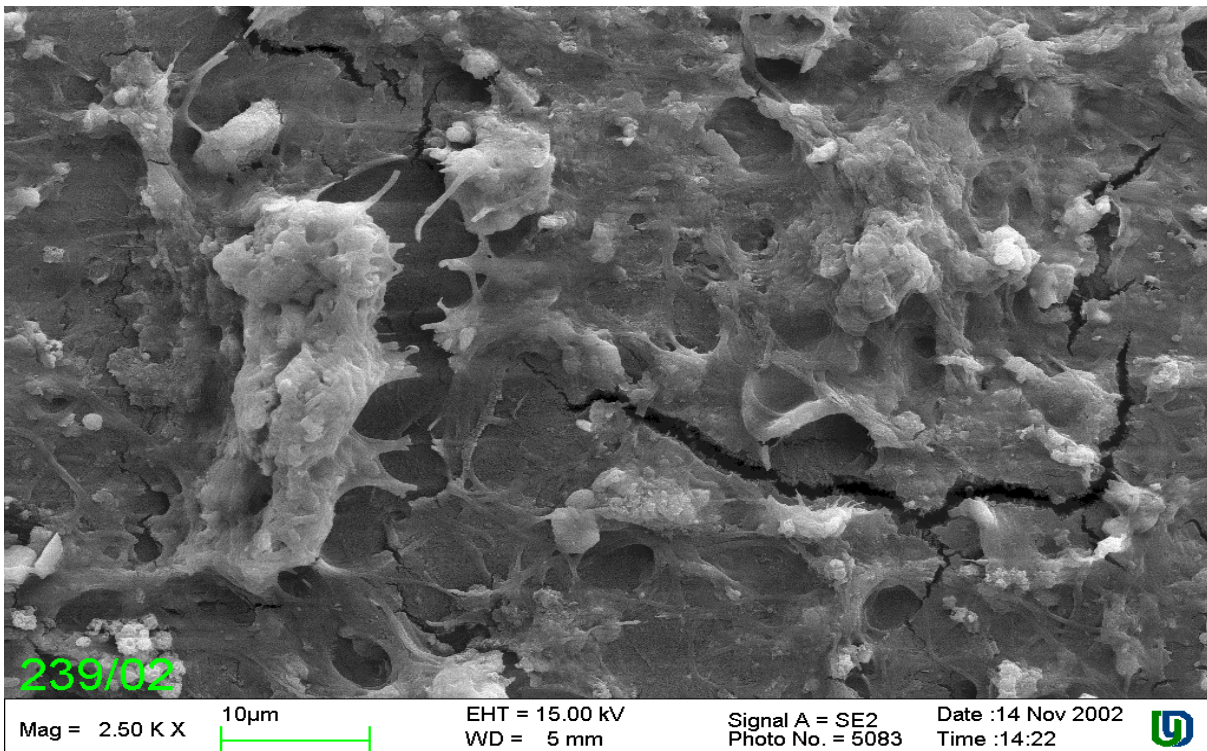
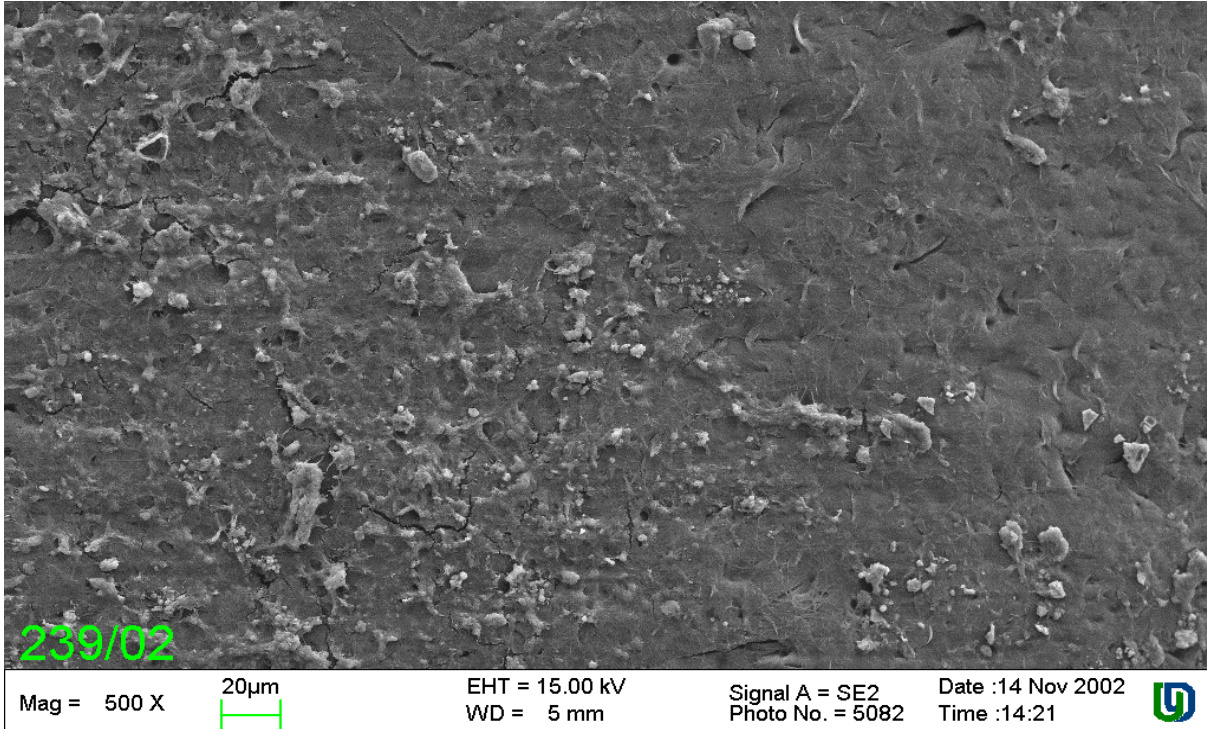


Abb. 3-8: Membranoberfläche mit einzelnen Bakterien

Dahingegen zeigen die Bereiche mit Belag wieder die typischen Bakterien, aber vor allem auch Aggregate, wie sie auch im Belag der zuvor untersuchten Hohlfaser auftraten. In diesen Bereichen erscheint der Belag wie verklebt und sehr dicht. (s. Abb. 3-9)



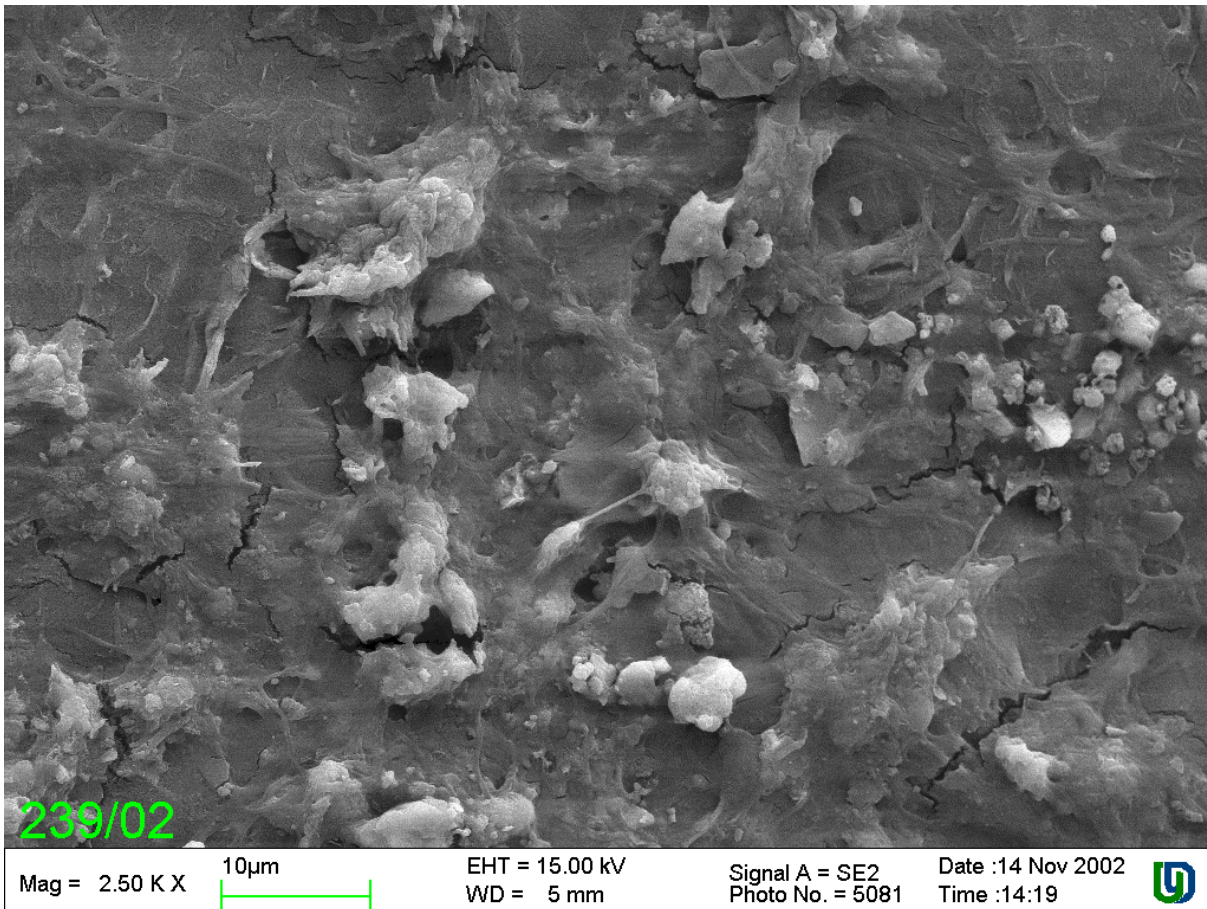


Abb. 3-9: Bereich einer Hohlfaser mit ausgeprägtem Belag

3.1.4 Untersuchung der Permeatseite der Hohlfaserkapillarmembrane

Inwieweit Bakterien, Ablagerungen anderer Art auf der Permeatseite gegeben sind, wurde mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht (s. Abb. 3-10). Es zeigte sich, dass keine Beläge vorhanden waren. Die Verbrückung der Fasern durch das gazeartige Polymer an den Kreuzungen sieht bei beiden Hohlfasern ähnlich aus, ist aber bei einer der beiden Probe geringer vorhanden. Andere Unterschiede waren nicht gegeben.

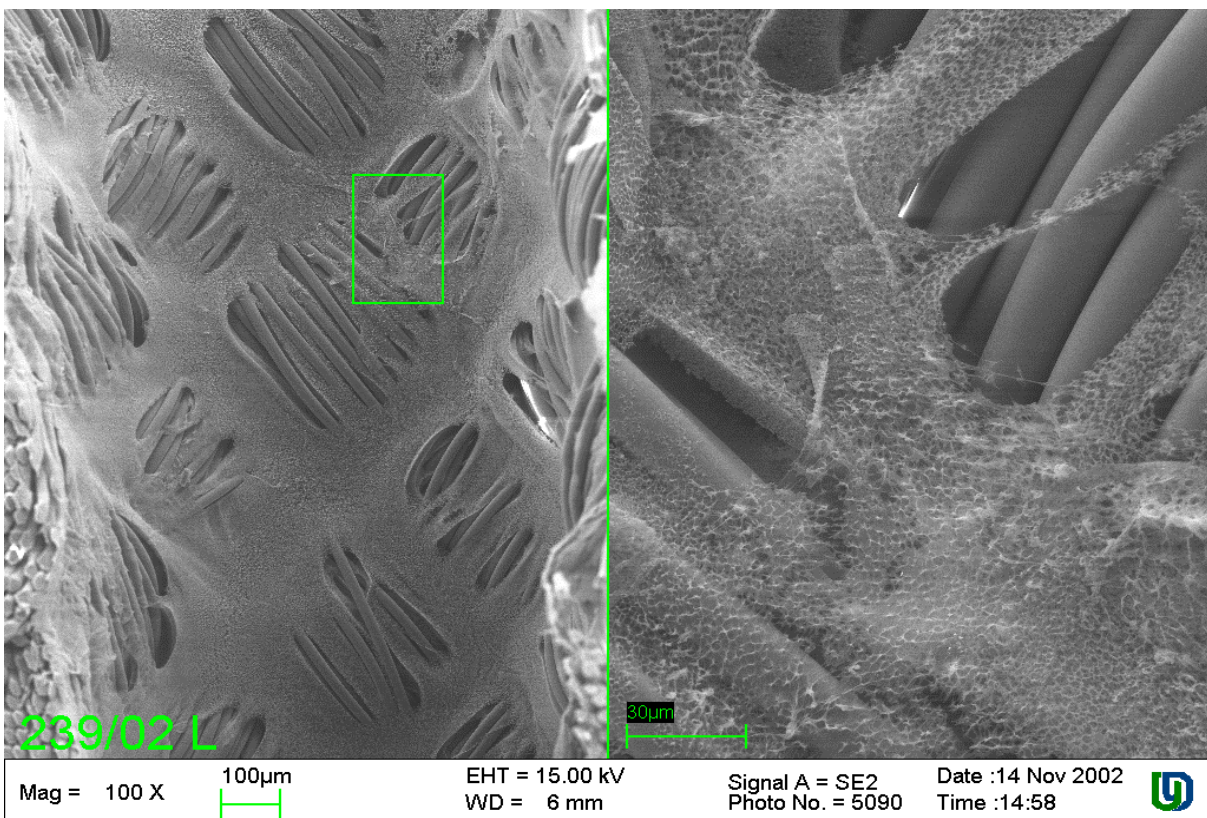
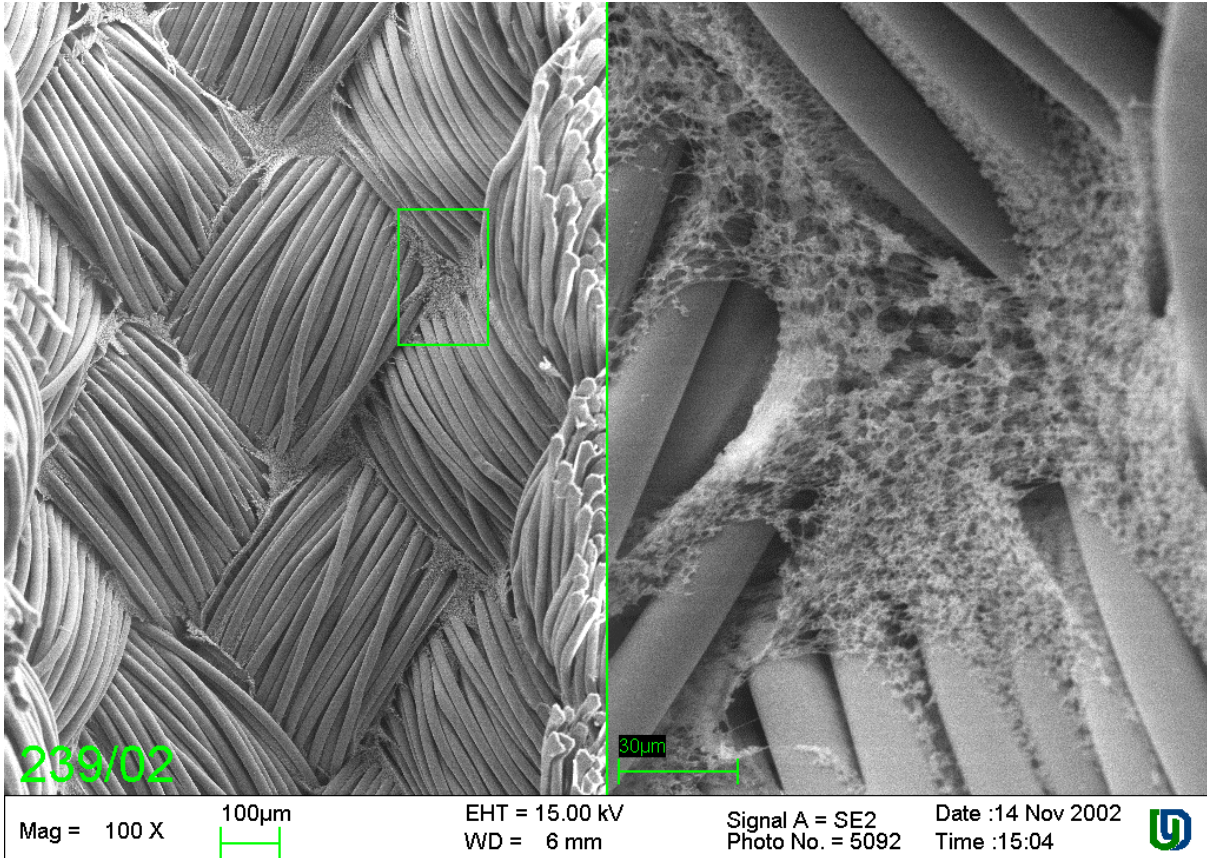


Abb. 3-10: Permeatseite der Hohlfasern

3.1.5 Ergebnisse der Untersuchung

Der Zulauf zur Membrananlage enthielt nichtaggregierte stäbchenförmige Bakterien und Aggregate fadenförmiger Bakterien. Nach Auflösung der Aggregate fadenförmiger Bakterien betrug die Gesamtzellzahl an Bakterien 4×10^8 Zellen pro Milliliter. Im Permeat waren nur noch stäbchenförmige Bakterien mit einer Gesamtzellzahl von $1,8 \times 10^5$ Bakterien/mL nachweisbar.

Die schlammseitige Oberfläche der Hohlfaser, welche vor einer Reinigung entnommen wurde, wies einen Belag auf. Der Belag auf der Hohlfaser bestand zu ca. 90 % aus stäbchenförmigen und zu ca. 10 % aus fädigen Bakterien. Es waren insgesamt $4,5 \times 10^6$ Bakterien pro Quadratzentimeter nachweisbar, was einer Bedeckung von 10 – 20 % der Fläche entspricht. Der Bedeckungsanteil kann unter Berücksichtigung der bakteriellen Schleimsubstanzen, die gelartig sind und eventuell viel Fläche einnehmen, höher sein.

Eine weitere Komponente des Belages, die in den rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen als 1-10 µm große Aggregate zu erkennen sind, bestanden aus den Elementen Calcium, Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff. Die Vermutung, dass es sich dabei auch um lipidartige Substanzen handelt (Fette), konnten mittels FTIR Spektroskopie, einer Analytik, mit der organische Komponenten charakterisiert werden können, nicht nachgewiesen werden. Da die Konzentration der Substanzen gering ist, könnte die Ursache in der Anwesenheit unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

Die beiden anderen untersuchten Hohlfasern, welche zwei Tage nach einer Reinigung entnommen worden waren, wiesen auf der schlammseitigen Oberfläche Bereiche (ca. 50 %) ohne Belag auf, auf den anderen Bereichen war noch ein Restbelag vorhanden. Dieser entsprach zwar dem Typ nach dem Belag vor der Reinigung, wies jedoch gewisse Veränderungen wie Verbackung oder Verklebung auf. Bei den Bereichen ohne Belag war die Membranoberfläche mittels Rasterelektronenmikroskop gut erkennbar.

Permeatseitig waren keine Beläge oder Bakterien mittels REM auf der beprobten Hohlfaser nachweisbar.

3.2 Überprüfung des Effektes von Natriumhypochloritlösung und Wasserstoff-peroxid auf die Veränderung und Ablösung der schlammseitigen Beläge auf Hohlfasern

3.2.1 Versuchsdurchführung und Methoden

Die Abbildung (s. Abb. 3-11) zeigt die vollautomatisierte Laboranlage für den Betrieb getauchter Einzelkapillaren. Auf der linken Bildseite ist das durchsichtige Rohr (Länge ca. 150 cm) zu erkennen, in das die Kapillare eingebaut ist.

Die Kapillaren sind am unteren Ende eingeklebt und mit dem Filtratabzug verbunden.

Bei dem Versuch wurde das Füllrohr mit Duisburger Leitungswasser (ca. 20 – 23 °C) gefüllt und das Wasser bei einem Fluss von $35 \text{ L/m}^2/\text{h}$ bar für ca. 5 Minuten durch die Kapillare (Durchmesser 1,8 mm, die Länge jeder Kapillare wurde gemessen) filtriert, um die Anfangspermeabilität zu bestimmen.



Abb. 3-11: Laboranlage für den Betrieb von getauchten Einzelkapillaren

Danach erfolgte die Reinigung, die entweder bei leerem Füllrohr ("An Luft") oder mit Wasser gefüllten Füllrohr ("In Wasser") durchgeführt wurde und in den Versuchen 1 bis 24 folgende Schritte enthielt:

- 1 Minute Eintrag des Reinigungsmittels (NaOCl oder H₂O₂), Fluss von 35 L/m²/h
- 5 Minuten Einweichzeit
- Zweimalige Wiederholung d.h. insgesamt dreimal
- 1 Minute Eintrag der Zitronensäure (2 oder 4 g/L) bei einem Fluss von 35 L/m²/h
- 5 Minuten Einwirkzeit
- Wiederholung von 4+5 zweimal d.h. insgesamt dreimal

Die Einzelkapillartestanlage erwies sich in allen Versuchen als geeignet. Alle Reinigungsprozeduren wurden im Regime Einwirkzeit/Einwirkdauer und Temperatur wie in Rödingen durchgeführt. Variiert wurde die Konzentration der Oxidationsmittel Natriumhypochlorit und Wasserstoffperoxid, der Zitronensäure sowie generell die Einwirkzeit.

Die Wirkung der Reinigungsprozeduren wurde durch die Bestimmung mehrerer Parameter erfasst: Bestimmung der Permeabilität der einzelnen Kapillare vor und nach der Reinigungsprozedur in der Einzelkapillaranlage.

Ablösung der verbleibenden Biomasse auf ca. 90 % der Oberfläche der jeweiligen getesteten Einzelkapillare und mikroskopische Bestimmung der Gesamtzahl aller Zellen und Zellaggregate sowie Errechnung von deren Fläche und Volumina.

Eine Zusammenstellung aller Versuche, ist in nachfolgender Tabelle (s. Tab. 3-1) dargelegt. Alle Versuche wurden bei ca. 20 °C durchgeführt. Variiert wurden die Konzentrationen und die Einwirkzeiten. Die Versuche 1 bis 24 waren mit einer Einspüldauer von einer Minute und fünf Minuten Einwirkzeit und dies jeweils dreimal wiederholt gefahren worden. Ein Wechsel des Oxidationsmittels zu Beginn bzw. nach Einsatz der Zitronensäure, welche die anorganischen Bestandteile anlösen soll, ist zu beachten. Versuch 25 und folgende Versuche wurden mit verlängerter Einwirkzeit und keiner Wiederholung gefahren, um zu prüfen inwieweit lange Einwirkzeiten sich auf die Permeabilität auswirkte.

Ver- suchs- Nr.	1. Reinigungs- mittel	Konzentration [%]	2. Reinigungs- mittel	Konzentration [%]	Versuchs- durch- führung	Fluss [L/m ² / h bar]	Steigerung der Perme- abilität [%]	Datum	
1	Wasser	0	Zitronensäure	0,2	in Luft	25	3,0	26.05.03	
2	Cl ₂	0,05	Zitronensäure	0,2	in Luft	25	10,0	26.05.03	
3	H ₂ O ₂	0,05	Zitronensäure	0,2	in Luft	25	11,3	26.05.03	
4	H ₂ O ₂	0,2	Zitronensäure	0,2	in Luft	25	15,5	26.05.03	
5	H ₂ O ₂	2	Zitronensäure	0,2	in Luft	25	25,7	26.05.03	
6	H ₂ O ₂	10	Zitronensäure	0,2	in Luft	25	13,5	26.05.03	
7	Zitronensäure	0,2	Wasser	0	in Luft	35	17,8	18.08.03	
8	Zitronensäure	0,2	H ₂ O ₂	0,025	in Luft	35	-2,6	18.08.03	
9	Zitronensäure	0,2	H ₂ O ₂	0,05	in Luft	35	10,3	18.08.03	
10	Zitronensäure	0,2	H ₂ O ₂	0,1	in Luft	35	n.b.	18.08.03	
11	Zitronensäure	0,2	Cl ₂	0,025	in Luft	35	7,5	18.08.03	
12	Zitronensäure	0,2	Cl ₂	0,05	in Luft	35	17,2	18.08.03	
13	Zitronensäure	0,2	Cl ₂	0,1	in Luft	35	n.b.	18.08.03	
14	Zitronensäure	0,2	Wasser	0	in Wasser	35	0,9	18.08.03	
15	Zitronensäure	0,2	Cl ₂	0,05	in Wasser	35	3,6	18.08.03	
16	Zitronensäure	0,2	Cl ₂	0,1	in Wasser	35	19,8	18.08.03	
17*	H ₂ O ₂	0,05	Zitronensäure	0,2	in Wasser	35	20	26.11.03	
18*	Zitronensäure	0,2	H ₂ O ₂	0,05	in Wasser	35	25	26.11.03	
19	Zitronensäure	0,2	H ₂ O ₂	0,1	in Wasser	35	15,0	18.08.03	
20	Wasser	0	Zitronensäure	0,4	in Luft	35	0	29.10.03	
21	H ₂ O ₂	0,05	Zitronensäure	0,4	in Wasser	35	7,5	29.10.03	
22	Zitronensäure	0,4	H ₂ O ₂	0,05	in Wasser	35	25,27	29.10.03	
23	Zitronensäure	0,4	H ₂ O ₂	0,05	in Wasser	35	25,37	29.10.03	
24	Cl ₂	0,05	Zitronensäure	0,4	in Wasser	35	12,27	29.10.03	
25	Cl ₂	0,05	Zitronensäure	0,4**	in Wasser	35	20,69	29.10.03	lange Einwirkzeit
26*	Cl ₂	0,05	Zitronensäure	0,2	in Luft	35	28	26.11.03	lange Einwirkzeit
27*	Cl ₂	0,05	Zitronensäure	0,2	in Luft	35	29	29.11.03	lange Einwirkzeit
28*	Cl ₂	0,05	Zitronensäure	0,2	in Wasser	35	20	29.11.03	lange Einwirkzeit

* Die Versuche sind nicht vollständig auswertbar

n.b. = nicht bestimmt

** Bei diesem Versuch wurde anschließend nochmal mit 0,05 % freiem Chlor (NaOCl) gespült

Tab. 3-1: Übersicht der durchgeführten Versuche mit Einzelkapillaren.

3.2.2 Versuchsreihe 1 : „An Luft“

Die ersten Versuche wurden ohne Oxidationsmittel, nur mit Wasser und Zitronensäure gefahren. Dabei zeigte sich, dass die Deckschicht auf den Hohlfasern nahezu vollständig entfernt wurde. Die Permeabilität verbesserte sich jedoch kaum. Dies war sowohl „An Luft“ (Versuch 1 und 20) als auch „In Wasser“ (Versuch 4) gegeben. Versuch 7 zeigt unerwartet hohe Verbesserungen, die nicht erklärbar sind.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Reinigung an Luft bei Raumtemperatur mit 0,5 g/L (0,05 %) freiem Chlor (zugegeben als Natriumhypochlorit) oder 0,5 g/L Wasserstoffperoxidlösung, gemessen an der Permeabilitätssteigerung, vergleichbar erfolgreich war. Der größte Teil der Biomasse wurde abgelöst und es wurde eine 10 bzw. 11 % ige Steigerung der Permeabilität erreicht.

Die Erhöhung der Konzentration an Wasserstoffperoxid von 0,05 % (0,5 g/L) auf 0,2 % (2 g/L) und 2 % (20 g/L) Wasserstoffperoxid verbesserte die Reinigungsleistung stetig, mit der Ausnahme, dass eine Lösung mit 10 % (100 g/L) Wasserstoffperoxid einen schlechteren Effekt zeigte als die 2 %-ige (20 g/L) Lösung. Eine Permeabilitätssteigerung von etwa 21% konnte mit 0,2%iger Zitronensäure erreicht werden.

3.2.3 Versuchsreihe 2 und 3: „An Luft“ und „In Wasser“ mit Zitronensäure als erstem Schritt sowie verlängerten Einwirkzeiten

In der zweite und dritte Versuchsreihe wurde Zitronensäure als erster Schritt gewählt, um zu klären inwieweit die Auflösung anorganischer Bestandteile die Oxidation mit freiem Chlor bzw. Wasserstoffperoxid im zweiten Schritt verbessert. Tendenziell wurde eine geringe Steigerung im Vergleich zur Versuchsreihe 1 gemessen. Der direkte Vergleich bei Versuch 17 und 18 ist leider nur eingeschränkt bewertbar, da der absolute Permeabilitätsfluss zu gering war. Sie bestätigten jedoch die Tendenz.

Einige Versuche „In Wasser“ ergaben erstaunlicherweise auch hohe Permeabilitätssteigerungen wie bei Versuch 16 von 20% bei dem 0,1% freies Chlor aus Natriumhypochloritlösung nachfolgend der Zitronensäurereinigung eingesetzt wurde.

Bei den weiteren Versuchen „In Wasser“ ist der Vergleich zwischen wiederholter und längerer Einwirkzeit von 5 Minuten interessant, da es mit letzterem zu hohen Permeabilitätssteigerungen von 21% „In Wasser“ und 28% „In Luft“ kam. Effektiver war keine Reinigung und die eingesetzten Konzentration von 0,05% freiem Chlor entsprach den in der Praxis eingesetzten.

Nach den vorliegenden Ergebnissen könnte der Einsatz von Zitronensäure als erster Schritt und eine Verlängerung der Einwirkzeit der eingesetzten Wirkstoffe die Effektivität der Reinigung von Hohlfaserkapillaren verbessern.

3.3 Quantitative Erfassung der Belegung an Biomasse (Deckschicht) auf den Hohlfaserkapillarmembranen nach den Reinigungsprozeduren

Neben der Permeabilität wurde die Biomasse, bestehend aus Bakterien und anderen Mikroorganismen bestimmt. Die Biomasse auf der Oberfläche der Hohlfasermembrane nach der Reinigung wurden mit folgenden mikroskopischen Methoden erfasst :

- Epifluoreszenzmikroskopi
- Konfokale Laser-Scanning Mikroskopi

3.3.1 Bestimmung der Biomasse im Epifluoreszenzmikroskop

Nach der Ultraschallbehandlung lagen die Bakterien von der Kapillaren abgelöst und homogenisiert vor. Bei der Quantifizierung wurde zusätzlich die Größe jedes Bakteriums im mikroskopischen Bild bestimmt. Wenn man davon ausgeht, dass die Bakterien eine Breite und Höhe von 0,75 µm haben, ist es möglich nach Bestimmung der Länge der einzelnen Bakterien das Biovolumen zu errechnen. Die Addition der Volumen aller ausgezählten Bakterienzellen ergeben das Gesamtvolumen, wie es in Tabelle (s. Tab. 3-2) dargestellt ist. Es wird als Biomasse bezeichnet.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Menge an abgelöster und anschließend quantifizierter Biomasse des Belages auf den nicht gereinigten Kapillaren bei einer theoretisch gleichmäßigen Verteilung auf der Fläche, diese einfach mit Bakterien bedecken würde. Da der Belag jedoch in der Realität stellenweise mehrlagig ist, wird es auch nicht bedeckte Bereiche auf den Kapillaren geben.

Wirkstoff [%]	Biomasse direkt im CLSM bestimmt [µm ³ /µm ²]	Biomasse von der Membran (Länge ca. 130 cm) abgelöst und bestimmt [µm ³ /µm ²]	Verbesserung der Permeabilität [%]
Verschmutzt	Oben n.b. Unten 2,38	1,09	
H ₂ O	Oben 3,01 Unten 0,49	0,20	3,0
NaOCl 0,05	Oben 0,18 Unten 0,07	0,46	10,0
H ₂ O ₂ 0,05	Oben 0,06 Unten 0,05	0,18	11,3
H ₂ O ₂ 0,2	Oben n.b. Unten 0,01	0,30	15,5
H ₂ O ₂ 2	Oben n.b. Unten 0,002	0,07	25,7
H ₂ O ₂ 10	Oben n.b. Unten 0,002	0,30	13,5

n.b.: nicht bestimmt

Tab. 3-2: Bestimmung der Biomasse auf der Kapillare und der Verbesserung der Permeabilität nach Durchführung der Reinigungsprozedur „An Luft“

Die Ablösung der Biomasse durch die Reinigungen war bei allen Prozeduren verhältnismäßig hoch. Sie betrug bis auf die Reinigung mit 2 %-iger Wasserstoffperoxidlösung in allen Versuchen zwischen 50% (NaOCl 0,05%) und 80%. Auch Wasser bewirkte ohne Zusatz antimikrobieller Wirkstoffe diese Ablösung. Nur bei der Reinigung mit 2 % igem Wasserstoffperoxid wurden ca. 99 % der Biomasse abgelöst.

Bestimmung der Biomasse im konfokalen Laser-Scanning Mikroskop

Die Biomasse, welche direkt auf den Kapillaren mittels konfokalem Laser-Scanning Mikroskop (CLSM) bestimmt wurde, weicht von den Werten der mit Ultraschall abgelösten Biomasse ab (s. Tab. 3-2). Das durch das CLSM bestimmte Biovolumen war wesentlich geringer, tendenziell aber ähnlich den nach Ablösung des Belags ermittelten Werten.

In den Aufnahmen des CLSM sind die Bakterienzellen grün gefärbt zu erkennen als leuchtende Punkte, wobei jedoch der Hintergrund dies stark durch seine Eigenfluoreszenz überdeckt. Im Vergleich zu einer verschmutzten Kapillare (s.Abb. 3-12 und Abb. 3-13) konnte gezeigt werden, dass schon bei einer Reinigungsprozedur, die mit Trinkwasser „An Luft“ durchgeführt wurde, der mikrobielle Belag fast vollständig entfernt werden konnte (s. Abb. 3-14 und Abb. 3-15). Der zusätzliche Einsatz von Chlorbleichlauge bzw. Wasserstoffperoxid führte zu einer weiteren Verbesserung der Permeabilität (s. Tab. 3-2) der behandelten Kapillare, die jedoch nicht auf die Belegung mit Mikroorganismen zurückzuführen ist.

Kapillare nicht gereinigt im CLSM (Schnittabstand ca. 2,4 µm)

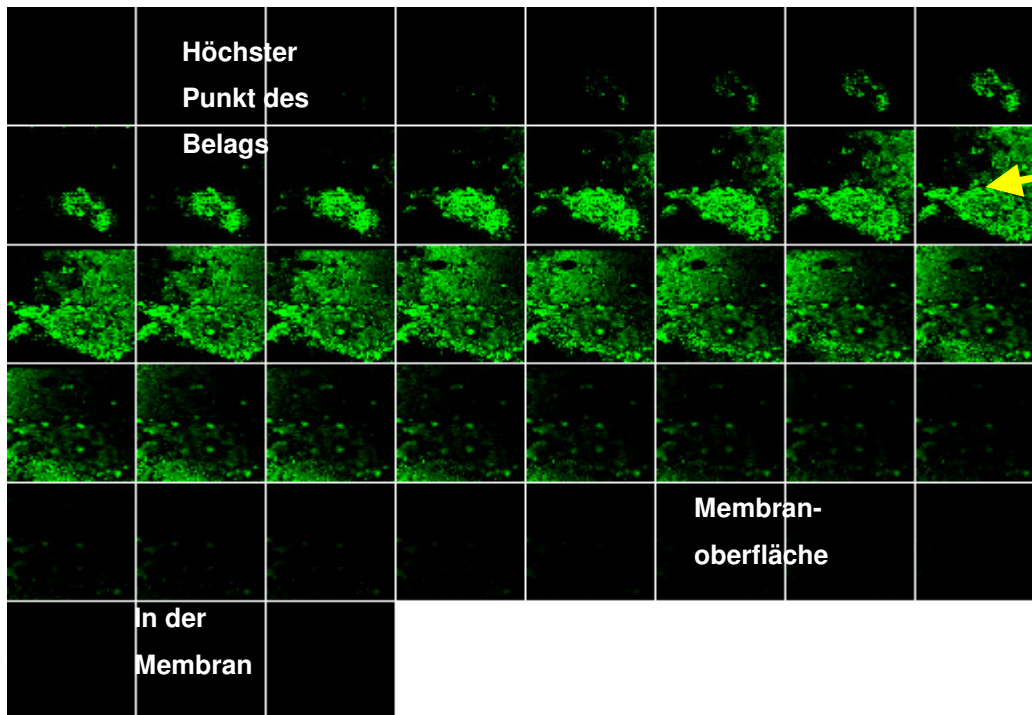


Abb. 3-12: Darstellung der aufgenommenen Bildstapel, beginnend in der Wasserphase links oben. Die Bakterienzellen sind grün gefärbt zu erkennen als leuchtende Punkte, wobei jedoch der Hintergrund dies stark durch seine Eigenfluoreszenz überdeckt.

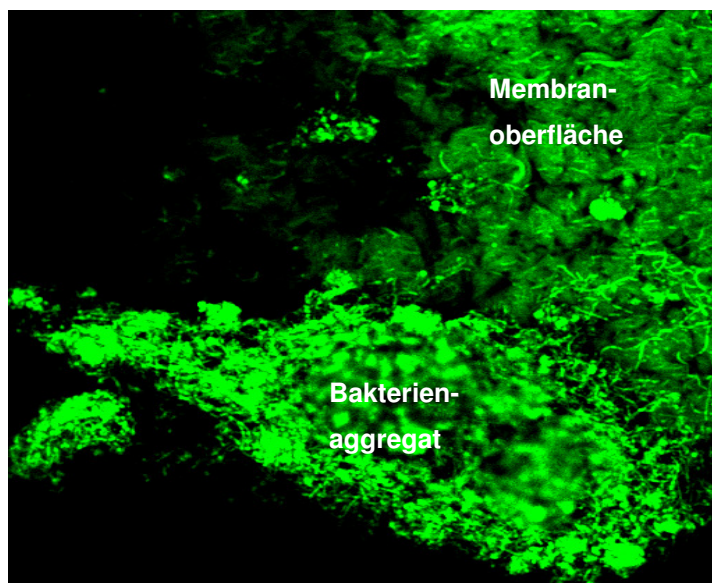


Abb. 3-13: Bild aus der Mitte des Biofilms (siehe Bild oben, Ausschnitt mit Pfeil gekennzeichnet)

Kapillare nur mit H₂O gespült

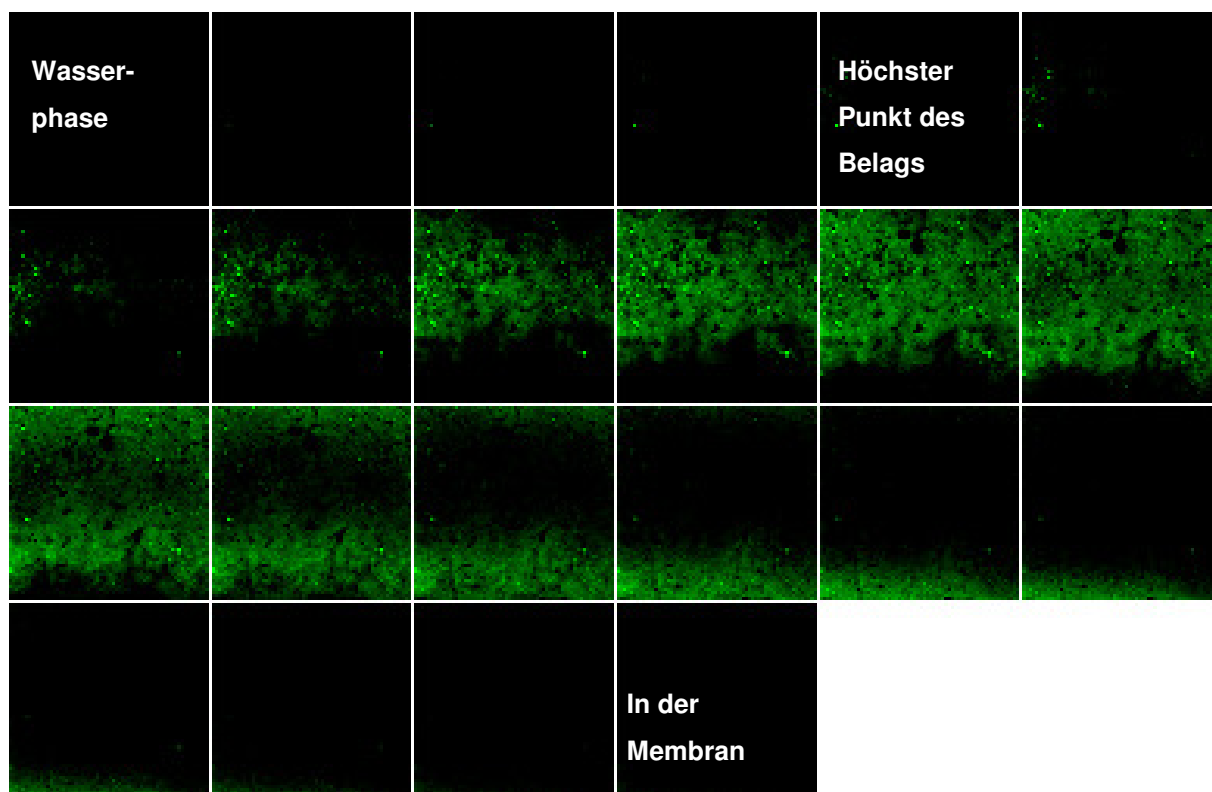


Abb. 3-14: Darstellung der aufgenommenen Bildstapel, beginnend in der Wasserphase links oben. Die Bakterienzellen sind grün gefärbt zu erkennen als leuchtende Punkte

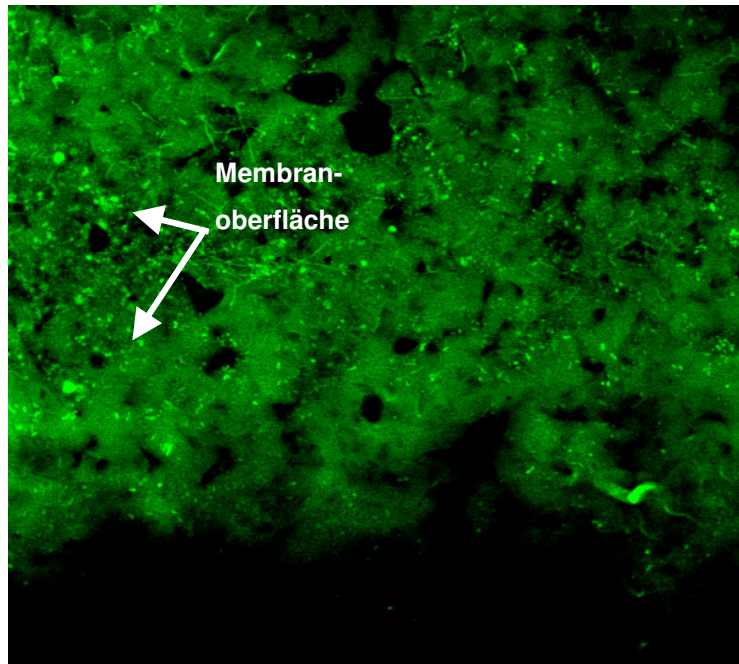


Abb. 3-15: Bild aus der Mitte des Biofilms. Bakterien sind als hellgrüne Punkte auf dem grün fluoreszierenden Hintergrund zu erkennen.

3.3.2 Ergebnisse der Untersuchung

In drei Versuchsreihen wurden Versuche an Einzelkapillaren in einer Einzelkapillartestanlage durchgeführt, welche sich als geeignet erwies. Die Hohlfasern waren der Anlagen in Rödingen im Zeitraum Mai bis November 2003 entnommen worden. Verglichen wurden die Effekte der unterschiedliche Reinigungsstrategien anhand der relativen Permeabilitätsveränderung und des Ausmaßes an Ablösung der Deckschicht von der Oberfläche der Membran. Die Reinigungsstrategien simulierten die Reinigung im vollen Becken („In Wasser“) und bei leerem Becken („An Luft“). Zum Einsatz kamen Zitronensäure (0,2 und 0,4 %ig) in Kombination mit Wasserstoffperoxid- oder Natriumhypochloritlösung bei kurzen Einwirkzeiten und dreifacher Wiederholung wie auch einmaliger längerer Einwirkzeit.

Durch Zitronensäure/Wasserrückspülungen, durchgeführt bei Raumtemperatur und in einem Regime, wie sie auch auf der Anlage durchgeführt werden, war eine sehr geringe Permeabilitätssteigerung (0 bis 3%) zu erreichen. Die Deckschicht, welche hauptsächlich aus Belebtschlammflocken und partikulären Stoffen besteht, war zu ca. 80% abgelöst worden. Damit konnten diese nicht für das Fouling verantwortlich sein. In weitergehenden Untersuchungen wurden die foulingverursachenden Substanzen an weiteren Hohlfasermembranen untersucht.

Ein zusätzlicher Oxidationsschritt verbessert in Abhängigkeit von der Konzentration die Permeatleistung. Wesentliche Unterschiede waren zwischen der Reinigung „An Luft“ und „In Wasser“ gegeben. So ist tendenziell mindestens die doppelte Konzentration an Oxidationsmittel bei den Reinigungen „In Wasser“ erforderlich. Die Reinigung mit 0,5 g/L (0,05 %) freiem Chlor zugegeben als Natriumhypochlorit- und 0,5 g/L Wasserstoffperoxidlösung, gemessen an der Permeabilitätssteigerung, war vergleichbar erfolgreich. Der größte Teil der Biomasse wurde abgelöst. Es wurde eine 10 bzw. 11 % ige Steigerung der Permeabilität erreicht.

Ein vorgeschalteter Oxidationsschritt mit Wasserstoffperoxid in ansteigender Konzentration (Versuch 3 bis 9) verbesserte die Permeatleistung. Im Vergleich war bei dieser Versuchsreihe bei einer Konzentration von 0,05% Wasserstoffperoxid- ebenso wirksam wie Natriumhypochloritlösung, was allerdings den Erfahrungen aus der Praxis widerspricht. Beim Versuch 11 und 12 war allerdings Natriumhypochloritlösung mit 0,05% effektiver als Wasserstoffperoxid. Dies war auch bei den Reinigungen „In Wasser“ (Versuch 15 und 16) der Fall.

Aus den vorliegenden Versuchen ist kein Einfluss zu erkennen, ob das Oxidationsmittel als erster oder als letzter Schritt eingesetzt wird. Die Konzentrationssteigerung der Zitronensäure von 0,2 auf 0,4% wirkte sich jedoch positiv aus (Versuch 24 und 25).

Die Versuche mit längeren Einwirkzeiten und keiner Wiederholung der Rückspülung haben die höchsten Permeabilitätssteigerungen erzielt. Es wurde bei Versuch Nr. 25 eine Steigerung von etwa 21% erreicht, die damit höher war als bei Versuchen „In Luft“.

3.4 Untersuchungen zur Ermittlung der Foulingkomponenten

3.4.1 Untersuchungsmethode

Wie Versuche zur Reinigung der Kapillaren in der Einzeltestanlage gezeigt hatten, besteht die Deckschicht ungereinigter Hohlfasern zu einem großen Anteil aus Belebtschlammflocken, welche durch Wasser- und Zitronensäurerückspülung bei ca. 20 °C Versuchstemperatur entfernt werden konnten. Da damit jedoch keine Permeabilitätssteigerung einherging, mussten verbleibende Substanzen auf und in den Hohlfasern für das Fouling verantwortlich sein.

Ziel war es diese Substanzen zu charakterisieren und im Vergleich mit dem Wasser des Belebungsbeckens wie des Permeates zu analysieren und zu bewerten.

Die foulingverursachenden Substanzen wurden mittels Extraktion mit 60 °C heißem DOC-freiem Wasser und Natronlauge bei Raumtemperatur mit einem pH Wert von 10 nacheinander aus den Hohlfasern herausgelöst. Die Hohlfasern wurden dazu aus der Testanlage nachdem sie mit Wasser und Zitronensäure rückgespült worden waren, in ein Glasgefäß gegeben und jeweils mit 100 mL Flüssigkeit bedeckt. Die Einwirkzeit betrug ca. 20 Stunden wobei die Gefäße geschüttelt wurden.

Als Kontrolle wurde eine neue Zenonmembran, welche in Glycerin gelagert worden war, ebenso mit Natronlauge pH 10 extrahiert.

3.4.2 Untersuchung des unbehandelten Abwasser nach der mechanischen Reinigungsstufe (Zwischenpumpwerk)

Der Gesamtgehalt an organischen Verbindungen (TOC) des unbehandelten Abwassers beträgt 112 ppm. Ca. 50% des TOC sind hydrophob, vermutlich handelt es sich um Lipide, Lipoide, Lipopolysaccharide u.a. hydrophobe Substanzklassen. Huminstoffe nehmen mit 6 mg/L nur ca. 5% des TOC ein. Es wird vermutet, dass es sich hier in erster Linie um „Durchläufer“ aus dem Trinkwasser handelt, es sind aber auch geringfügig Neubildungen anzunehmen, da 6 ppm sicherlich über den Hintergrundwert liegen. Säuren sind in

hohen Anteilen vorhanden, typisch für die „saure Phase“ in anaerobem Milieu. Die Anteile an Polysacchariden sind erstaunlich gering. Der hohe Peak bei 70 min. (ca. 20 ppm) dürfte Harnstoff sein.

3.4.3 Untersuchung des abgesetzten Wasser aus dem Belebungsbecken und Permeat

Es liegt ein vergleichsweise wenig belastetes und bereits gut ausgezehrtes Abwasser im Belebungsbecken vor. Es liegt ein vergleichsweise wenig belastetes (relative geringer DOC Gehalt) und bereits gut ausgezehrtes Abwasser vor. Das Wasser aus dem Membranreaktorbecken wies einen DOC von 7,67 mg/L auf, wovon 81,2 % charakterisierbar waren. Bei den 18,8% nicht erfassbaren Substanzen handelt es sich um hydrophobe Substanzen, welche auf der Chromatographiesäule verbleiben. Den höchsten Anteil der chromatographierbaren Substanzen stellt die Klasse der „Huminstoffe“ (32,1%), gefolgt von den sogenannten Building Blocks (26,6%) und den Neutralstoffen (16,8%).

Die Membrane entfernt selektiv und effektiv die Polysaccharid-Fraktion (von 421 ppb auf 21 ppb). Das war zu erwarten, da nur die Polysaccharidfraktion (enthält auch Proteine) mit Molekulargewichten z.T. weit über 100.000 g/mol über dem cut-off limit der UF-Membran stehen.

Weiterhin wird ein Teil der Huminstoffe entfernt (von 2460 ppb auf 1749 ppb). Die Huminstoffe sind die „nächstgrößte“ Fraktion, daher ist der Befund nicht so überraschend. Zu erwarten wäre gewesen, dass bevorzugt der höhermolekulare Anteil der Huminstoffe entfernt wird, was zu einer Verschiebung der Position der Huminstoffe im HS-Diagramm geführt hätte. Das war aber nicht der Fall, d.h. die Teilentfernung der Huminstoffe ist nicht von deren Molekülgröße abhängig. Dies könnte darauf hinweisen, dass nicht die Filtrationswirkung selbst, sondern andere Effekte, wie „Einfangen“ („Trapping“) oder Adsorption die Teilentfernung der Huminstoffe bewirkt. Das ist auch plausibel, da Huminstoffe mit Molekülgrößen um 1000 g/mol viel zu klein sind, um primär an UF-Membranen zurückgehalten zu werden.

Weiterhin werden niedermolekulare Neutralstoffe entfernt (von 1290 auf 924 ppb). Hier kann es sich nicht um eine Filtrationswirkung handeln, da diese Stoffe zu niedermolekular sind. Es muss sich um ein „Einfangen“ handeln, d.h. dass z.B. Querschnittsverengungen vorliegen, die möglicherweise durch andere NOM-Komponenten verursacht wurden.

Für die Fraktion HOC+POC ist eine Zunahme festzustellen (von 1438 auf 1823 ppb) . Dieser Widerspruch ist damit zu erklären, dass Partikel (POC) an Belebtschlammflocken sorbieren und durch deren Absetzen lassen, nicht vollständig im Belebtschlammbeckenwasser erfasst werden. Man kann annehmen, dass bei der Filtration die „HOC/POC“ (z.B. Lipide) an der Membranoberfläche „abgeschert“ und filtriert werden. Der HOC-Anteil kann dadurch ansteigen.

Auch bei der zweiten Probenahme ist die Tendenz dieselbe: die UF entfernt Polysaccharide, einen Teil der Huminstoffe (HS) und HOC. Auffällig ist wieder, dass die Entfernung der HS nicht-selektiv ist (keine Verschiebung im HS-Diagramm nach „links unten“) (s. Abb. 3-16)

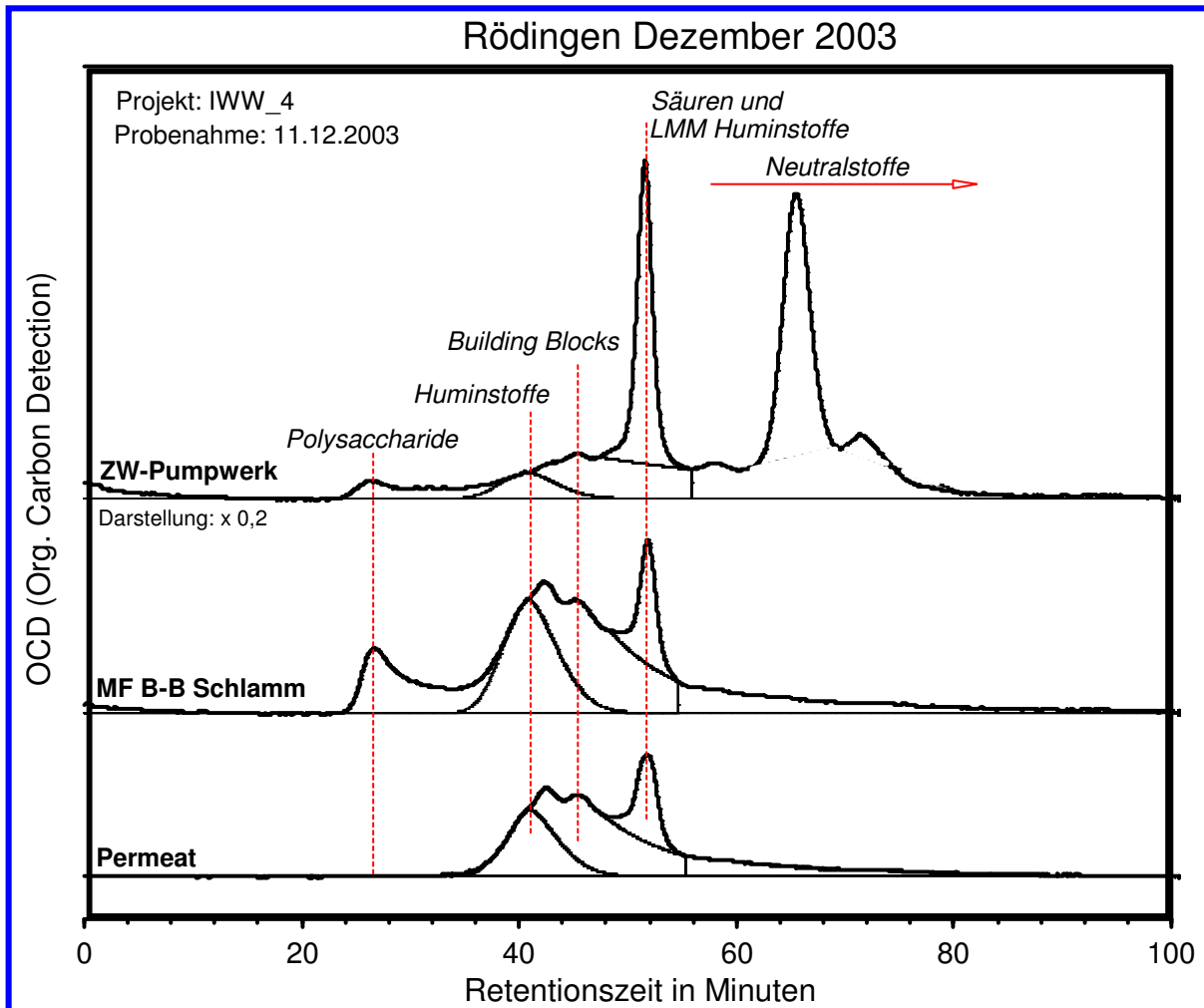


Abb. 3-16: LC-OCD Diagramme der Wasserproben vom 12.12.2003 der Membrankläranlage in Rödingen

Das bedeutet, dass die HS nicht sterisch zurückgehalten werden, was aufgrund der geringen Mollmassen (um 1000 g/mol auch gar nicht möglich wäre) sondern irgendwie „getrappt“ werden.

3.4.4 Untersuchung der membranverblockenden Substanzen .

Mit Wasser-/Zitronensäurerückspülung von der Deckschicht befreite Membranen, wurden erstens mit 60°C heißem DOC freiem Wasser und anschließend mit Natronlauge pH 10 ca. 10 Stunden extrahiert, um die membranverblockenden Substanzen zu erhalten (s.Abb. 3-17).

Bei pH 7 wurden erhebliche Mengen an Polysacchariden, niedermolekulare Neutralstoffe, HOC, sowie Huminstoffe und Building Blocks freigesetzt. Relativ gesehen sind die Anteile an Polysacchariden (12%) und Neutralstoffen (37%) am höchsten. Auch der HOC reichert sich an, hier ist aber ein Vergleich nicht durchführbar.

Damit wäre der Schluss naheliegend, dass HOC, Polysaccharide und Neutralstoffe primär für ein Fouling der Membranen verantwortlich machen zu sind.

Bei pH 10 sind völlig neue Verhältnisse festzustellen. HOC, Polysaccharid- und Neutralstoff-Fraktion treten in den Hintergrund. Absolut dominierend sind nun die Huminstoffe. Dies würde bedeuten, dass

- Huminstoffe erst bei alkalischer Extraktion freigesetzt werden, diese folglich ein stärkeres Foulingpotential haben.
- trotz relativ geringer Entfernungsleistung pro Zeiteinheit erhebliche Mengen zurückgehalten werden.

So werden zwar „nur“ 14% der Huminstoffe entfernt, absolut sind das aber immerhin 711 ppb, mehr als bei den anderen Fraktionen.

Frisches Membranmaterial gibt viel TOC ab. Dieser beschränkt sich aber im wesentlichen auf eine niedermolekulare Fraktion bei 65 min. Es ist davon auszugehen, dass es sich um Reste des Konservierungsmittel Glycerin handelt. Im 1. Extrakt ist die Fraktion in Spuren nachzuweisen.

Das Ergebnis zeigt, dass ein „Leaching“ der Membran selbst keinen nennenswerten Einfluss auf die Ergebnisse hatte.

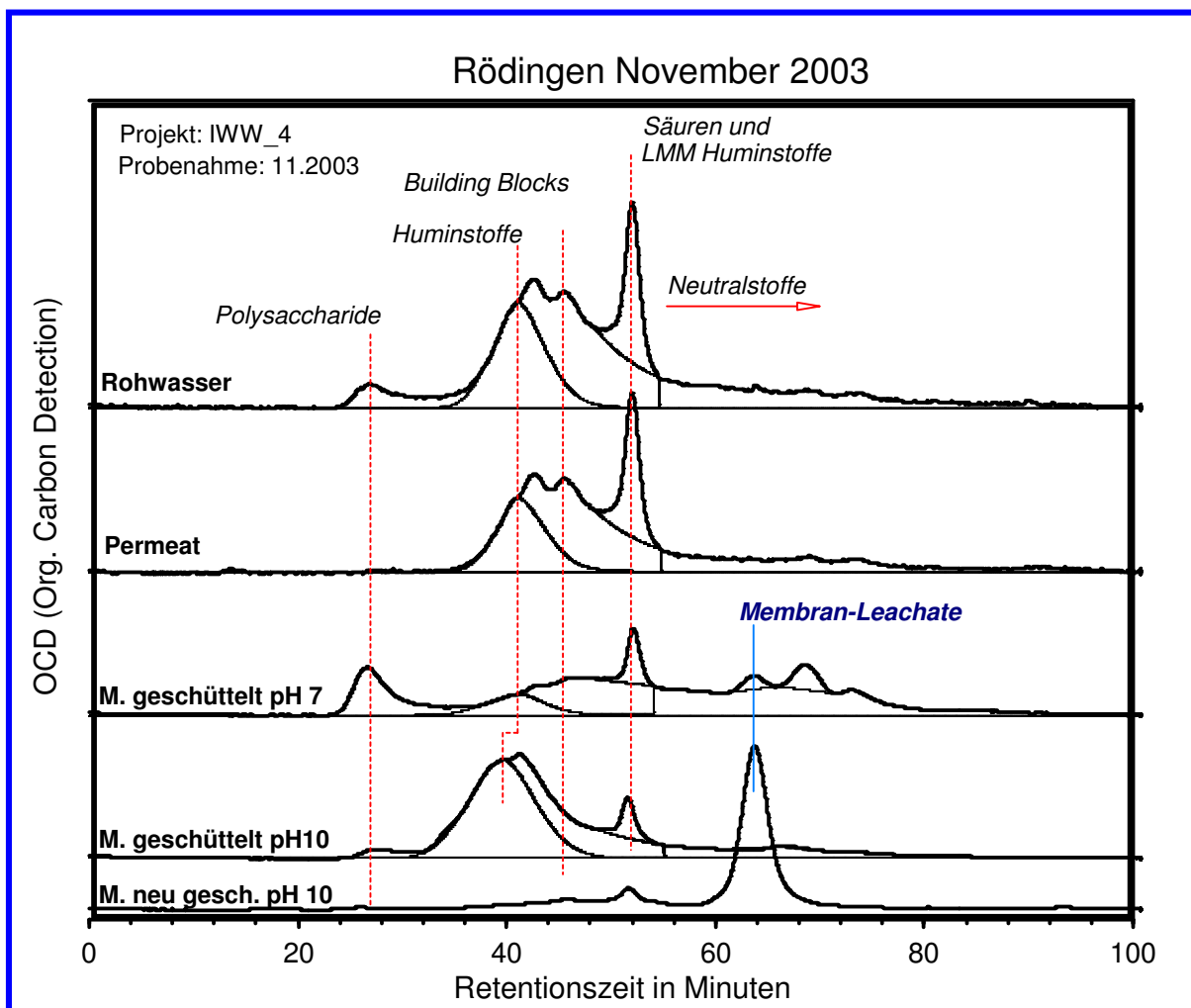


Abb. 3-17: LC-OCD Diagramme der Wasserproben und Membranextrakte vom 26.11.2003 Membrankläranlage in Rödingen)

Erklärung der Fraktionen:

- **Huminstoffe (HS):** Die Quantifizierung der Huminstoff-Fraktion wird auf der Basis von „Suwannee River“ Fulvin- und Huminsäuren der IHSS (International Humic Substances Society) mit unserer Software (FIFFIKUS) vorgenommen. Neben der Quantifizierung werden auch statistische Daten zur Molmassenverteilung berechnet (Mw, Mn und Dispersivität). Als weitere Kenngröße der Huminstoffe wird die Aromatizität (SAK/OC, Verhältnis des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm zum OC) ermittelt.
- **Building Blocks (HS-Hydrolysate):** Die Huminstoff-Fraktion wird von Schultern überlagert. Die Form, Konzentration und UV-Aktivität können stark variieren. Man kann diese Schultern zum Beispiel durch Ultraschallbehandlung oder durch Alterung der Probe erzeugen. Das läßt vermuten, dass diese Schultern Grundeinheiten („Building Blocks“) von Huminstoffen darstellen. Die Molekülgrößen liegen im Bereich zwischen ca. 300 und 450 g/mol. Building Blocks sind somit Witterungs- und Oxidationsprodukte von Huminstoffen und stellen eine Zwischenstufe zwischen Huminstoffen und niedermolekularen organischen Säuren dar.
- **Niedermolekulare organische Säuren (LMW= Low Molecular Weigh):** In dieser Fraktion werden alle niedermolekularen aliphatischen organischen Säuren erfaßt. Hierbei handelt es sich um einen chromatographischen Effekt („Salt boundary Peak“), welcher auf den fehlenden Puffer in der Probe zurückzuführen ist. Zusätzlich eluieren in dieser Fraktion auch geringe Mengen an niedermolekularen Huminstoffen. Diese werden aus dieser Fraktion herausgerechnet und den Huminstoffen zugeschlagen.
- **-LMW Neutralstoffe:** Im Bereich hinter dem Salt boundary Peak eluieren nach der Theorie nur noch niedermolekulare Neutralstoffe und schwach hydrophobe („amphiphile“) Verbindungen. Hierzu gehören Alkohole, Aldehyde, Ketone und auch Aminosäuren. Der hydrophobe Charakter der Verbindungen nimmt mit steigenden Retentionszeit zu, z.B. Pentanol bei 120 min ... Oktanol bei 240 min. Verbindungen, welche nach 240 min eluieren werden als hydrophob bezeichnet.
- **-Polysaccharide (einschließlich Aminozucker, Polypeptide und Proteine):** Diese Fraktion ist sehr hochmolekular (100.000 bis 2 Mio g/mol), hydrophil und nicht UV-aktiv. Polysaccharide sind nur in Oberflächenwässern vorhanden.
- **-HOC+POC („Hydrophobic Organic Carbon“ und „Particular Organic Carbon“):** Diese Fraktion ist die Differenz zwischen dem summarischen TOC-Wert (wird separat bestimmt) und der Summe aller chromatographisch erfassbaren Fraktionen („CDOC“). Die Fraktion enthält den partikulär gebundenen Anteil am TOC (POC, z.B. Humine) und den durch starke Adsorption am Säulenmaterial nicht chromatographierbaren Anteil am TOC (HOC). Beide Anteile lassen sich auf Wunsch separat ermitteln.
- **-Anorganische Kolloide (nur im UV-Chromatogramm, nicht dargestellt):** In dieser Fraktion sind negativ geladene anorganische Polyelektrolyte und neutrale Polyhydroxide und Oxihydrate von Fe, Al und Si enthalten, z.B. eluieren in dieser Fraktion die bei der Flockung verwendeten Fe-Salze.
- **-Weitere Fraktionen (synthetische Verbindungen):** Neben den oben beschriebenen natürlichen Fraktionen können mit dieser Methode auch Spuren von synthetischen Verbindungen

nachgewiesen und quantifiziert werden, z.B. Flockungshilfsmittel, Antiscalents, Alkylamine aus Anionenaustauschern und Polystyrolsulfonate aus Kationenaustauschern.

3.4.5 Ergebnisse der Untersuchung

Einen hohen Anteil am Fouling der Hohlfasermembranen (Membrankläranlage Rödingen, Erftverband) haben organische Komponenten des Belebtschlammwassers, welche sich mit der Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection (LC-OCD) charakterisieren ließen. Diese Methode wurde angewandt, da sie sehr viel mehr Informationen als der Summenparameter gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) liefert und auf viele natürliche Wässer bislang erfolgreich angewandt wurde. Die Benennung der einzelnen Substanzklassen ist im Verfahren definiert und beruht auf deren Molekulargewicht und Ladung. Eine genauere Erläuterung ist unter Material und Methoden aufgeführt.

Das Permeat wies einen DOC Gehalt von 6,2 mg/L bzw. 6,9 mg/L, das abgesetzte Wasser des Belebungsbeckens (partikuläre Stoffe können mittels LC-OCD nicht analysiert werden) einen von 7,7 mg/L bzw. 15,1 mg/L auf, was zu der Annahme führt, dass der allergrößte Teil der organischen Stoffe auch die Membran passiert. Die Zusammensetzung des abgesetzten Wassers aus dem Belebungsbeckens weist eine Zusammensetzung mit allen Substanzklassen auf, welche mittels LC-OCD erfassbar sind, jedoch ist der Anteil an niedermolekularen Säuren und auch an Polyschariden gering. Das Permeat ist nahezu „frei“ von Polysacchariden. Alle anderen Komponenten sind in geringerer Konzentration im Permeat vorhanden. Auffallend ist die Zunahme der hydrophoben und/oder partikulären Stoffen im Permeat, was darauf schließen lässt, dass organische und hier vor allem die hydrophobe Stoffe an den Belebtschlammflocken adsorbiert waren und diese durch das Absetzenlassen des Belebungsbeckenwassers jedoch der Analyse „entgingen“. Beim Filtrationsprozess in der Anlage gelangen sie jedoch mit den Flocken direkt an die Membran und passieren diese auch. Für diese Annahme sprechen die Ergebnisse des Zulaufwasser zum Belebtschlammbecken, die einen Anteil von ca. 50% an hydrophoben Substanzen aufweisen.

Mit heißem Wasser aus und von der Membran entfernbar waren der Großteil der Polysaccharide und Neutralstoffe. In geringerem Maß wurden Huminstoffe und Building Blocks herausgelöst. Im Natronlaugeextrakt finden sich in hoher Konzentration (ca. 2/3 der gesamt extrahierten Menge) die Gruppe der Huminstoffe. Polysaccharide wurde wiederum zu 50 % extrahiert, diese machen jedoch mit 121 µg/L gegenüber 2207 µg/L Huminstoffe nur ca. 1/10 der Huminstoffe aus.

Somit ist davon auszugehen, dass durch Wasser- auch Heißwasserrückspülungen die Huminstoffe, welche den mengenmäßig höchsten Anteil an Foulingsubstanzen darstellen, nicht extrahiert werden. Diese werden bei hohen pH Werten aus der Membran entfernt.

Damit wäre eine Gesamtcharakterisierung der organischen Bestandteile der Wässer möglich und es böte sich die Möglichkeit das Foulingpotential eines Wassers abschätzen zu können sowie dessen Veränderung z.B. in Bezug zur Verweilzeit zu beurteilen.

4 Chemische Reinigung - Strategien zur Entfernung von Oberflächenbelägen auf getauchten Hohlfaserkapillarmembranen

4.1 Einleitung und Problemstellung

Die Effizienz einer Membranbelebungsanlage wird von zwei gleichwertigen Parametern bestimmt, zum einen von der biologischen Reinigungsleistung der Belebungsanlage, zum zweiten von der hydraulischen Leistungsfähigkeit der Membranen (Permeabilität). Beim Einsatz des Membranbelebungsverfahrens in der kommunalen Abwasserbehandlung werden zur Erhaltung der erforderlichen hydraulischen Kapazität z. Zt. drei Reinigungsverfahren (s. Abb. 4-1) angewandt:

- schlammseitige Luftblasenspülung, dauerhaft oder intermittierend
- Permeatrückspülung, systembedingt
- chemische Reinigung, regelmäßig oder betriebsbedingt

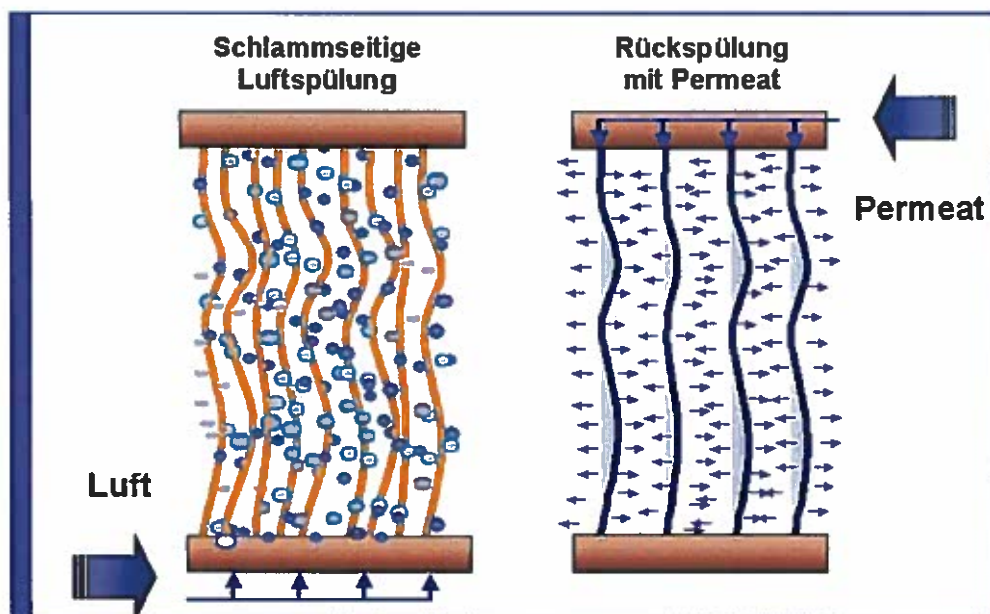


Abb. 4-1: Methoden zur kontinuierlichen Abtragung der Deckschicht aus der Membranoberfläche

Alle v. g. Verfahren dienen zur Erhaltung der Permeabilität der Membranen durch die „kontrollierte Deckschichtbildung“. Das heißt, es wird durch entsprechende Maßnahmen verhindert, dass sich eine Deckschicht über eine maximal vorgegebene Schichtdicke bilden kann. Bei der Permeatrückspülung werden die Schmutzpartikel zum Teil wieder aus den Membranporen entfernt. Diese Verfahren sind sehr zeit- bzw. energieaufwändig und werden daher sowohl von den Membranherstellern als auch durch die Anlagenbetreiber ständig verbessert. Außerdem können diese Verfahren den stetig fortschreitenden Rückgang der Permeabilität der aus dem Verschließen der feinen Membranporen resultiert, nicht vollständig verhindern. Daher kann nach dem heutigen Stand der Erkenntnisse nicht auf eine regelmäßige oder betriebsbedingte chemische Reinigung der Membranen, unabhängig von Struktur und Konstruktion, verzichtet werden.

Nachdem heute die verfahrenstechnischen Problemstellungen, die aus der Einführung der Membrantechnologie in die kommunale Abwasserbehandlung resultierten, als behoben bzw. beherrschbar eingestuft werden können,

nimmt die chemische Reinigung der Membranen den größten Raum der Betrachtungen für die Optimierung des Betriebes einer Membranbelebungsanlage ein. Es wird daher intensiv nach besseren Reinigungskonzepten in verfahrenstechnischer, ökonomischer und ökologischer Hinsicht gesucht.

4.1 Bedingungen für ein optimales chemisches Reinigungskonzept

Im Rahmen wurden folgende Bedingungen und Ziele für ein optimales chemisches Reinigungskonzept definiert:

- keine Gesundheitsgefährdung für das Personal
- hohe Reinigungseffektivität
- Minimierung der gefährlichen Substanzen im Kläranlagenablauf
- Minimierung der Schädigung der Membranen
- Verträglichkeit der Chemikalien mit dem Belebtschlamm
- niedrige Betriebskosten und
- geringerer Betriebsaufwand

Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen wird die Reinigungsintensität und -häufigkeit von folgenden Einflussgrößen bestimmt:

- ◆ **Eigenschaften des Membranmaterials**
 - Porengröße
 - Beständigkeit gegen Reinigungschemikalien
- ◆ **Konstruktion des Membranmoduls**
 - Packungsdichte
 - Luftzuführung
 - Rückspülmöglichkeiten
- ◆ **Hydraulische Belastung**
 - Maximale und durchschnittliche hydraulische Belastung der Membrane
- ◆ **Beschaffenheit des Abwassers**
 - Zusammensetzung der Biomasse
 - Abwassertemperatur
 - Abwasserinhaltsstoffe

4.2 Art und Wirkung der Reinigungsmittel

Um die Filtrationsleistung der Membranstufe aufrecht zu erhalten und damit die hydraulische Kapazität einer Membranbelebungsanlage gewährleisten zu können, müssen die eingesetzten Membranflächen regelmäßig gereinigt werden.

Hierzu bedient man sich, wie zuvor beschrieben, chemischer Reinigungsverfahren auf Wasserbasis, um die leistungsmindernden Beläge von den Membranoberflächen abzulösen und/oder aufzulösen, d.h., in wasserlösliche Stoffe zu überführen.

Neben den Verfahren der sauren und alkalischen Reinigung ggf. bei gleichzeitigem Einsatz oberflächenaktiver Stoffe, Komplexbildnern und/oder Enzymen kommen oxidative Reinigungsverfahren im sauren oder alkalischen Milieu zum Einsatz. Die Reinigungen werden z.B. als wöchentliche Zwischenreinigungen „in Situ“ bei geringer Reinigungskemikalien-Konzentrationen oder als sog. Intensiv-Reinigungen z.B. halbjährlich, extern bei entsprechend höheren Konzentrationen durchgeführt. Vor allem die im Zuge der Intensiv-Reinigung anfallenden Reinigungs-Abwässer können dabei hinsichtlich ihrer Belastung mit Schadstoffen von Bedeutung sein.

4.2.1 Saure oder alkalische Reinigungsverfahren

Durch Verwendung saurer Reinigungsmedien wie Zitronensäure lassen sich anorganische Ausfällungen wie z.B. Erdalkalcarbonate (insbesondere Calciumcarbonat) problemlos beseitigen, für eine Reinigung der Membranen von biologischem Bewuchs dagegen versagt dieses Reagenz. Die anorganischen Salze werden bei Verwendung saurer Reinigungsmedien in wasserlösliche Ionen bzw. Gase überführt.

Durch wässrige Lösungen von Natronlauge lässt sich biologischer Bewuchs auf und in dem Membranmaterial entfernen. Bei den Bakterien führt dieser alkalische Reinigungsschritt zur hydrolytischen Spaltungen der Bindungen innerhalb der Polypeptid-Moleküle des Bewuchses und kann je nach pH-Wert des Reinigungsmediums auch zu einer Desintegration der gesamten Bakterienzelle führen. Weiterhin werden die in den Bewuchs eingelagerten organischen Verbindungen entweder hydrolytisch zerstört oder auch nur abgelöst und mit dem Abwasser abtransportiert.

4.2.2 Oxidative Reinigungsverfahren

Um ein Vielfaches verstärkte Reinigungsleistungen lassen sich bei Belägen, die durch Biofouling entstanden sind, erzielen, wenn oxidative Verfahren zum Einsatz kommen. Diese Verfahren, die sich Sauerstoff-abspaltender Per-Oxo-Reagenzien wie z.B. Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder Peressigsäure ($CH_3C(O)O_2H$) bedienen, erlauben eine sehr viel effizientere und in die Tiefe der Membran gehende Reinigung, als dies nur allein durch den Einsatz von Säure oder Lauge in Verbindung mit Tensiden und Komplexeierungsreagenzien möglich ist. Darüber hinaus wird beim Einsatz von Per-Oxoverbindungen zu Reinigungszwecken eine Abhängigkeit vom pH-Wert des wässrigen Reinigungsmediums beobachtet. Vorwiegend kommt H_2O_2 zum Einsatz, welches sich gut handhaben lässt, wohingegen es beim Einblasen von Luft während der Reinigung mittels Peressigsäurehaltiger Reinigungsmedien erhebliche Geruchsemissionen durch Essigsäure auftreten können.

Die besten Reinigungsergebnisse für Beläge, die durch Biofouling entstanden sind, lassen sich aber mittels Chlorbleichlauge erzielen. Hier stellt das Hypochlorit das Sauerstoff-abspaltende Agens dar. Als Nebenreaktionen werden dabei jedoch unerwünschte Chlorierungsreaktionen mit dem von den Membranen abgelösten organischen Material beobachtet. Dabei wird das biologische Material durch oxidative und hydrolytische Bindungsspaltungen sowie Chlorierungsreaktionen in kleinere chlorierte oder auch nicht-chlorierte organische Moleküle zerlegt, welche dann durch überschüssiges Chlorierungsreagenz noch weiter chloriert werden können. Dabei entsteht ein komplexes Gemisch polarer und unpolarer organischer Chlorverbindungen mit z.T. bedenklichem toxikologischen Potential. Die im Reinigungsabwasser so erzeugten Verbindungen können teilweise mittels des Abwasserabgaben-relevanten Parameters AOX (Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen) erfasst werden und sind deshalb beim Kläranlagenbetreiber höchst unerwünscht. Wegen der hohen Effizienz bei der Membranreinigung wurden diese Verfahren dennoch zur Reinigung eingesetzt und die Bildung AOX-relevanter Stoffe wohl oder übel billigend in Kauf genommen.

4.3 Reinigungsverfahren

Auf den derzeit in Betrieb befindlichen Membranbelebungsanlagen werden folgende Reinigungsverfahren praktiziert:

◆ In – Situ

■ im belebten Schlamm

■ in Reinigungslösung

■ An Luft

Die Membranmodule werden im eingebauten Zustand in belebtem Schlamm chemisch gereinigt.

Die Zugabe der Chemikalien erfolgt von der Permeatseite. Die Membranmodule werden in der Reinigungslösung chemisch gereinigt. Die Zugabe der Chemikalien kann von der Permeat- oder Schlammseite (direkt ins Membranfilterbecken) erfolgen.

Der Wasserspiegel wird bis unterhalb der Membranmodule abgesenkt. Die Membranmodule hängen im eingebauten Zustand frei in der Luft. Die Zugabe der Chemikalien erfolgt nur von der Permeatseite.

◆ Externe Reinigung

Die Membranmodule werden aus dem Membranbelebungsbecken herausgezogen und in eine externe „Waschzelle“ eingeführt. Die Reinigungswässer in der Waschzelle werden auf 30 °C bis 36 °C temperiert.

4.3.1 In-Situ-Reinigung

Die In-Situ-Reinigung ist für alle Membransysteme geeignet.

Bei den Zenon-Systemen wird die In-Situ-Reinigung auch als Zwischenreinigung in kurzen Zeitintervallen von 2 bis 7 Tagen durchgeführt (s. Abb. 4-2). Die Reinigungsschemikalie wird in diesem Fall mit der Permeatrückspülung von innen nach außen durch die Membrane gedrückt.

Die Reinigung findet in eine (oxidative) oder in zwei Phasen (oxidativ/sauer) mit sehr geringer Oxidationsmittelkonzentration (z.B. NaOCl - 150 mg/l Cl) statt. Die erzielbare Permeabilitätssteigerung nach dieser Reinigungsmethode beträgt ca. 10 % im Vergleich zur Ausgangspermeabilität. Auch die Wirkungsdauer ist relativ gering. Aus diesen Gründen wird der Reinigungsvorgang häufig wiederholt. Diese Reinigungsform ist jedoch für die dauerhafte Erhaltung der hydraulischen Leistung der Membrane allein nicht ausreichend.

Eine In-Situ-Reinigung mit hohen Konzentrationen von Oxidationsmitteln (z.B. NaOCl - 1.000 mg/l Cl oder H₂O₂ - 2.000 mg/l) und eine saurere Reinigung im Anschluss (z.B. mit Zitronensäure) wird als In-Situ-Hauptreinigung bezeichnet. Die Reinigungschemikalien werden permeatseitig oder schlammseitig (im Permeat), d.h. direkt in das Membranfilterbecken, zugegeben. Bei der Reinigung In-Situ in belebtem Schlamm wird ein großer Teil des Oxidationspotentials der Reinigungslösung im Belebtschlamm und nicht an der Membrane verbraucht.

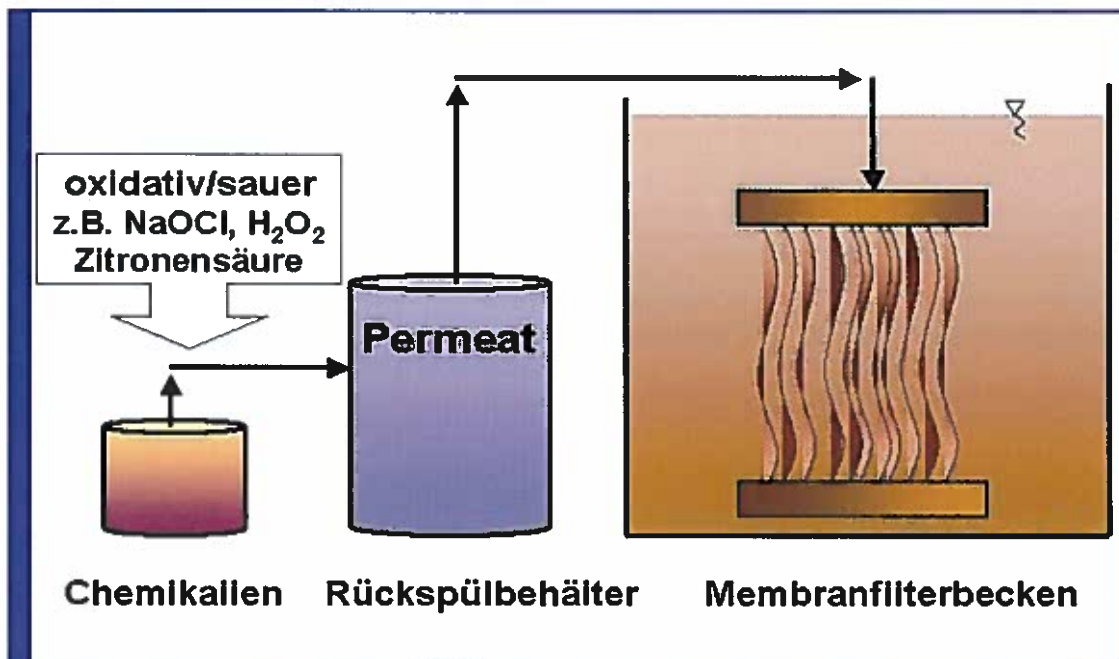


Abb. 4-2: Permeatrückspülung Abmit Reinigungschemikalien bei rückspülbaren Systemen

In Abhängigkeit von den angesetzten Konzentrationen und der Reinigungsdauer kann die schädigende Wirkung des Reinigungsmittels auf die Biomasse zu einer extremen Schaumbildung führen. Bei diesem Reinigungsverfahren kann die Permeabilitätserhöhung in sehr unterschiedlich sein.

4.3.2 Reinigung An der Luft

Damit die Reinigung an der Luft dauerhaft erfolgreich realisiert werden kann ist es erforderlich, mit dieser Reinigungstechnik bereits in der ersten Betriebsphase bei einer nahezu verschmutzungsfreien Membrane zu beginnen. Dieses Reinigungsverfahren wird bei einem sehr hohen Niveau der Permeabilität der Membranen durchgeführt, damit ist die Steigerung der Permeabilität relativ gering (s. Abb. 4-3).

Die regelmäßige Durchführung minimiert die Verluste der hydraulischen Leistung der Membrane in längeren Zeitabständen, so dass nach den vorliegenden Erfahrungen auf eine zusätzliche externe Reinigung 2 mal im Jahr verzichtet werden kann (s. Abb. 4-4).

Die seit vier Jahren gewonnenen Erfahrungen mit Hohlfaser-Kapillarmembranen beim Erftverband wie auch in den Niederlanden zeigen, dass die vorbeugende kontinuierliche Reinigung in kurzen Zeitabständen (1 - 2 Wochen) die dauerhafte hydraulische Leistungsfähigkeit der Membrane garantieren kann.

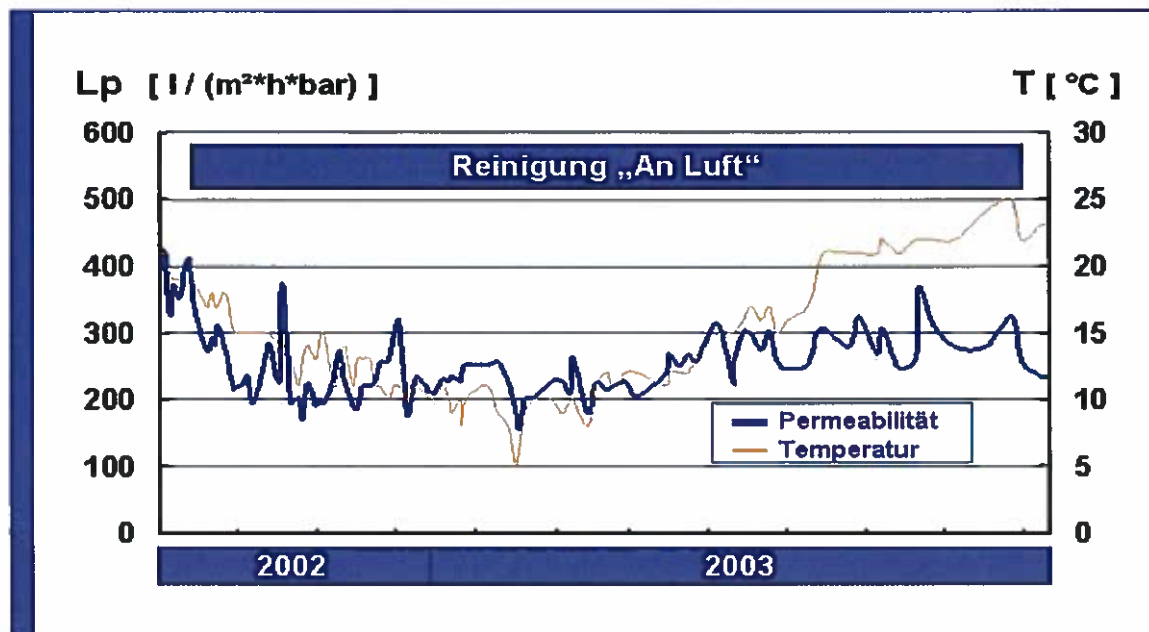


Abb. 4-3: Kläranlage Rödigen - Permeabilitätsverlauf mit Reinigung an der Luft

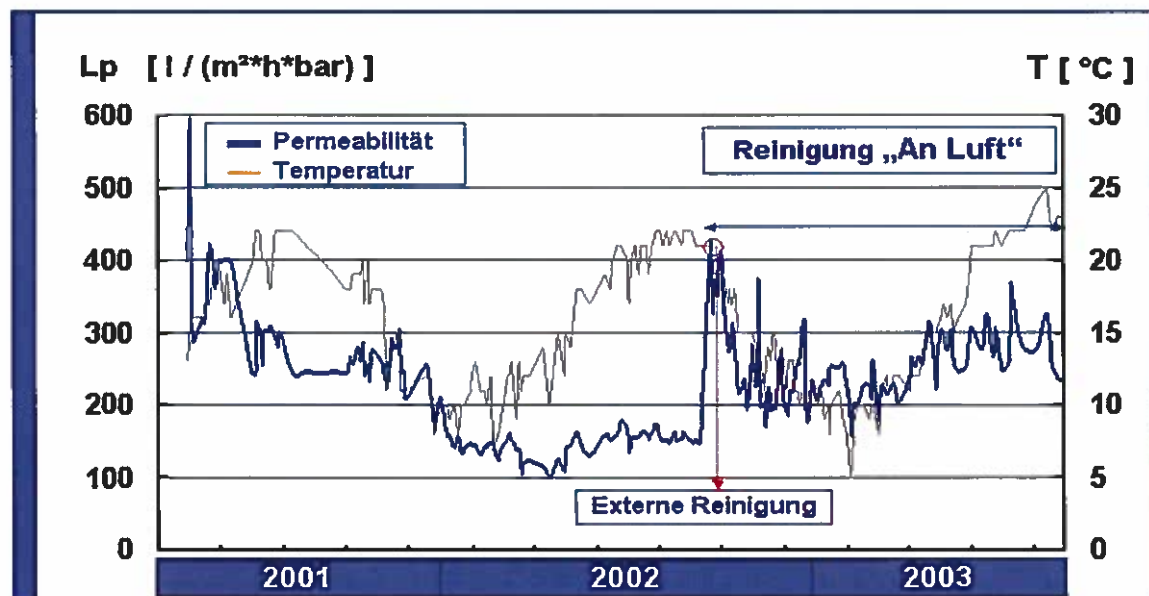


Abb. 4-4: Kläranlage Rödigen - Permeabilitätsverlauf ohne bzw. mit Reinigung an der Luft

Diese Reinigung „An der Luft“ ist jedoch nur bei den rückspülbaren Systemen möglich. Bei dieser Reinigung (s. Abb. 4-5) wird, der Belebtschlamm im Membranfilterbecken abgesenkt und das Reinigungsmittel von der Permeatseite (wie bei der Rückspülung) durch die Membrane gedrückt.

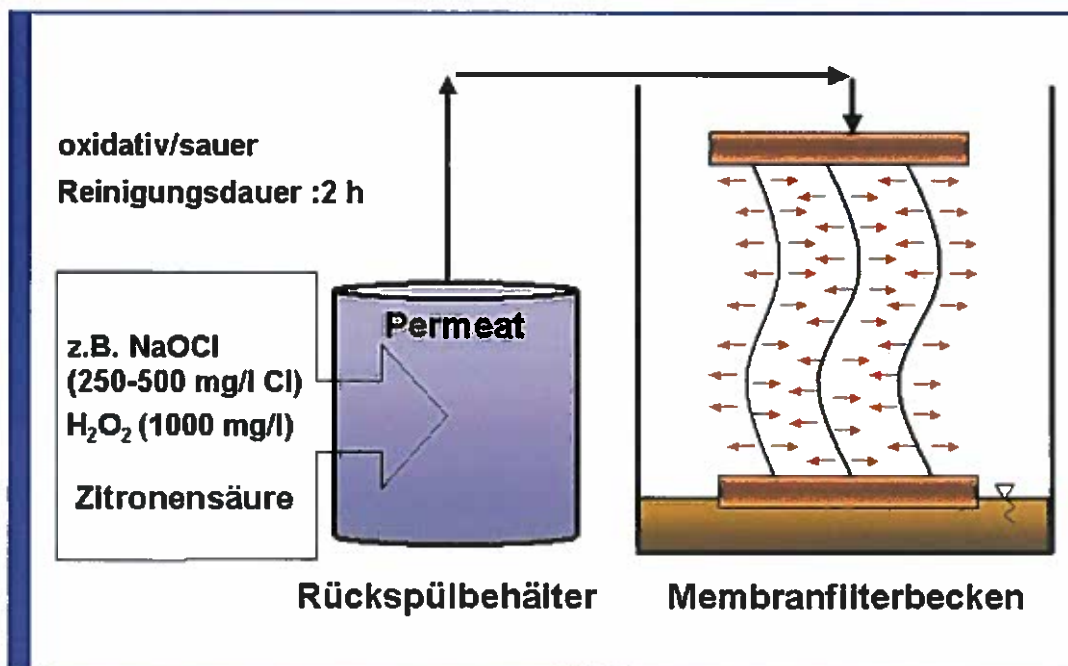


Abb. 4-5: Chemische Reinigung an der Luft

Die Reinigung findet ebenfalls in den zwei Schritten oxidative Reinigung und saure Reinigung statt.

Die eingesetzten Reinigungsmittel werden permeatseitig durch die Membranporen gedrückt. Damit wird die Membranoberfläche mit unverdünnter Reinigungskemikalie benetzt, was zur Lösung der Beläge (Verstopfungen) auf und in der Membrane führt. Die Einwirkzeit beträgt ca. 5 - 10 Minuten. Dieser Reinigungsschritt sollte mehrfach wiederholt werden und dauert üblicherweise incl. der Einwirkzeiten und den erforderlichen Zwischenspülungen ca. zwei Stunden.

Zu den Vorteilen dieses Verfahrens gehören:

- geringerer Reinigungsmittelverbrauch
- niedrigere Oxidationsmittelkonzentrationen
- Automatisierung der Reinigungsprozesse ist möglich
- langfristige hohe hydraulische Leistung der Membranen.

Negative Aspekte des Verfahrens sind:

- notwendiges Absenken des Abwasserspiegels im Membranfilterbecken
- Gefahr der ungleichmäßigen Verteilung des Reinigungsmittels an den Membranen.

4.3.3 Externe Reinigung

Eine andere Art der Hauptreinigung ist die externe Reinigung in einem an die Form der Membranmodule angepassten Behälter (s. Abb. 4-6). Die chemische Reinigung verläuft - ähnlich wie die „In-Situ-Reinigung“ - in zwei Phasen ab.

Der wesentliche Unterschied liegt in der Temperatur der Reinigungslösung, das in diesem Behälter auf ca. 30° C bis 35° C erwärmt wird. Um eine Verbesserung der Vermischung der eingesetzten Chemikalien im Waschbehälter zu erreichen, wird die Membrane während der Reinigung zusätzlich belüftet und die Chemikalie wird umgewälzt.



Abb. 4-6: Reinigung in externer Waschanlage

Die Reinigung in dieser externen Waschanlage führt zu einer extremen Erhöhung der Permeabilität. Die Effektivität dieses Verfahrens ist jedoch mit großem betrieblichen Aufwand verbunden. Daher wird versucht, die externe Reinigung bei einigen Anlagen durch andere Reinigungsverfahren zu ersetzen bzw. bei neu geplanten Anlagen direkt in den Membranfilterbecken zu realisieren.

Bei der Planung von Membranbelebungsanlagen sollte dieses externe Verfahren unbedingt aus Gründen der Betriebssicherheit (evtl. extremer Verlust der Permeabilität) vorgesehen werden



Abb. 4-7: Neue externe Waschzelle – Sprüheinrichtung in der Membrankammer.

Im Jahre 2003/2004 wurde mit der finanziellen Unterstützung des Landes Nordrhein-Westfalen eine eigene externe Waschzelle gebaut (s. Abb. 4-7). Die neue Membrankammer ist mit einer Sprüheinrichtung ausgestattet. Der Wasserstrom soll die Membranzwischenräume von eventuellen Schlammmassen und restlichen Chemikalien befreien. Die eingebaute Steuertechnik (s. Abb. 4-8) überwacht die Reinigungsvorgänge. Die neue Anlage eignet sich zur Entwicklung neuer Reinigungsstrategien.



Abb. 4-8: Neue externe Waschzelle – Steuer-, Maschinentechnik

4.3.4 Alternative Reinigungskonzepte

Alternative Reinigungskonzepte mit enzymatischen oder chlorfreien Reinigungsmitteln wurden ausschließlich mit den vorkonfektionierten Produkten der verschiedenen Hersteller untersucht. Es handelte sich um Produktlinien, die nach Aussagen der Lieferanten für den Einsatz in der Membrantechnik geeignet sind.

Bei Untersuchungen auf der Membranbelebungsanlage Rödlingen zeigten diese Reinigungsmittel im Vergleich zur Reinigung mit Natriumhypochlorit nur geringfügige Verbesserungen der Permeabilität. Versuche mit einem Reinigungsmittel auf der Basis von Wasserstoffperoxid in Verbindung mit Peressigsäure bewirkten bei einem sehr hohen Verbrauch des Reinigers und einer Temperatur bis zu 32° C nur geringfügige Verbesserungen der Permeabilität.

Die getesteten enzymatischen Reinigungsmittel erforderten zur Sicherstellung des Reinigungsvorgangs an allen Membranfasern eine permanente und vollständige Umwälzung der Reinigungslösung. Eine Umwälzung mittels Rührwerk war bei den Versuchen nicht realisierbar. Die ersatzweise genutzte Cross-Flow Belüftung des Moduls führte zu sehr starker Schaumbildung (s. Abb. 4-9).



Abb. 4-9: Schaumbildung bei der Reinigung mit enz. Reinigungsmittel

Nach dem Reinigungsvorgang war nur der äußere Bereich des Membranmoduls optisch gereinigt (s. Abb. 4-10). Die Innenräume des Moduls wiesen nahezu unveränderte Verschmutzungen auf, da die Reinigungslösung nicht bis in diese Bereiche vordringen konnte (s. Abb. 4-11).

Die beobachteten Nebenwirkungen wie extreme Schaumbildung oder hohe Auflagen hinsichtlich Lagerung bzw. Verwendung die hohen Produktpreise führten insgesamt zum Ausschluss dieser Reinigungsmittel.

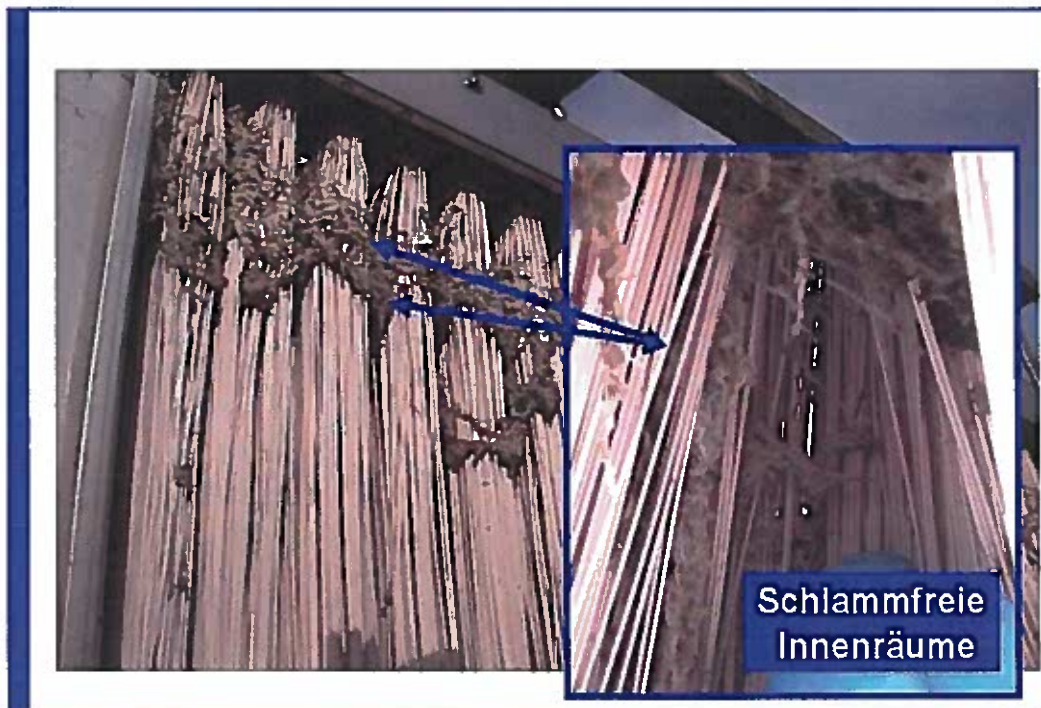


Abb. 4-10: Membrane nach der chemischen Reinigung mit NaOCl



Abb. 4-11: Membrane nach der chemischen Reinigung mit enzymatischem Reinigungsmittel.

4.4 Reinigungsmittel - NaOCl - Charakteristik und Ansatzweise

Weltweit zeigen die Erfahrungen der Betreiber auf den Membranbelebungsanlagen die Notwendigkeit der regelmäßigen chemischen Reinigung der Membranen. Die Vorgehensweise ist in Abhängigkeit des Membranfiltersystems und der Anordnung der Membranen unterschiedlich, aber die Reinigungsschritte und die angewendeten Chemikalien sind vergleichbar. Das bisher effizienteste Reinigungsverfahren basiert auf dem Einsatz von NaOCl, was insbesondere in Deutschland wegen der AOX-Bildung zu Problemen für den Anwender führt.

Wegen der unerwünschten AOX-Belastung im Ablauf der Kläranlage, die durch die Anwendung von NaOCl entsteht, wird z. Zt. beim Erftverband eine Methode zur Vorbehandlung der Spülabwässer erarbeitet, die die auftretende AOX-Konzentration deutlich vermindern soll und eine Schaumbildung verhindert. Diese Untersuchungen werden gemeinsam mit dem Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen durchgeführt.

4.4.1 Erfassung- und Eliminationsmethoden der AOX-Verbindungen nach der Membranreinigung mit NaOCl

AOX steht für "Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen" und stellt ein Maß für die Summe von organischen Verbindungen in einem Wasser oder Abwasser dar, die Chlor, Brom und/oder Jod im Molekül enthalten und an Aktivkohle adsorbierbar sind, dar. Hinter dem AOX verbergen sich unerwünschte Stoffe, da diese bei der biologischen Abwasserreinigung aufgrund ihrer Schwerabbaubarkeit, ihrer Toxizität gegenüber der Abwasserbiozönose und ihrer Anreicherung im Klärschlamm zu erheblichen Problemen für die Kläranlagenbetreiber führen können.

Der AOX stellt eine summarische Wirkungs- und Stoffkenngröße dar und wird mit Hilfe der in den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung (DEV) genannten genormten Bestimmungsmethode EN 1485, vormals DIN 38409-14 (DEV H 14) bestimmt (in stark salzhaltigen Abwässern bedient man sich der DIN 38409-22 (DEV H 22)). Die Bestimmung des AOX basiert auf einer analytischen Konvention. "Er ist ein Maß für die Summe von organisch gebundenem Chlor, Brom und Jod (aber nicht Fluor), die an Aktivkohle (EN 1485) unter festgelegten Bedingungen adsorbiert werden können und, falls die Probe nicht filtriert wird, sich an oder in den ungelösten Stoffen befinden".

Das bedeutet: Verändert man die Adsorbierbarkeit der halogenhaltigen Verbindungen in dem Wasser bzw. Abwasser, z.B., indem die Moleküle durch chemische, biochemische oder physikalische Prozesse polarer werden und daher nicht mehr von der zur AOX-Bestimmung eingesetzten Aktivkohle adsorbiert werden, so beeinflusst man auch den bestimmbaren AOX-Gehalt nachhaltig!

Aber nicht alle oxidativen Verfahren führen vordergründig über eine Verminderung der Adsorbierbarkeit der Stoffe zu einer Verminderung des AOX-Gehaltes. Vielmehr lassen sich mit Hilfe einiger oxidativer Verfahren vermehrt auch halogenorganische Verbindungen durch Molekülzerstörung eliminieren.

4.4.2 Untersuchungen zur Elimination von AOX bzw. Halogenorganischer Verbindungen (HOV) mittels physikalisch-chemischer und physikalischer Verfahren

4.4.2.1 Methoden zur Elimination von AOX bzw. HOV

Vorwiegend bedient man sich zur Elimination von AOX bzw. HOV oxidativer physikalisch-chemischer Verfahren, wobei es zur Zerstörung der halogenierten Moleküle kommen kann. Jedoch auch das Phänomen

der Nichtadsorbierbarkeit aufgrund der Umwandlung in stark polare halogenierte organische Verbindungen führt aufgrund der analytischen Konvention, der man sich bei der Durchführung der AOX-Bestimmung unterwirft, zu einer Verminderung des AOX. Problematisch dabei kann sich eine durch starke Oxidationsmittel wie z.B. Ozon oder H_2O_2 allein oder in Kombination mit UV bedingte Entwicklung von "aktivem Chlor bzw. Brom" aus anorganischen Halogenverbindungen, welche im Reaktionsmedium enthalten sind, auswirken.

Zum Einsatz sind unterschiedlichste Verfahren geeignet, wie z.B.:

- - Ozonbehandlung
- - H_2O_2 -UV-Behandlung
- - Kombinationen: Ozon-UV, Ozon- H_2O_2 -UV
- - Oxidation mit Peroxoverbindungen (Peroxodisulfat)
- - Oxidative Behandlung mit Chlor
- - Oxidation mittels Fenton's Reagenz (Fe^{2+} und H_2O_2)
- - Oxidation mittels Foto-Fenton (Fe^{2+} , H_2O_2 und UV)
- - Hoch- und Niederdruckoxidation mittels O_2

Ebenso lassen sich Verfahren wie die Verbrennung oder eine physikalisch-chemische Behandlung mittels Titandioxid-UV zur gezielten Elimination von halogenierten Stoffen aus den Membran-Reinigungsabwässer erfolgreich einsetzen.

Auch die Adsorption an Aktivkohle stellt ein sehr probates, jedoch nicht gerade kostengünstiges Mittel zur Verminderung des AOX und der HOV in diesen Abwässern dar. Vielmehr wird dieses Verfahren insbesondere im Trinkwasseraufbereitungsprozess zur Verminderung sowohl unpolarer als auch polarer organischer, evtl. halogenerter Spurenstoffe eingesetzt.

Vergleicht man die Oxidationspotentiale von H_2O_2 bzw. O_3 , so kann man erkennen, dass die aus H_2O_2 gebildeten OH-Radikale sowohl im Sauren als Basischen außerordentlich starke Oxidationsmittel darstellen:



4.4.3 Effizienz ausgewählter Behandlungsmethoden zur Elimination von AOX- bzw. HOV-Verbindungen bei Verwendung der AOX-Bestimmung als Eliminationskriterium

Zur Elimination der mittels AOX erfassbaren Stoffen aus Reinigungsabwässern, die durch saure und alkalische Reinigung von Membranen unter Zuhilfenahme von Chlorbleichlauge (Hypochloritlösung) entstanden waren, wurden in Laborversuchen eine physikalische und zwei physikalisch-chemische Eliminationsmethoden durchgeführt.

Als physikalische Eliminationsmethode wurde die Adsorption der gebildeten, mittels AOX erfassbaren Stoffe an Aktivkohle untersucht. Dazu wurden unterschiedliche Mengen pulverisierter A-Kohle eingesetzt. Nach Vermischung mit dem AOX-belasteten Reinigungsabwasser wurde eine Adsorptionsphase von 60 min eingehalten und danach der Gehalt an AOX bestimmt. Bei einer AOX-Ausgangskonzentration von $1840 \mu\text{g/L}$

konnten zwischen 33 und 84 % AOX eliminiert werden, wenn zwischen 50 und 500 mg A-Kohle zur Adsorption eingesetzt wurden (s. Abb. 4-12).

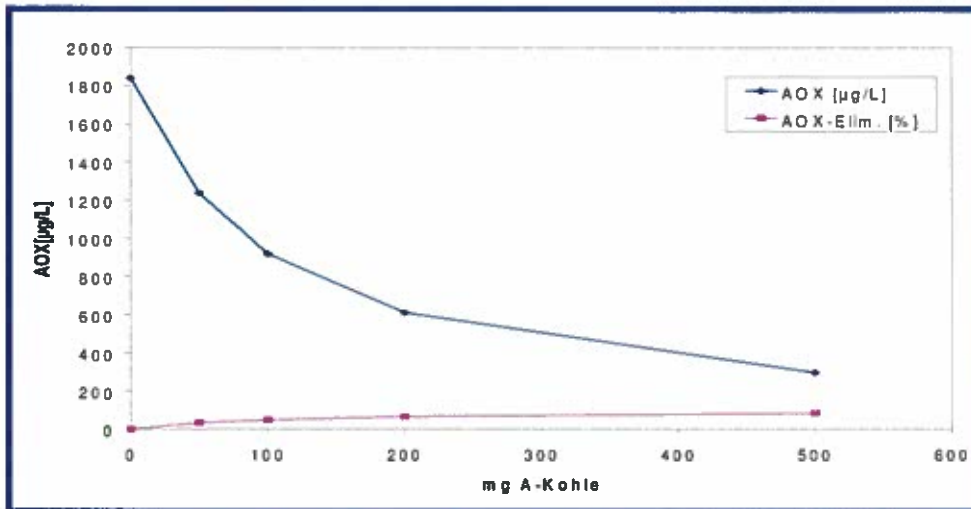


Abb. 4-12 Verfolgung der AOX-Elimination aus Membranreinigungsabwässern über die Zeit unter Einsatz von A-Kohle, Chemviron F 400.

Eine oxidative Behandlung mittels Ozon und die Oxidation mittels Fenton's Reagenz (Fe^{2+} und H_2O_2), d.h., mittels physikalisch-chemischer Eliminationsverfahren, wurde ebenfalls orientierend durchgeführt. Dabei wurde die Elimination einer natürlichen AOX-Belastung von 5.500 µg/L bzw. einer durch Spiken dieser Probe mittels p-Chlorphenol auf ca. 15.000 µg/L aufgestockten Belastung in Abhängigkeit von den eingesetzten Oxidationsmitteln und von der Zeit untersucht. Zur Ermittlung der Elimination wurde die AOX-Bestimmungsmethode eingesetzt.

Der Einsatz von Fenton's Reagenz (Fe^{2+} und H_2O_2) bzw. eine Behandlung mittels Ozon (O_3) führten zu einer AOX-Elimination von bis zu 65 %! (s. Abb. 4-13). Beim Vergleich der Eliminationseffizienz von Fenton mit O_3 erwiesen sich beide Oxidationsmittel trotz des geringeren Oxidationspotentials der aus Ozon Reagenzien zur AOX-Elimination! Es wird vermutet, dass die Oxidation, d.h., die Zerstörung bzw. Umwandlung der Stoffe in polarere, schwerer A-Kohle adsorbierbare Spezies, bei aromatischen Stoffe durch O_3 selektiver und deshalb mit besserer Effizienz verläuft, während die bei Fenton/ H_2O_2 entstehenden OH-Radikale außerordentlich unselektiv alle oxidierbaren Stoffe angreifen und dort abreagieren!

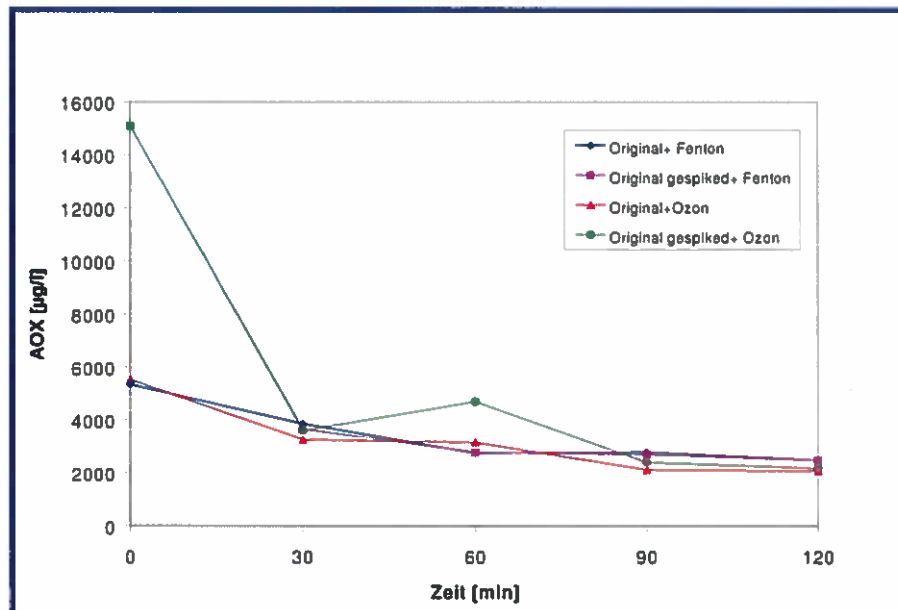


Abb. 4-13 Verfolgung der AOX-Elimination durch oxidative Verfahren aus ungespikten und gespikten Membranreinigungsabwässern über die Zeit. Oxidationsmittel: Fenton's Reagenz und Ozon.

Das Vorhandensein geringer Anteile aromatischer halogener Verbindungen im Reinigungsabwasser wird damit erklärt, dass bei der Reinigung mittels Chlorbleichlauge, die im Überschuss eingesetzt wird, aus dem organischen Material ein Teil unpolarer aromatischer, halogener Verbindungen entsteht. Diese gehören bei dem mittels Hypochlorit durchgeführten Reinigungsprozess zu den thermodynamisch begünstigten Stoffen und damit auch stabilen Verbindungen, die sich dort bilden.

Offensichtlich wird bei diesem Versuch, dass die auf "natürliche Weise aus Hypochlorit und Citronensäure erhaltene AOX-Belastung" anders als die aufgestockte Belastung mit den Oxidationsreagenzien reagiert. Während die aus Hypochlorit und Citronensäure erhaltene AOX-Belastung in den ersten 30 Minuten kaum eliminiert wird, vermindert sich die p-Chlorphenolbelastung durch beide Oxidationsreagenzien in gleicher Weise, so dass bereits nach 30 min nur noch der "refraktäre" AOX-Anteil aus der "natürlichen Belastung" übrigbleibt und in den verbleibenden 90 min nur noch geringfügig vermindert wird. Das bedeutet: Die Elimination einer auf "natürliche Weise aus Hypochlorit und Citronensäure erhaltenen AOX-Belastung" gelingt mit sehr viel geringerem Wirkungsgrad als die durch Zudosierung erhaltene AOX-Belastung.

Wie die Abb. 2 dennoch zeigt, kann man mittels oxidativer Verfahren eine AOX-Elimination erreichen - wenn man die standardisierte AOX-Bestimmung als Grundlage zum Monitoring nutzt!

Definitionsgemäß versteht man unter der Elimination eines Stoffes aber eine Entfernung und nicht (!) eine nicht-mehr-Erfassung aufgrund von Eigenschaftsänderungen (unpolare Struktur → polare Struktur)!

Es kann davon ausgegangen werden, dass somit zwar der AOX vermindert wird, halogenierte Verbindungen aber dennoch vorhanden sind, aber nicht mehr erfasst werden können. Das nützt zwar dem Anlagenbetreiber vordergründig, kann aber im Vorfluter zu unerwünschten Erscheinungen führen. Will man deshalb aber weitergehende Informationen zur AOX-Elimination bzw., besser gesagt, zur nicht-mehr-Erfassung dieser

neuen Derivate erhalten, so hat man andere Nachweisverfahren einzusetzen, die möglichst eine substanzspezifische Erfassung der halogenierten Stoffe und ihrer Derivate ermöglichen.

Nur so kann es gelingen, herauszufinden, ob der Grund für die Elimination die veränderte Adsorbierbarkeit an der Aktivkohle zur AOX-Bestimmung war oder ob die halogenierten Verbindungen mineralisiert wurden.

4.4.4 Einsatz ausgewählter Nachweismethoden bei der Elimination von AOX bzw. HOV

Adsorbierbare organische Halogenverbindungen werden, anders als Nährstoffe in Abwässern, i.d.R. im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich gefunden. Die Summenparameter-Bestimmung nach thermischer Mineralisation erfolgt in Chlorid-Äquivalenten. D.h., alle nach der Verbrennung in Form ihrer Halogenwasserstoffsäuren vorliegenden vormals organischen Halogene werden subsummiert und als Chlorid-Äquivalent angezeigt. Da die Einzelgehalte der organischen Halogenverbindungen sehr viel geringer sind als die der Nährstoffe, wird bei einer Einzelstoffbestimmung, die immer auch eine chromatographische Vortrennung voraussetzt, die Nachweisgrenzen der halogenierten Verbindungen in entsprechender Weise beeinflusst, d.h., ihr Nachweis gestaltet sich nicht immer ganz einfach. Dies wiederum setzt zur Erfassung der organischen Halogenverbindungen hoch-sensitive und selektive Detektoren voraus. Anhand von Beispielen mittels realer Proben soll der Nachweis dieser Stoffe diskutiert werden. Limitierungen der Nachweis- und Identifizierungsverfahren sollen dabei aufgezeigt werden.

Ein hoch-sensitiver und selektiver Detektor ist der Elektroneneinfang-Detektor (ECD). Der ECD ist ein nicht-substanzspezifischer Detektor, der flüchtige oder durch Derivatisierung flüchtig gemachte elektronenreiche Verbindungen wie z.B. die Organohalogenverbindungen, wie sie bei der AOX-Bestimmung als Summe erfasst werden, als Einzelstoffe in Form eines Signals anzeigt, wenn sie zuvor durch eine chromatographische Auftrennung gegangen sind. Es muss aber bedacht werden, dass nicht jedes ECD-Signal in einem GC-ECD Chromatogramm auch einer halogenorganischen Verbindung entstammt. Von höherer Selektivität, jedoch geringerer Sensitivität in Bezug auf halogenorganische Verbindungen wäre der Atomemissionsdetektor (AED), der eine element-spezifische Detektion zulässt. Dennoch wird für die Bestimmung der unzersetzt flüchtigen HOV üblicherweise der kostengünstigere und sehr viel empfindlichere ECD nach gaschromatographischer Trennung benutzt. Dieser spricht auf Atome mit großer Elektronenaffinität an, wie man sie z.B. bei den Halogenatomen findet, wobei darüber hinaus mit zunehmender Anzahl der elektronenreichen Atome im Molekül noch eine gesteigerte Empfindlichkeit des Detektors beobachtet werden kann.

Untersucht man mittels GC-ECD Hexanextrakte von Reinigungslösungen aus der Behandlung von Membranen mittels Chlorbleichlauge und vergleicht diese mit den Ergebnissen von Extrakten nach Behandlung dieser Abwässer mittels Fenton/ H_2O_2 bzw. O_3 , wie in den Abbildungen (s. Abb. 4-14 Abb. 4-15. 3 und 4 gezeigt, so können folgende Rückschlüsse gezogen werden (Dabei ist zu berücksichtigen, dass 1. die Intensitäten der Signale, um überhaupt noch etwas erkennen zu können, jeweils auf die Ausgangsintensitäten normiert sind, 2. wird postuliert, dass alle Signale von halogenorganischen Stoffen am ECD hervorgerufen werden):

1. Die Chromatogramme der Hexanextrakte der Reinigungslösungen aus der Behandlung von Membranen mittels Chlorbleichlauge (A) unterscheiden sich untereinander stark aufgrund ihres Inhaltsstoffspektrums.

Während in Abb. 4-14 A sehr viele leichtflüchtige Stoffe entstanden sind (Signale < 10 min), erscheint das intensivste Signal in Abb. 4-15 A bei > 15 min.

2. Bei der Behandlung der AOX-haltigen Reinigungsabwässer mittels Fenton (s. Abb. 4-14.B bzw. Abb. 4-15B) bilden sich aus unterschiedlichsten Ausgangsprodukten (vgl. Abb. 4-14A und Abb. 4-15A) dennoch Mischungen vergleichbarer Stoffe, d.h., es entstehen aus unterschiedlichsten Stoffen bevorzugt die thermodynamisch begünstigten halogenierten Produkte.
3. Bei der Behandlung der AOX-haltigen Reinigungsabwässer (Abb. Abb. 4-14A bzw. Abb. 4-15A) mittels Ozon (s. Abb. 4-14C bzw. Abb. 4-15C) bilden sich sehr unterschiedliche Mischungen halogener Verbindungen. Ihnen gemeinsam ist die geringere Flüchtigkeit gegenüber ihren Ausgangsprodukten, erkennbar an der höheren Retentionszeit während der GC-Trennung.
4. Bei der Behandlung der Reinigungsabwässer (A) mittels Fenton (B) bzw. Ozon (C) nimmt in allen Fällen die Intensität der ECD-Chromatogramme ab (Abb. 4-14 : 1000 → 400 → 140 bzw. Abb. 4-15 : 600 → 500 → 120).

Grob vereinfacht dargestellt, an den Signalhöhen festgemacht, bedeutet dies, dass bei beiden Reinigungsabwässern die Summen der Konzentrationen der halogenierten Stoffe z.T. dramatisch abnehmen. Bei der Fenton-Behandlung mit dem Abwasser aus Abb. 3 um 60 % während durch Ozonbehandlung 86 % eliminiert werden. Das Abwasser aus Abb. 4A lässt sich weniger effizient von flüchtigen halogenorganischen Stoffen reinigen. Die Fenton-Behandlung des Abwassers aus Abb. 4 eliminiert die mittels ECD erfassten Stoffe um 20 % während durch Ozonbehandlung 80 % eliminiert werden können.

Verwendet man statt der Mischung der halogenorganischen Verbindungen des Reinigungsabwassers definierte Einzelverbindungen zwecks Verfolgung des Eliminationsergebnisses durch Fenton- bzw. Ozonbehandlung, wie in den Abb. 5 und 6 gezeigt, so entstehen auch hier bevorzugt thermodynamisch begünstigte halogenierte Produkte.

In Abb. 4-16 werden ein mono-Chlorphenol- und in Abb. 4-17 ein Dichlorphenol-Standard mittels Fenton- bzw. Ozon behandelt. Beide Chlorphenole werden weitestgehend eliminiert. In diesen Wässern, die mittels Fenton ebenso wie durch Ozon behandelt wurden, beobachtete man in allen Extrakten der Chlorphenol-gespikten Wässer zwei durch die Behandlung ganz neu entstandene charakteristisch strukturierte Signalgruppen:

- Fenton-Behandlung: Triplet bei 3,5-4,3 min und Multiplett bei 7,9-9,6 min
- Ozon-Behandlung: Triplet bei 4,1-5,0 min und Multiplett bei 7,9-9,6 min

Dieses Ergebnis bestätigt auch hier die Bildung thermodynamisch begünstigter halogener Produkte, deren Struktur aber weitestgehend durch die Chlorphenolstruktur vorgeprägt zu sein scheint.

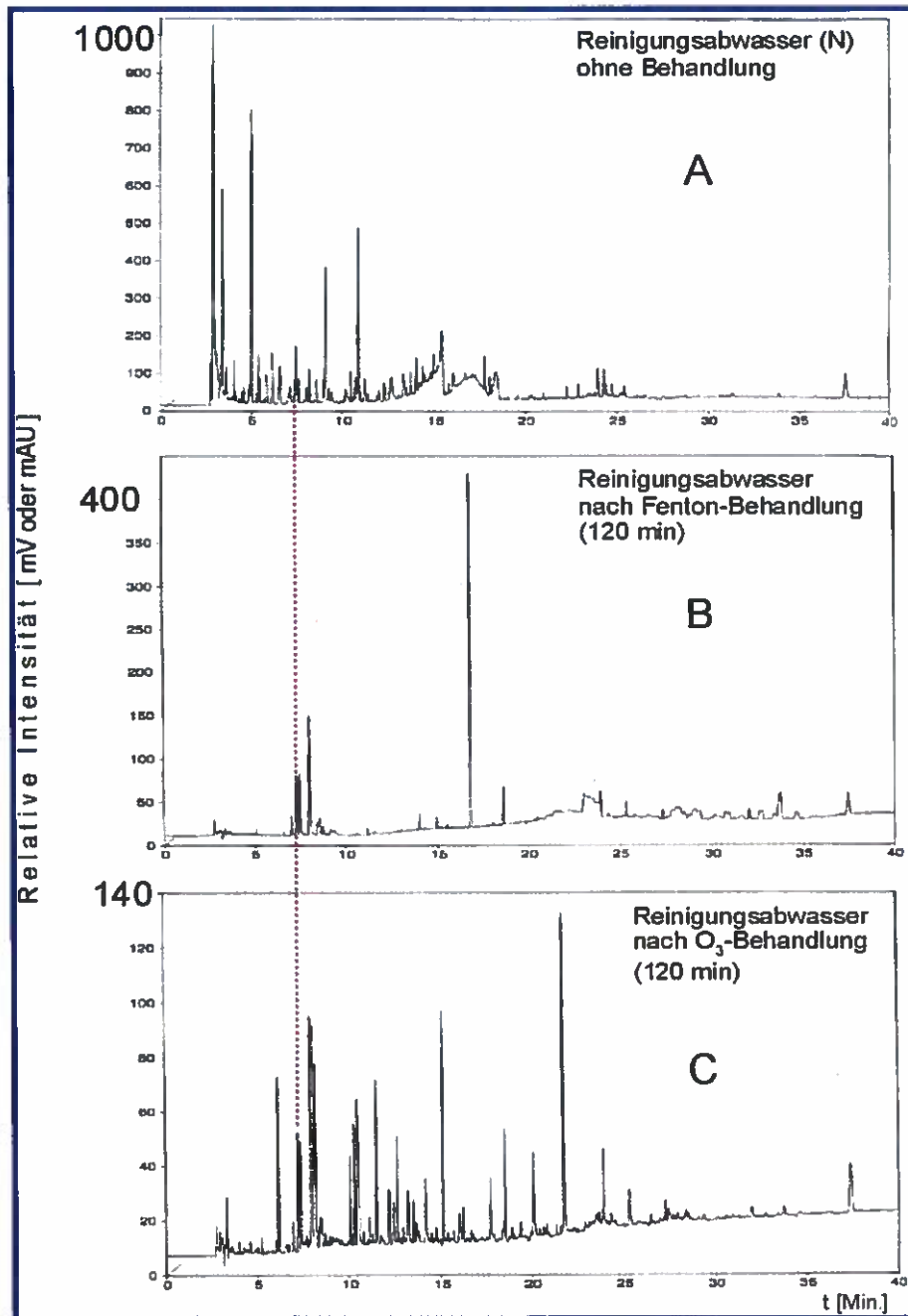


Abb. 4-14 Untersuchungen zur oxidativen Elimination von AOX aus Membranreinigungs-abwässern. Trennung der mittels flüssig/flüssig-Extraktion angereicherten halogenierten Stoffe nach unterschiedlichen oxidativen Behandlungen: (A) Unbehandeltes AOX-haltiges Reinigungsabwasser, (B) Abwasser aus (A) nach 120 min Fenton-Behandlung, (C) Abwasser aus (A) nach 120 min Ozon-Behandlung. Detektion

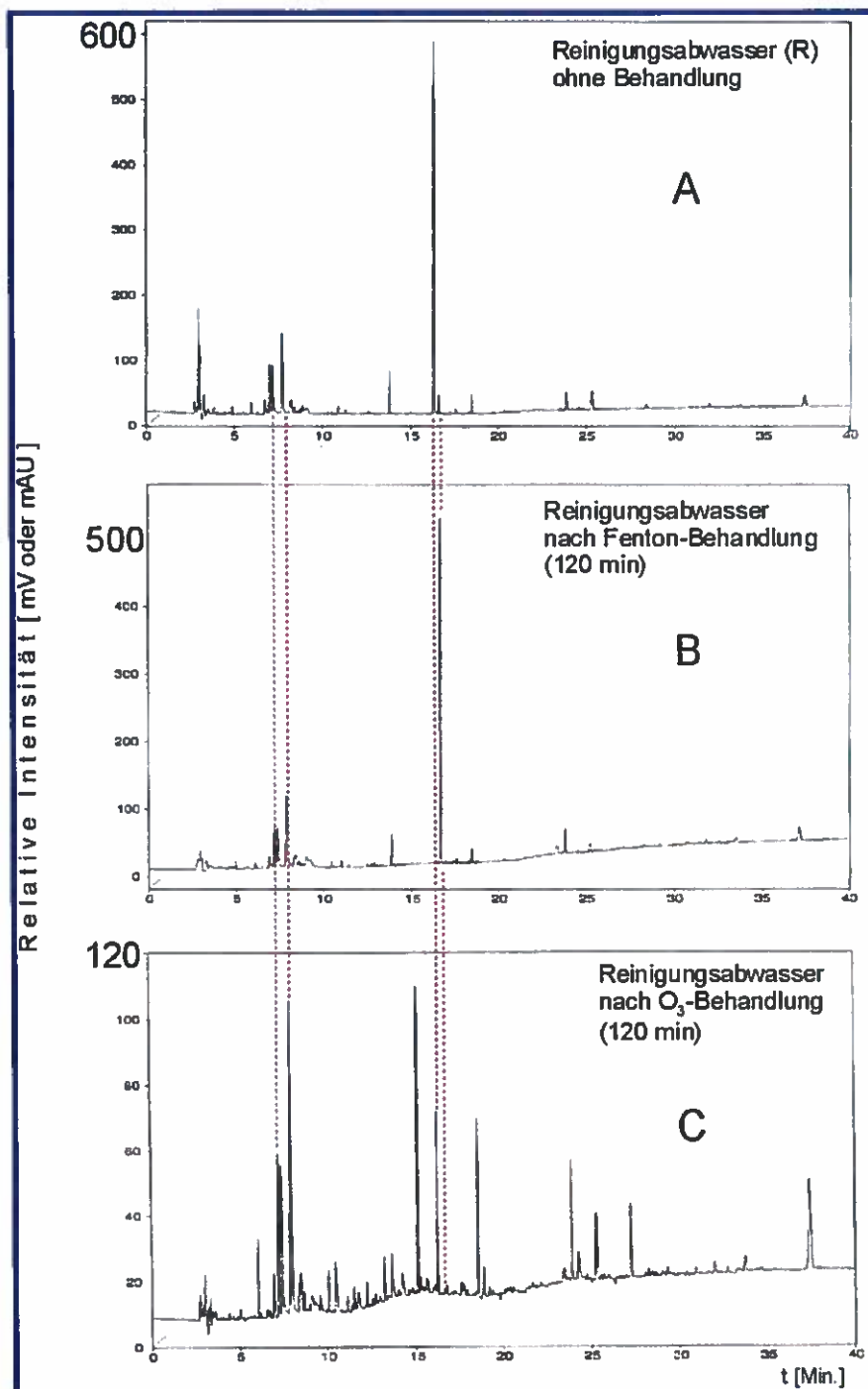


Abb. 4-15 Untersuchungen zur oxidativen Elimination von AOX aus Membranreinigungs-abwässern wie in Abb. 3: (A) Unbehandeltes AOX-haltiges Reinigungsabwasser, (B) Abwasser aus (A) nach 120 min Fenton-Behandlung, (C) Abwasser aus (A) nach 120 min Ozon-Behandlung. Detektion mittels Elektroneneinfangdetektor

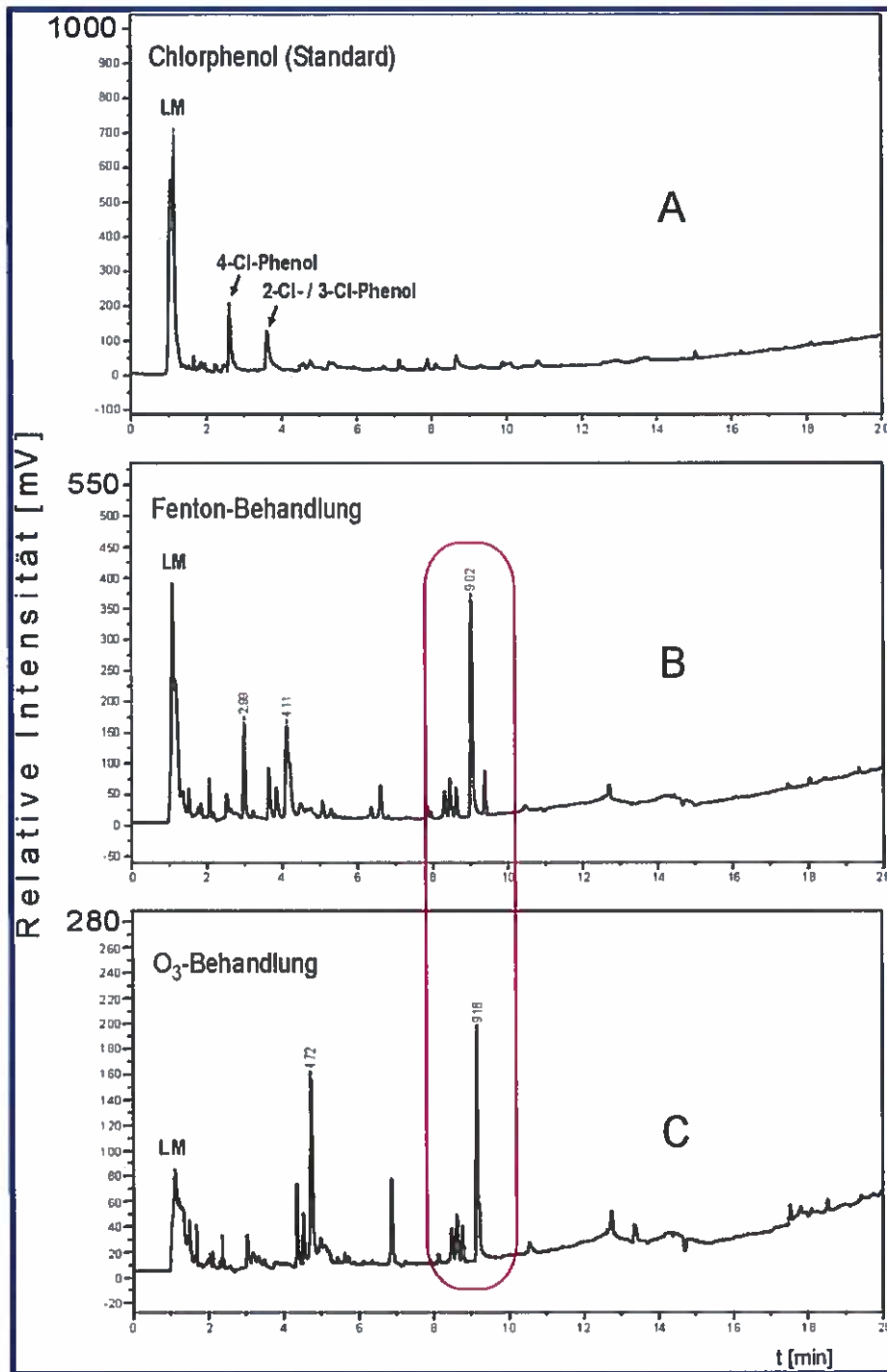


Abb. 4-16: Untersuchungen zur oxidativen Elimination des zugegebenen, AOX-verursachenden Standards p-Chlorphenol (4-Chlorphenol, verunreinigt mit in 2- und 3-Position substituiertem Chlorphenol). GC-Trennung mit ECD-Detektion. (A): Unbehandelte Probe; (B): Probe (A), 120 min mit Fenton's Reagenz behandelt; (C): Probe (A) nach 120 min Ozon-Behandlung

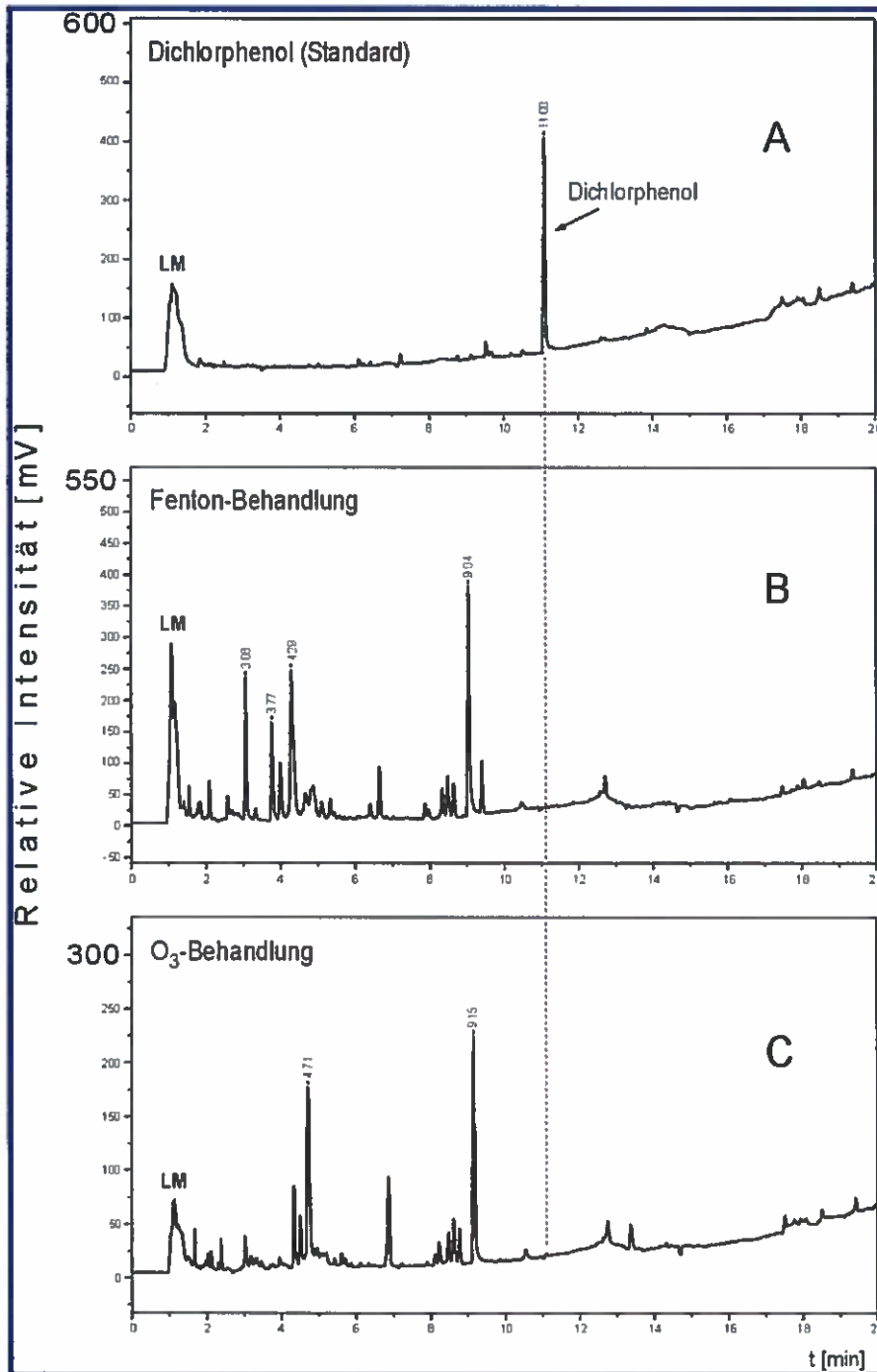


Abb. 4-17: Untersuchungen zur oxidativen Elimination einer mit der Standardverbindung Dichlorphenol gespikten Abwasserprobe. GC-Trennung mit ECD-Detektion. (A): Unbehandelte, gespikte Probe; (B): Probe (A) 120 min mit Fenton's Reagenz behandelt; (C): Probe (A) nach 120 min

Das eingesetzte Verfahren der GC-ECD Trennung und Detektion gestattet leider nicht die Identifikation der im Chromatogramm angezeigten Stoffe, so dass zu deren Identifikation Vergleichsverbindungen notwendig wären, die aber nicht verfügbar sind.

Als Alternativen böten sich wichtigste Vertreter an: Die Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie (NMR) neben der Schwingungsspektroskopie (IR) und der Massenspektrometrie (MS).

In den Untersuchungen wurde versucht, mittels Massenspektrometrie substanzspezifische Informationen zu den Vielstoffgemischen zu erhalten. Die wichtigsten Ionisierungstechniken für die Identifikation unzerstört verdampfbarer, unbekannter Stoffe nach Auftrennung mittels GC stellen die Elektronenstoß- (EI; electron impact) und die Chemische Ionisation (CI) dar. Im Gegensatz zur zerstörungsfreien Schwingungsspektroskopie, wo die miteinander verbundenen Atome nur zu Schwingungen angeregt werden, kommt es beim Elektronenstoß-Ionisierungsprozess zu Bindungsbrüchen unter Bildung von Fragmentionen. Diese werden registriert und dienen der Identifikation. Die in den untersuchten Reinigungsabwässern vorhandene Matrix dominiert jedoch die Ionenstromchromatogramme, so dass die in niedrigster Konzentration vorkommenden halogenorganischen Verbindungen nicht mehr erkannt werden können. Abhilfe verschafft hier das Verfahren der negativen chemischen Ionisation (NCI). Die elektronenreichen halogenorganischen Verbindungen neben einigen anderen elektronenreichen Stoffen (z.B. Nitroverbindungen) lassen sich so selbst aus einer hochkomplexen Mischung nach GC-Trennung mit großer Selektivität und mit gesteigerter Empfindlichkeit den anderen Matrixkomponenten gegenüber nachweisen. Leider aber entstehen bei dieser Form der Ionisierung keine unmittelbar charakteristischen Fragmentspektren, so dass auch keine Spektren-Bibliotheken existieren, die eine Identifizierung unterstützen würden. Hilfreich kann das $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ - oder $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ -Isotopenmuster bei EI- ebenso wie bei NCI-Ionisierung sein, wenn man sich des Molekülionenpeaks oder der Fragmente im Fragmentspektrum bedienen kann. Hier erkennt man, wenn auch die substanzspezifische Information zur Charakterisierung nicht unmittelbar verfügbar ist, dennoch den Grad der Chlorierung des Stoffes und seiner Fragmente, wie dies in Abb. 4-18 gezeigt wird.

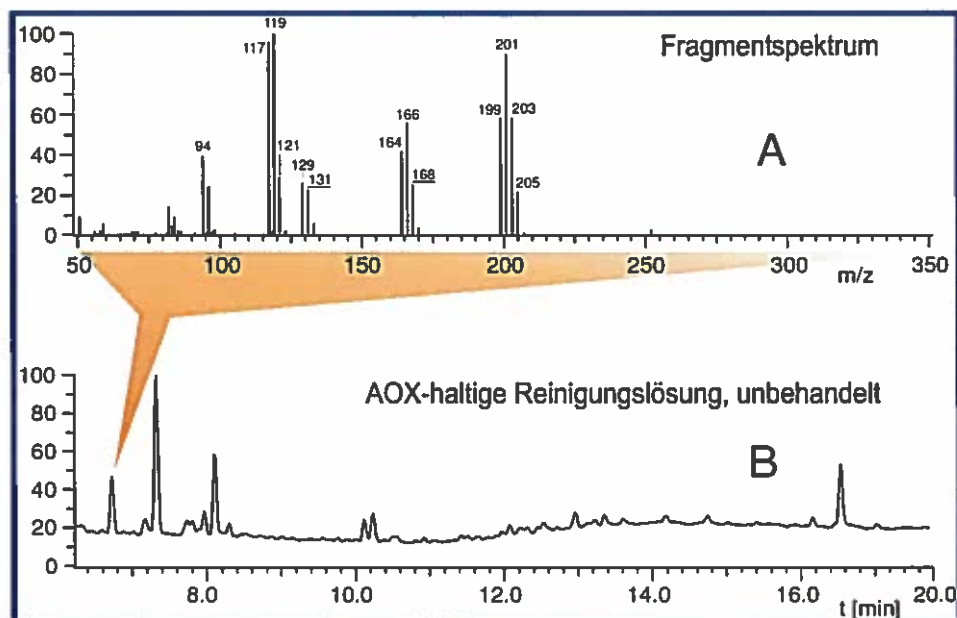


Abb. 4-18: Möglichkeit des spezifischen Nachweises halogenhaltiger Stoff bei Verwendung des Massenspektrometers als Detektor. (A) Fragmentenspektrum des Signals in GC/MS-Totalionenstromchromatogramm (TIC) in (B) mit charakteristischen Chlorisotopen Mustern ($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$). (B) TIC einer unbehandelten AOX-haltigen Reinigungslösung.

4.4.5 Ergebnisse bei der Elimination von AOX bzw. HOV unter Einsatz selektiver und hochsensitiver Nachweismethoden

Vergleicht man nach Fenton- bzw. Ozonbehandlung die mittels AOX-Bestimmung erhaltenen Eliminationsergebnisse mit den durch GC-ECD-Bestimmung erhaltenen Ergebnissen, so lassen sich sehr gut Eliminationstendenzen erkennen. Bei Verwendung des ECD kann man neben der Effizienz der unterschiedlichen Oxidationsreaktionen auch Rückschlüsse zum Verhalten unter dem Einfluss der Oxidationsmittel ziehen. In den Behandlungen war versucht worden, die eingesetzten Oxidationsmittel möglichst auch in äquivalenter Menge einzusetzen, um so deren Oxidationspotential zur Zerstörung AOX-verursachender Stoffe kennen zu lernen und untereinander vergleichen zu können.

4.4.5.1 Ozonbehandlung

Wie bereits zuvor in Kap. 4.3 erläutert und in Abb. 3C und 4C vorgestellt, ist die Ozonbehandlung bei den in den Untersuchungen behandelten Abwässern die effizientere Methode zur Zerstörung AOX-verursachender Stoffe. D.h., die Konzentrationen AOX-verursachender Stoffe nehmen ab, jedoch entstehen durch die Ozonbehandlung eine Vielzahl neuer Verbindungen, die sich ebenfalls mittels ECD erfassen lassen, aber eine geringere Flüchtigkeit besitzen als die Ausgangsverbindungen. Die sich unter Behandlung entwickelnde geringer Flüchtigkeit ist sicherlich durch eine gesteigerte Polarität, verbunden mit Siedepunkt-Erhöhung, bedingt. D.h., man wird nur einen Teil der polaren Stoffe mittels GC-ECD erfassen, weil die Stoffe nicht mehr flüchtig sind, bei paralleler AOX-Bestimmung kann dies zur Nichterfassung führen, weil diese Stoffe nicht mittels Aktivkohle adsorbierbar sind. Damit kann ein Teil der halogenorganischen Verbindungen trotz Vorhandensins nicht erfasst werden, weil die Bestimmungsmethode sie diskriminiert.

4.4.5.2 Fenton's Reagenz

Unter der Einwirkung von Fenton's Reagenz auf die AOX-haltigen Reinigungsabwässer (Abb. 3B und 4B) ebenso wie auf die Chlorphenol-Standards (Abb. 5B und 6B) bildeten sich, ähnlich oder sogar identisch wie unter Ozonbehandlung, Muster (sog. Pattern) bevorzugter charakteristischer Stoffe, welche zuvor nicht im Reinigungsabwasser vorhanden waren. Aufgrund der geringeren Anzahl der mittels GC-ECD nachweisbaren Reaktionsprodukte, der beobachtbar höheren Konzentration dieser Stoffe und den Ergebnissen der parallel durchgeführten AOX-Bestimmung kann für die Fenton-Behandlung einerseits ein geringerer Wirkungsgrad andererseits ein sehr selektiver Oxidationsmechanismus angenommen werden.

4.4.6 Zusammenfassung zur Elimination mittels AOX-Bestimmung erfassbarer Stoffe aus Abwässern der Membranreinigung

Die Elimination von AOX ist mittels adsorptiver und oxidativer Verfahren aus Membranreinigungsabwässern möglich. Anders als bei adsorptiver Elimination kann die oxidative Elimination sowohl als eine "Elimination" durch verminderte Adsorbierbarkeit, als auch als eine "echte Elimination" durch Zerstörung halogenhaltiger Moleküle angesehen werden!

Bei Verfahren mittels A-Kohle finden keine Veränderungen der Moleküle statt, sondern die Konzentrationsänderung wird durch eine adsorptive Elimination unter Anlagerung an die Aktivkohle verursacht. Methodenbedingt wird es möglich sein, die AOX-verursachenden Stoffe vollständig aus dem Membranreinigungsabwasser mittels Aktivkohle zu entfernen, dieser Vorgang stellt deshalb auch die Grundlage des AOX-Bestimmungsverfahrens dar. Inwieweit dies aber unökonomisch hohe Anwendungsmengen an A-Kohle bedingen würde, bedarf einer weiteren Abklärung unter Einsatz verschiedenster Aktivkohlen.

Ganz anders verläuft die Elimination AOX-verursachender Stoffe unter Verwendung oxidativer Verfahren. Mit den hier angewandten Verfahren, Ozon bzw. Fenton's Reagenz, läßt sich nicht jede beliebig hohe AOX-Belastung entfernen. Die Reaktion mittels physikalisch-chemischer Methoden unter oxidativen Bedingungen stellt eine Elimination durch Zerstörung der Halogenverbindungen oder eine Nichterfassung durch Hydrophilisierung der halogenhaltigen Stoffe dar. Der Reaktionsverlauf ist z.Zt. noch mittels substanzspezifischer Analytik nur sehr schwer zu verfolgen, vor allem, weil die entstehenden oxidierten Verbindungen sich einer effizienten chromatographischen Bestimmung entziehen und die eingesetzten Detektoren noch recht unempfindlich sind.

Verfolgt man den oxidativen Eliminationsprozess mittels der AOX-Bestimmung oder auch durch substanzspezifische Analytik, wie zuvor beschrieben, erkennt man, dass in Abhängigkeit von der AOX-Belastung der Reinigungsabwasser refraktäre AOX-Gehalte im Abwasser verbleiben, die auch nach Verlängerung der Reaktionszeit und selbst nach weiterer Zugabe von Oxidationsreagenz nur noch unwesentlich vermindert werden können. Hier besteht ein verstärkter Aufklärungsbedarf, inwieweit diese Anteile z.B. durch weitergehende Maßnahmen wie z.B. AOP-Verfahren ("Advanced Oxidation Processes") unter Verwendung Hydroxyl-Radikal-bildender Stoffen wie z.B. Ozon/Wasserstoffperoxid oder Ozon/UV bzw. Wasserstoffperoxid/UV eliminierbar sind.

Auffällig war bei unseren Untersuchungen, dass zur Aufstockung des AOX-Gehalts eingesetzte Standardverbindungen sich problemlos eliminieren ließen, der zuvor beschriebene refraktäre Anteil dagegen nur noch unwesentlich vermindert werden konnte. Diese Phänomen wird in Abb. 2 deutlich, jedoch auch bei der Verfolgung mittels GC-ECD kommt es zu einer vollständigen Elimination dieser zur Aufstockung eingesetzten Standardverbindungen. Das bedeutet für zukünftige Untersuchungen, dass möglichst reale AOX-belastete Reinigungsabwasser einzusetzen sind, da aromatische Standardverbindungen (z.B. Chlorphenole) außerordentlich schlechte Surrogate für "realen AOX" darstellen.

Versuche halogenhaltige Stoffe, die durch Reinigung von Membranen mittels Chlorbleichlauge entstanden waren, näher zu charakterisieren und dabei Aussagen zur Effizienz ihrer Elimination durch physikalische und physikalisch-chemische Behandlung treffen zu können, verliefen nicht immer erfolgreich. Während die

Verfolgung der Elimination mittels der außerordentlich empfindlichen AOX-Bestimmung als summarischer Wirkungs- und Stoffkenngröße problemlos verlief, kränkten die substanzspezifischen Bestimmungsmethoden für organische Halogenverbindungen an mangelnder Empfindlichkeit und Selektivität der eingesetzten Bestimmungsmethoden. Massenspektrometrie (MS) nach GC-Trennung unter Verwendung von EI (Elektronenstossionisation) ist dabei um Größenordnungen unempfindlicher als die MS-Detektion mittels NCI (Negative Chemische Ionisation) nach GC-Trennung. Letztere Nachweismethode besitzt darüber hinaus eine ausgeprägte Selektivität für halogenhaltige organische Stoffe. Negativ bei dieser Methode ist zu bewerten, dass keine NCI-Spektrenbibliotheken existiert, wie sie z.B. bei GC-EI-MS zur Verfügung stehen, so dass die Identifikation detektierter Stoffe nicht gerade erleichtert wird.

Bisherige Untersuchungen unter Verwendung von Flüssigkeitschromatographie in Verbindung mit MS (LC-MS) gestatteten eine erfolgreiche Detektion nur bei außerordentlich hohen Konzentrationen halogenorganischer Verbindungen, nicht jedoch bei AOX-belastetem realem Probenmaterial aus der Membranreinigung.

Einzig die nicht-substanzspezifische ECD Bestimmung nach GC-Trennung kann z.Zt. als ausreichend empfindlich angesehen werden, um die unter oxidativer Behandlung ablaufenden komplexen Stoffumwandlungsprozesse zu verfolgen. Die Konzentrationen der Reaktionsprodukte bewegen sich dabei überwiegend im unteren ng/L-Bereich. Identifikationen gestalten sich aufgrund fehlenden Referenzmaterials als problematisch. Limitierend ist darüber hinaus, dass die Methode eine unzersetzte Flüchtigkeit voraussetzt, wohingegen diese bei GC-ECD diskriminierten mittelpolaren halogenorganische Verbindungen auch mittels AOX-Bestimmung erfassbar sind.

Zusammenfassend lassen sich die Aussagegehalt von GC-Methoden im Vergleich mit LC-Verfahren und unter Einsatz unterschiedlicher Detektoren wie folgt bewerten:

Eingesetzte chromatographische Trennungsmethode / Eingesetzter Detektor	Nachweisempfindlichkeit
Gaschromatographie (GC)	
- Elektroneneinfangdetektor (ECD)	+++
- Massenspektrometrie (MS)	
Elektronenstossionisation (EI)	+
Negative Chemische Ionisation (NCI)	++
Flüssigkeitschromatographie (LC)	
- Massenspektrometrie (MS)	-

4.5 Vorbehandlungsmethode der Spülwässer nach der intensiven externen Membranreinigung

Nach dem ersten externen Reinigungsvorgang der Membranen auf der KA Rödige waren die Spülwässer aus allen Reinigungsschnitten gemeinsam in der Pilotanlage der Fa. Zenon vorbehandelt (s. Abb. 4-19).

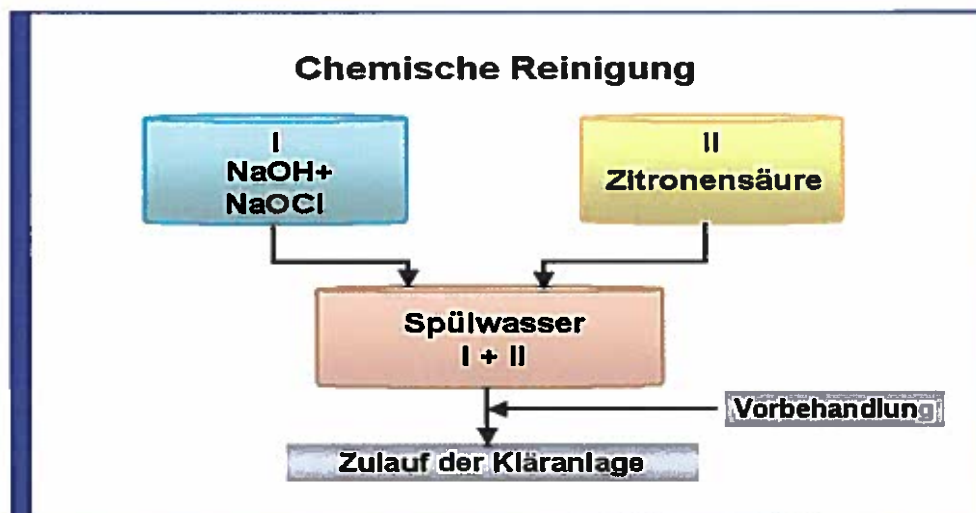


Abb. 4-19 Schematische Darstellung der Spülwasserströme nach der intensiven Membranreinigung

Bei der nächsten Reinigungskampagne wurden zum Teil die Spülwässer aus der Säurereinigung mit Zitronensäure und Zwischenspülung in kleinen Mengen direkt der Kläranlage zugeführt.

Eine weitere Optimierung der Vorbehandlungsmethode wurde in der zu Forschungszwecken errichteten Pilotanlage in Neuss durchgeführt. Die Versuche hatten mit folgenden Zielen :

- Senkung der AOX-Konzentration im Spülwasser
- Reduzierung der AOX-belasteten Spülwassermenge
- Ermittlung der wirksamsten, kostengünstigsten und zeitsparendsten (kleine Pufferkapazitäten)
- Vorbehandlungsmethode

Wie beim ersten Reinigungsvorgang wurden die Laborversuche mit dem aus der oxidativen und sauren Reinigungsphase vermischtem Spülwasser durchgeführt. Bei einer AOX-Ausgangskonzentration von 5.340 µg/l wurde mit dem Fentons Reagenz (Fe^{2+} und H_2O_2) nach einer Wirkungszeit von 120 min eine AOX-Elimination von 53 % erreicht.

Das erzielte Ergebnis war mit einer AOX-Konzentration von immer noch 2.490 µg/l nicht zufriedenstellen.

In Verbindung mit dem Vorbehandlungskonzept wurde eine Reinigungsstrategie getestet , die eine Reduktion der AOX- Ausgangskonzentrationen und der Spülwassermenge erzielen sollte (s. Abb. 4-20).

Die angedachte Trennung der einzelnen Spülwasserströme erlaubte eine gezielte Vorbehandlung des AOX-belasteten Spülwassers und Verringerung der zu behandelnden Wassermenge.

Um die Senkung der AOX-Ausgangskonzentrationen zu erzielen, musste die Membrane weitgehend von den Schlamm Massen befreit werden. Zu diesem Zwecke wurde eine alkalische Vorreinigungsstufe eingesetzt

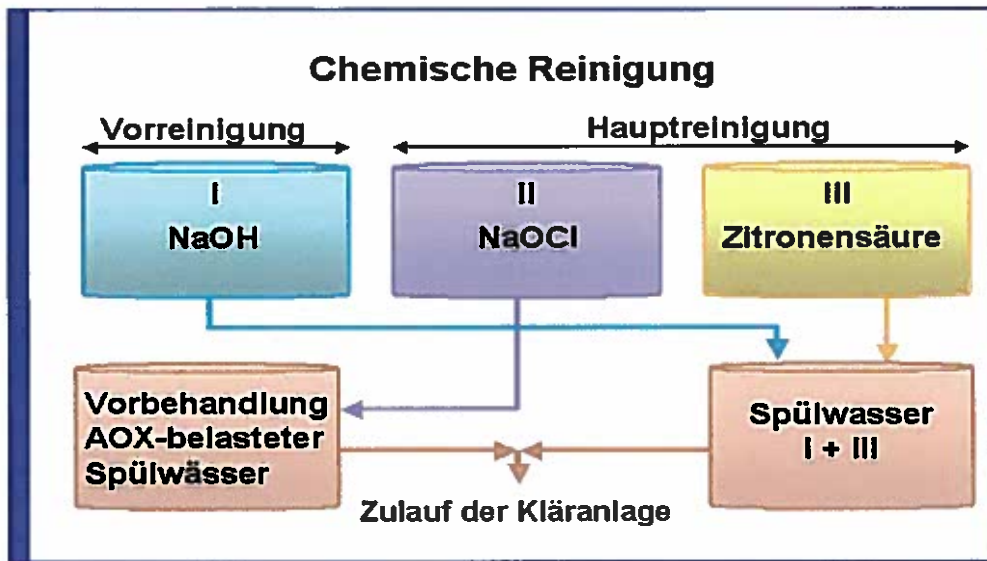


Abb. 4-20 Schematische Darstellung der Spülwasserströme nach der intensiven Membranreinigung mit der Vorreinigung

Die direkte Mitbehandlung dieses Spülwassers auf der Kläranlage war wegen der extremen Schaumbildung nicht möglich. Um die Schaumbildung zu unterdrücken, wurde dieser Spülwasserstrom mit dem „sauren“ Spülwasser (dritte Reinigungsstufe) vermischt. Dabei entstandenes Abwasser hatte einen pH-Wert von ca. 4 und ließ sich in kleinen Mengen direkt auf der Kläranlage mitbehandeln. Die Spülwässer aus der Oxidationsphase wurden separat erfasst und im Labor mit dem Fenton's Reagenz vorehandelt. Die besten Ergebnisse (s. Abb. 4-21.) wurden mit den niedrigen angesetzten Reagenzkonzentrationen erreicht.

AOX – Eliminationsversuche im Labor

	t [min]	AOX [µg/l]
250 ml + 0,025 g Fe-Salz + 1,0 ml H ₂ O ₂ →	0	2850
	120	1340
250 ml + 0,025 g Fe-Salz + 2,0 ml H ₂ O ₂ →	0	2850
	120	1510
250 ml + 0,05 g Fe-Salz + 1,0 ml H ₂ O ₂ →	0	2850
	120	1780
250 ml + 0,05 g Fe-Salz + 2,0 ml H ₂ O ₂ →	0	2850
	120	1945

Abb. 4-21 Ergebnisse der AOX-Eliminationsversuche im Labor

Nach der Wirkungszeit von 120 min wurden auch in diesem Fall keine besseren Eliminationsraten (47 %) erzielt; aber durch die verfahrenstechnische Reduktion der Ausgangskonzentration und Spülwassermenge war das Ergebnis von 1.340 µg AOX/l annehmbar. Auch aus wirtschaftlichen Gründen ist die Vorbehandlungsmethode zwar noch verbesserungsfähig aber praktikabel.

5 Membrananalyse

5.1 Einleitung und Beschreibung der Analyseverfahren

Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen war es, das Alterungsverhalten von Zenon-Membranen zu untersuchen sowie die Veränderungen der neuen Membranen über die Jahre 1999, 2001 und 2003 zu dokumentieren. Die Untersuchungen richteten sich dabei auf die Morphologie, d. h. den räumlichen Aufbau der Membranen sowie auf die chemische Beschaffenheit der Materialien.

Eine Methode, die Morphologie von Membranen zu beschreiben ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Auch wenn diese nicht in der Lage ist, die nominalen Porengrößen von Ultrafiltrationsmembranen bis ins letzte Detail aufzulösen, so gestattet sie eine Beschreibung von Strukturen bis ca. 0,1 μm Porengröße, d.h. bis in den Übergangsbereich von der Mikro- zur Ultrafiltration. Da die meisten Membranen für die Wasseraufbereitung genau in diesen Bereich fallen, können Veränderungen der Membran-Morphologie sehr gut über REM detektiert werden.

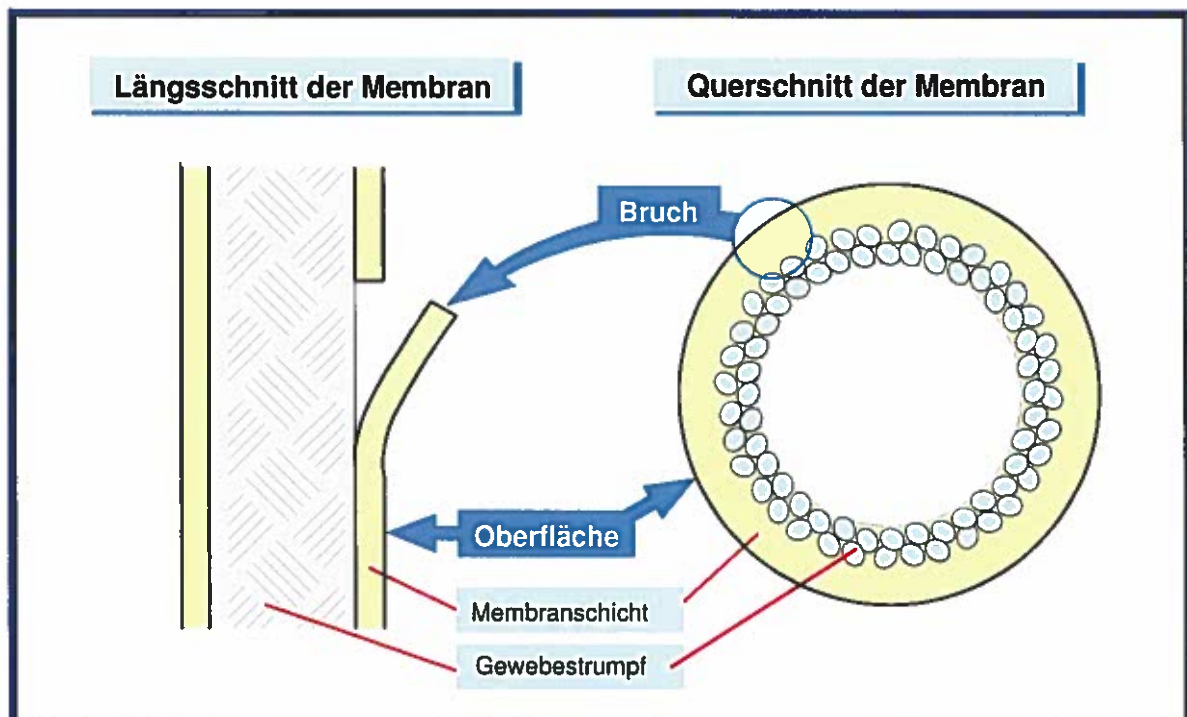


Abb. 5-1: Fokussierung der REM - Untersuchungen

In den Untersuchungen zum hier vorliegenden Bericht wurden zwei Bereiche der Membran durch REM fokussiert. Diese sind in Abb. 5-1 anhand einer Prinzipskizze der Membran dargestellt. Es handelt sich dabei um die Oberfläche der Membran, sowie um den Bruch der Membran, d.h. deren Querschnitt.

Eine Methode, mit der Veränderungen des Membranmaterials durch Chemikalieneinwirkung analysiert werden können ist die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) oder auch Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse (ESCA) genannt. Mit dieser Methode werden die obersten Atomlagen von Festkörpern

analysiert. Dabei können alle Arten von Festkörpern, ob organisch oder anorganisch, leitfähig oder nicht leitend in der Regel quantitativ und zerstörungsfrei analysiert werden. Der besondere Vorteil der Methode liegt darin, dass man (außer Wasserstoff und Helium) nicht nur alle Elemente erfasst, sondern auch Aussagen über deren Bindungszustand erhält. Das Prinzip der XPS ist in Abb. 5-2 dargestellt.

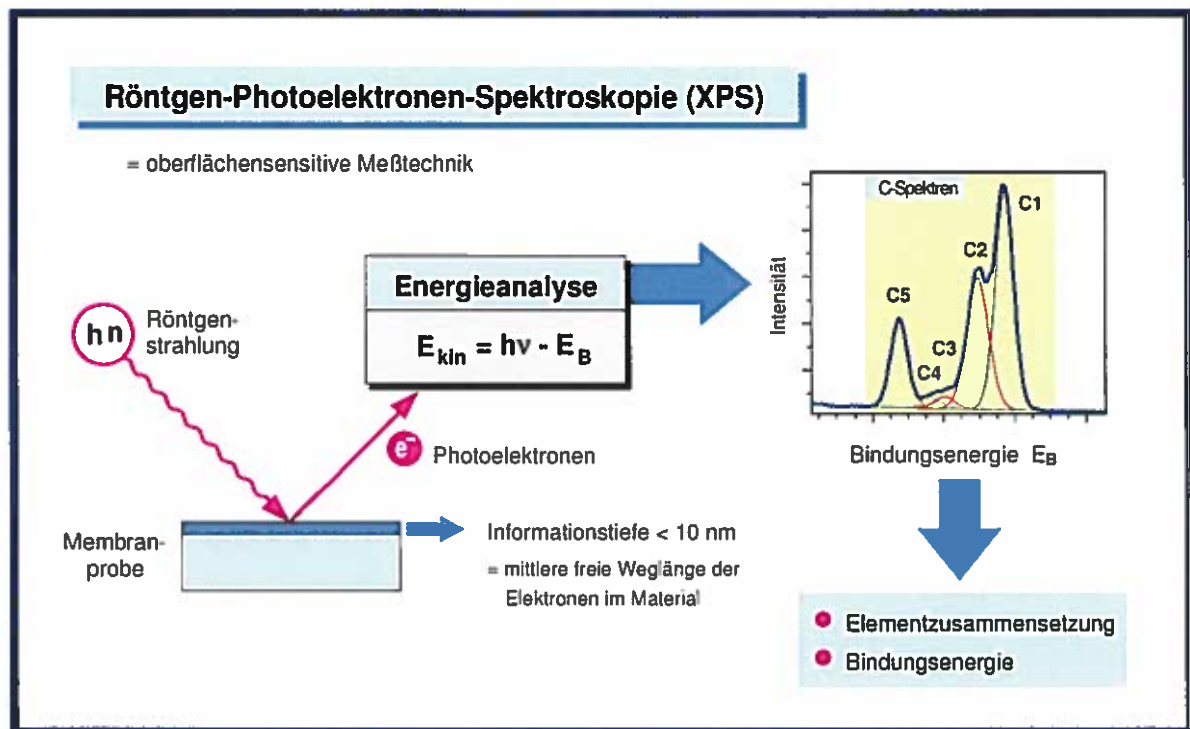


Abb. 5-2: Prinzip der XPS (ESCA) - Analytik

Die zu analysierende Probe wird mit einer Röntgenstrahlung bekannter Photoenergie $h\nu$ beaufschlagt. Die unterschiedlichen Atome in der Oberfläche der Probensubstanz werden dadurch angeregt und emittieren Photoelektronen mit unterschiedlichen kinetischen Energien. Die kinetischen Energien der Photoelektronen werden in einem Detektor gemessen und geben Aufschluss über die Bindungsenergien der unterschiedlichen Atome in der Probensubstanz. Die Intensität der detektierten Photoelektronen mit gleicher kinetischer Energie ist ein Maß für den Anteil der jeweiligen Verbindung in dem zu analysierenden Material. Das Energiespektrum der emittierten Photoelektronen gestattet somit eine qualitative und quantitative chemische Analyse sowie Aussagen über den Bindungszustand der jeweiligen Elemente in der Oberfläche der Probensubstanz. Diese Informationen beziehen sich auf einen oberflächennahen Bereich der Probe, dessen Dicke durch die mittlere freie Weglänge der im Festkörper ausgelösten Elektronen bestimmt ist. Für Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich von etwa 50 bis 1000 eV, wie sie bei XPS detektiert werden, liegen die mittleren freien Weglängen in fester Materie zwischen 0,5 und 2,0 nm. Die Informationstiefe liegt bei dem drei- bis vierfachen dieser Werte.

Bei organischen Polymermembranen ist das Energiespektrum des Kohlenstoffs das bedeutendste zur Beobachtung von Veränderungen des Membranmaterials. Das gesamte Kohlenstoffspektrum lässt sich durch 5 Einzelpeaks anfitzen. Diese haben folgende Bedeutung:

C1 entspricht aliphatischem (CH₂-CH₂-) Kohlenstoff, der in der Regel aus hydrophilen Zusatzkomponenten der Membran resultiert.

C2 und C5 gehören zum PVDF(Polyvinylidenfluorid) (-CF₂-CH₂-), dem hydrophoben Grundmaterial des Membranpolymers. Dabei entspricht das Kohlenstoffatom mit den Wasserstoffatomen verbunden dem C2-Peak und das C-Atom mit den Fluoratomen verbunden dem C5-Peak. Unter dem Peak C2 liegen zudem noch sauerstofffunktionelle Gruppen wie z.B. C-OH oder C-OR.

Für die Kohlenstoffatome C3 und C4 kann keine eindeutige Zuordnung gegeben werden, da nicht bekannt ist, wie die PVDF-Membran hydrophilisiert ist. Bei C4 kann es sich z.B. um -CHF- oder -COOR-Gruppen handeln, die beide bei der selben Bindungsenergie im Spektrum erscheinen.

5.2 Alterungsverhalten der Membran aus dem Modul 500 A im Jahre 1999

Die ersten Zenon-Membranen, die beim Erftverband zum Einsatz kamen stammen aus dem Jahre 1999 von der Membrankläranlage in Rödingen. Bild 03 zeigt eine Materialanalyse der neuen Membran über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Dabei wurden die Außenhaut der Membran sowie die Innenhaut der Membran nach Abziehen des Membranpolymers vom Stützgewebe analysiert. In Abb. 5-3 sind die Ergebnisse der XPS-Analytik für die wichtigsten Elemente, bzw. Kohlenstoffverbindungen dargestellt.

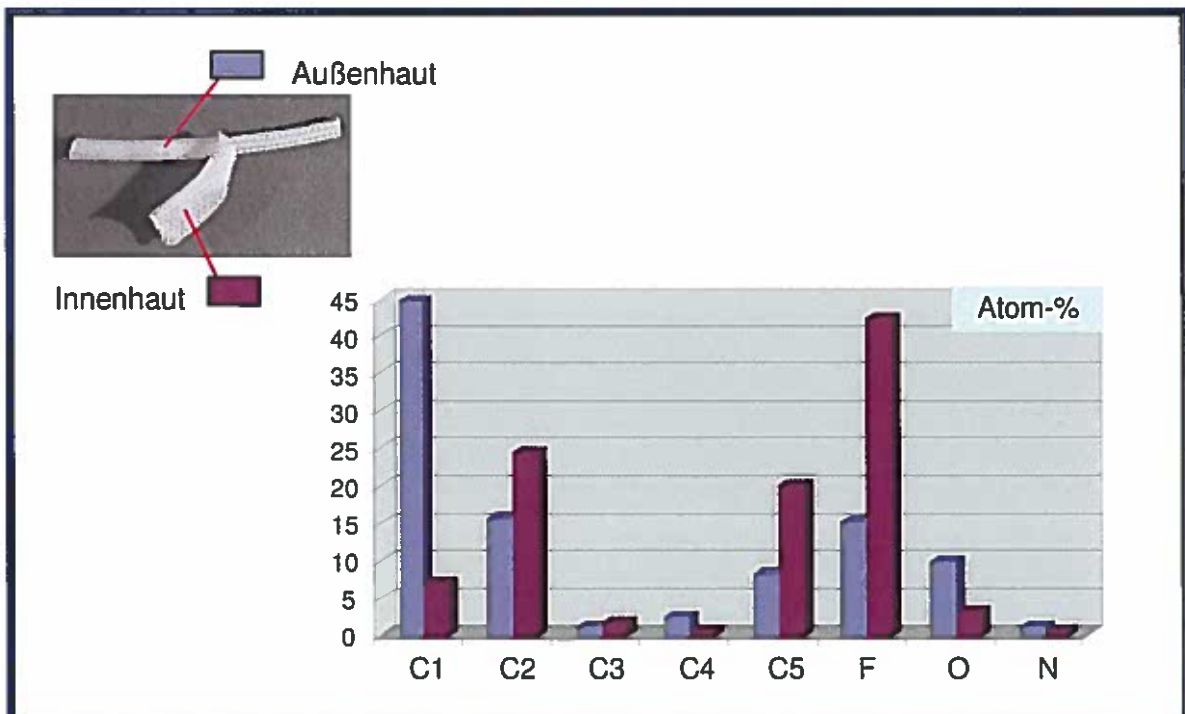


Abb. 5-3: Neue Membrane ZW500A - 1999

Die Analyse zeigt, dass die Membran der Fa. Zenon aus einem hydrophoben Grundgerüst aus PVDF besteht, das über Zusatzkomponenten hydrophilisiert wird. Das PVDF ist an einem ausgeprägten,

gleichzeitigen Auftreten von C2, C5 und F Komponenten zu erkennen. Hinter dem Peak für C1 und Teilen von Peak für C2 verbergen sich die hydrophilen Komponenten. Beim Vergleich der Analysen von Innen- und Außenseite fällt auf, dass die Außenseite deutlich mehr hydrophile Komponenten aufweist als die Innenseite. Dies ist ein erstes Indiz für eine starke Asymmetrie der Membran.

Abb. 5-4 zeigt ergänzend zur XPS-Analyse der neuen Membran aus dem Jahre 1999 die Analysen der gleichen Membran nach 2 bzw. 4 Einsatz auf der Membrankläranlage in Rödingen.

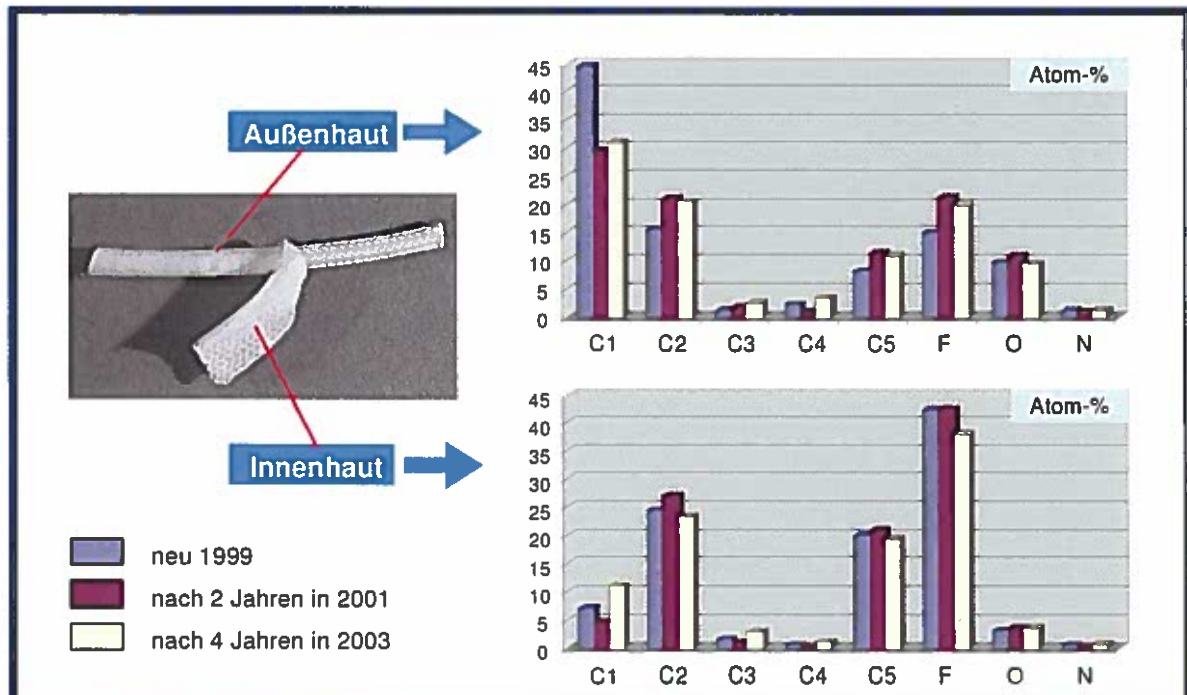


Abb. 5-4: Membrane ZW500A – neu 1999 – nach 2 Jahren – nach 4 Jahren

Der Vergleich zeigt deutlich, dass insbesondere in der Außenhaut der Membran die hydrophilen Komponenten im Laufe des Betriebs stark abgebaut wurden. Da die Anteile nicht als Absolutwerte sondern in Prozenten aufgetragen sind, führt ein starker Abbau einer Komponente gleichzeitig zu einem geringen Anstieg der prozentualen Werte der anderen Komponenten. Absolut gesehen bleibt der Anteil des PVDF jedoch annähernd konstant. Nach 4 Jahren ist der Anteil der C1-Komponenten wieder leicht angestiegen. Dies kann an einer zunehmende Verschmutzung der Membranen in Form eines organischen Foulings liegen, da auch ein Großteil der organischen Foulingkomponenten sich hinter dem C1-Peak verbirgt.

Deutlicher wird das zunehmende Membranfouling an den Analysen der Innenseite der Membran sichtbar. Während hier die hydrophilen C1-Komponenten der neuen Membran auch geringfügig abgebaut werden (siehe Wert für 2001), haben diese Komponenten foulingbedingt wieder deutlich zugenommen im Jahre 2003. Ansonsten zeigt sich, dass die Innenseite der Membran von der Materialzusammensetzung her ein stabileres Verhalten zeigt als die Außenseite.

Die über die XPS-Analytik gefundenen Ergebnisse werden bestätigt durch die Diskussion der Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM-Analytik). Diese werden für das Alterungsverhalten der Membran aus dem Modul 500 A im folgenden vorgestellt.

Die Abb. 5-5 und Abb. 5-6 zeigen die Ergebnisse der REM-Untersuchungen der neuen Membran aus dem Jahre 1999. Die Abb. 5-5 zeigt zunächst den Bruch der Membran. Die Membran besteht aus einer sehr dünnen Außenhaut, die in eine Fingerstruktur übergeht. Die Gesamtdicke der Membran ohne Stützgewebe beträgt etwa 200 μm .

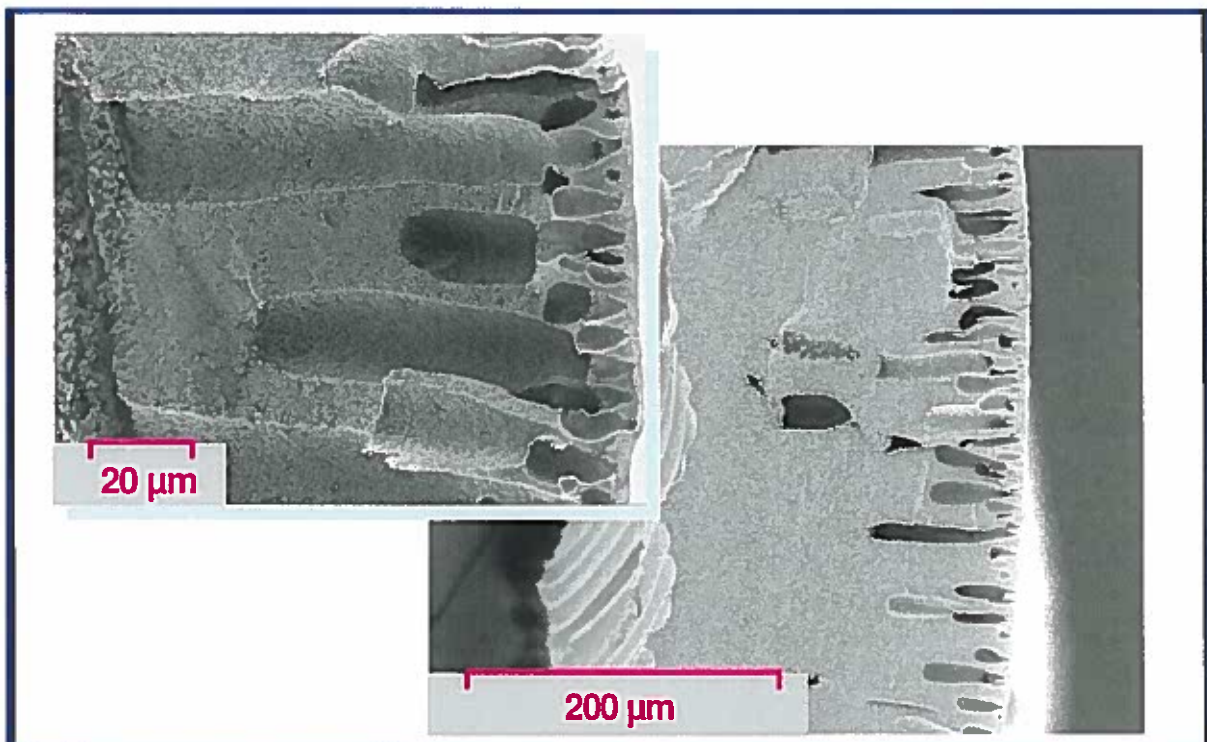


Abb. 5-5: Bruch der Membrane ZW 500A neu in 1999

Nach etwa 50 bis 70 % der Membrandicke geht die Fingerstruktur in eine offene Schwammstruktur über. Die langgezogenen Finger gehen bis auf wenige μm unter die Oberfläche der Membran.

Bild 06 zeigt die REM-Aufnahmen der Membranoberfläche. Diese zeigt eine leichte Welligkeit mit einzelnen Einbuchtungen, die wahrscheinlich auf die unter der Oberfläche liegende Fingerstruktur zurückzuführen sind. Fingerstrukturen sind stets anfälliger für das Auftreten von Fehlstellen in der Membran, so genannten Pinholes.

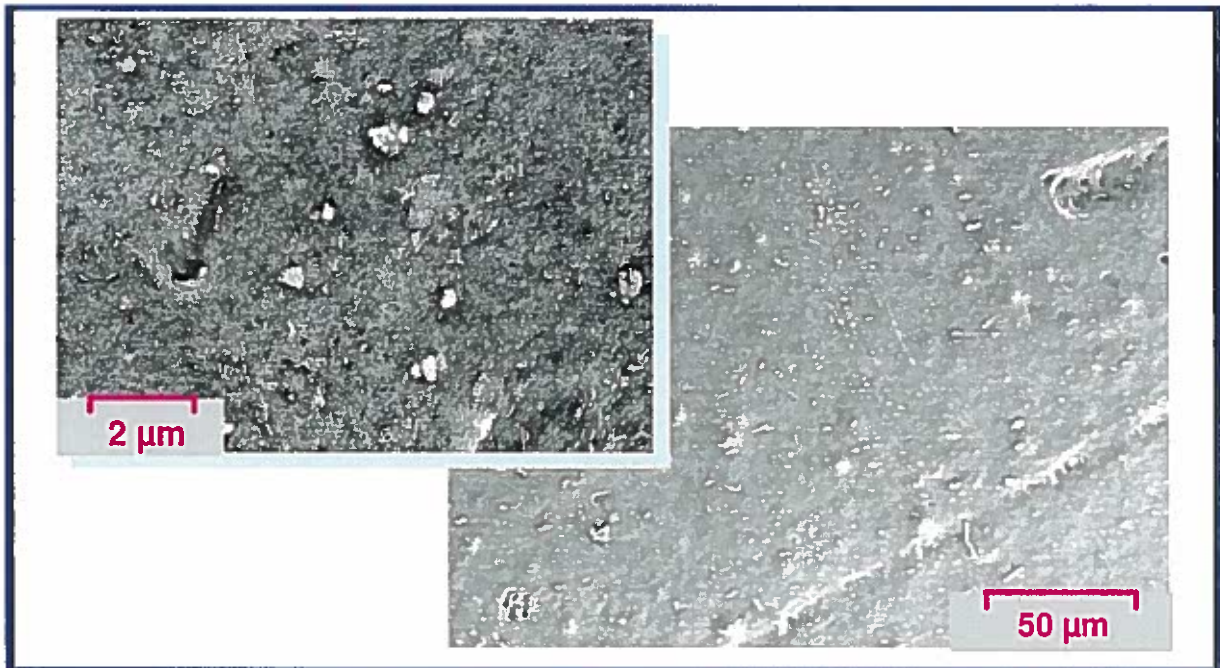


Abb. 5-6: Oberfläche der Membrane ZW500A neu in 1999

Die Abbildungen 5-7 bis 5-10 zeigen die REM-Aufnahmen der gebrauchten Membranen nach 2 bzw. 4 Jahren. Dabei zeigt sich deutlich die zunehmende Alterung der Membran. Im Bruch ist zu erkennen, dass die dünne Außenhaut im Laufe der Zeit aufgrund der Schwächung des Membranmaterials sowie der anliegenden transmembranen Druckdifferenz zunehmend kompaktiert und in die darunter liegende Fingerstruktur der Membran hineingedrückt wird. Dies ist auch an den Aufnahmen der Membranoberfläche durch eine zunehmende Zerklüftung zu erkennen (s. Abb. 5-8 und Abb. 5-10).

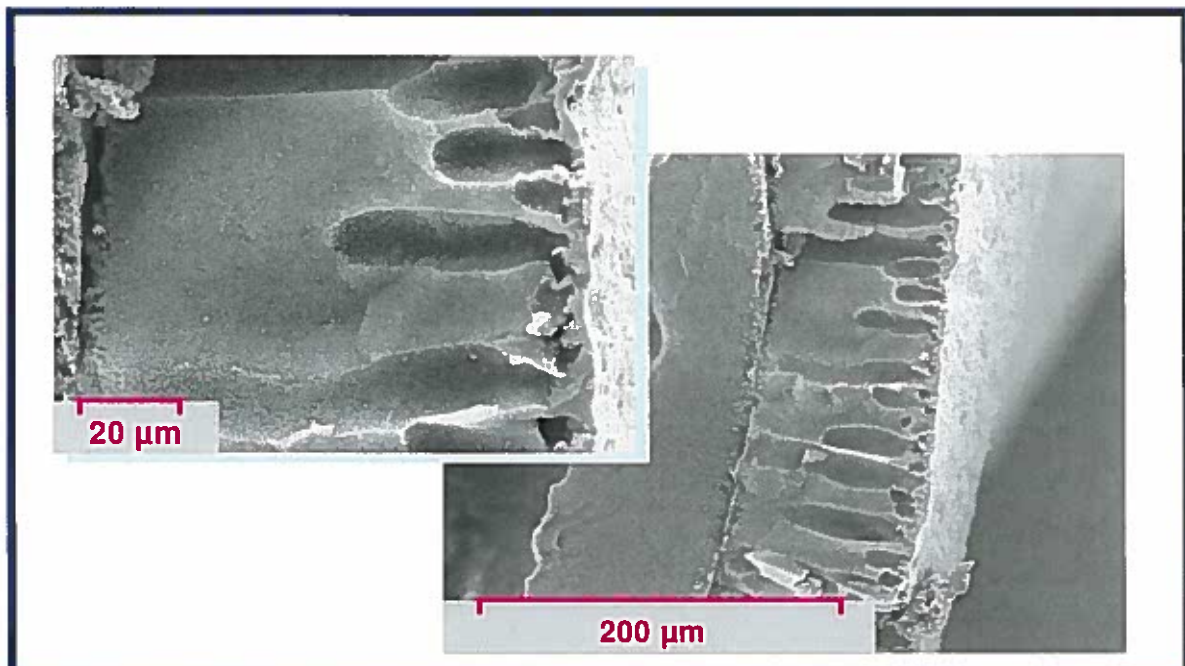


Abb. 5-7: Bruch der Membrane ZW500A nach 2 Jahren



Abb. 5-8: Oberfläche der Membrane ZW500A nach 2 Jahren

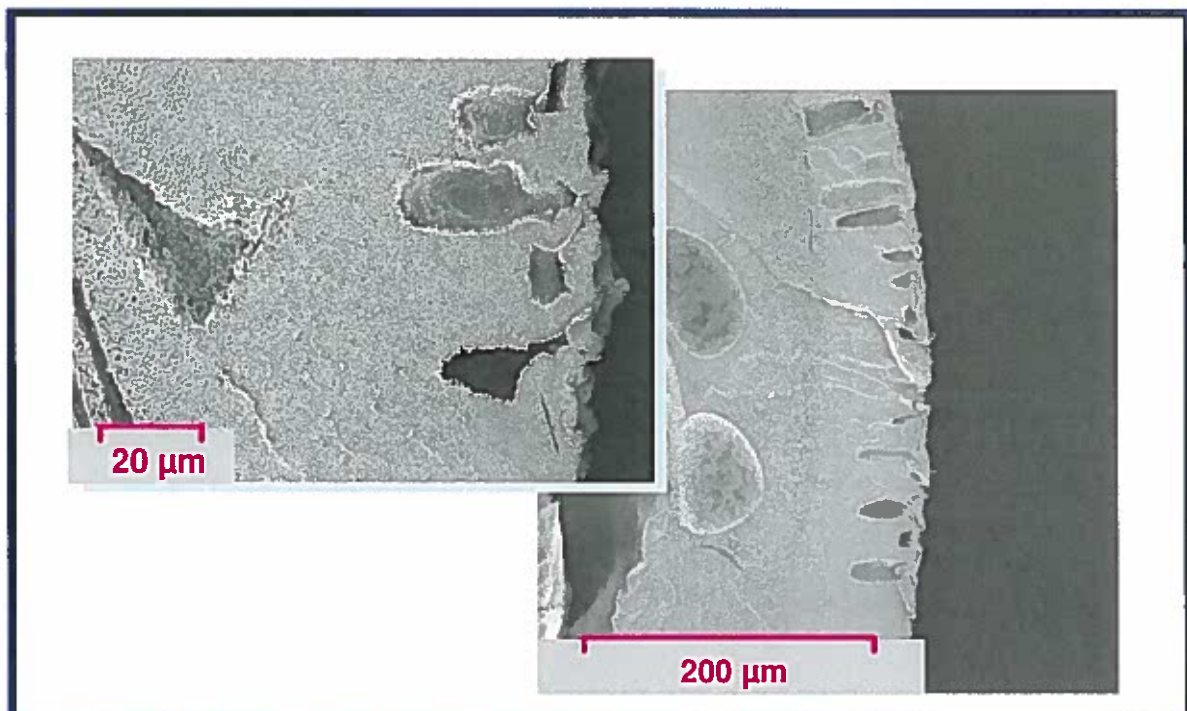


Abb. 5-9: Bruch der Membrane ZW500A nach 4 Jahren

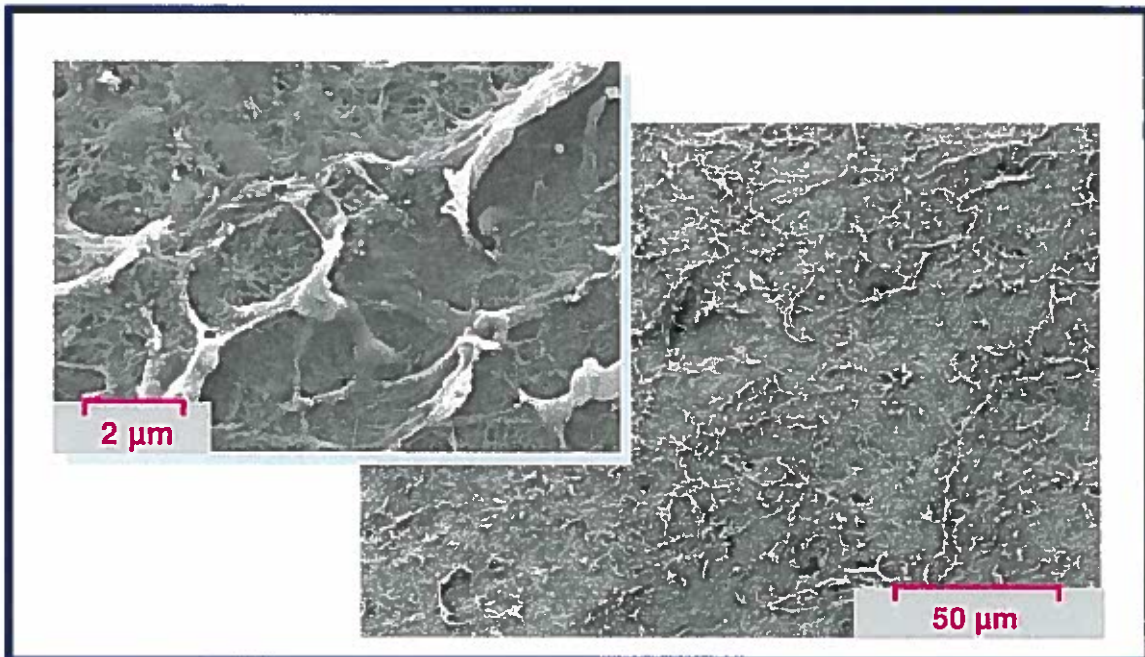


Abb. 5-10: Oberfläche der Membrane ZW500A nach 4 Jahren

5.3 Alterungsverhalten der Membrane aus dem Modul 500 C im Jahre 2001

Im Jahre 2001 wurde ein erster Modulwechsel auf der Membrankläranlage in Rödingen vorgenommen. Dabei kamen Zenon Membranmodule der Serie 500 C zum Einsatz. Im folgenden werden die XPS- und REM-Analysen der neuen Membran aus dem Modul 500 C einer nach zweijährigem Betrieb aus dem Jahre 2003 gegenübergestellt.

Die Abb. 5-11 zeigt zunächst die Ergebnisse der XPS-Analytik der neuen Membran aus dem Jahre 2001. Hier sind wieder vergleichend die Werte der Außen- und Innenhaut der Membranen gegenübergestellt.

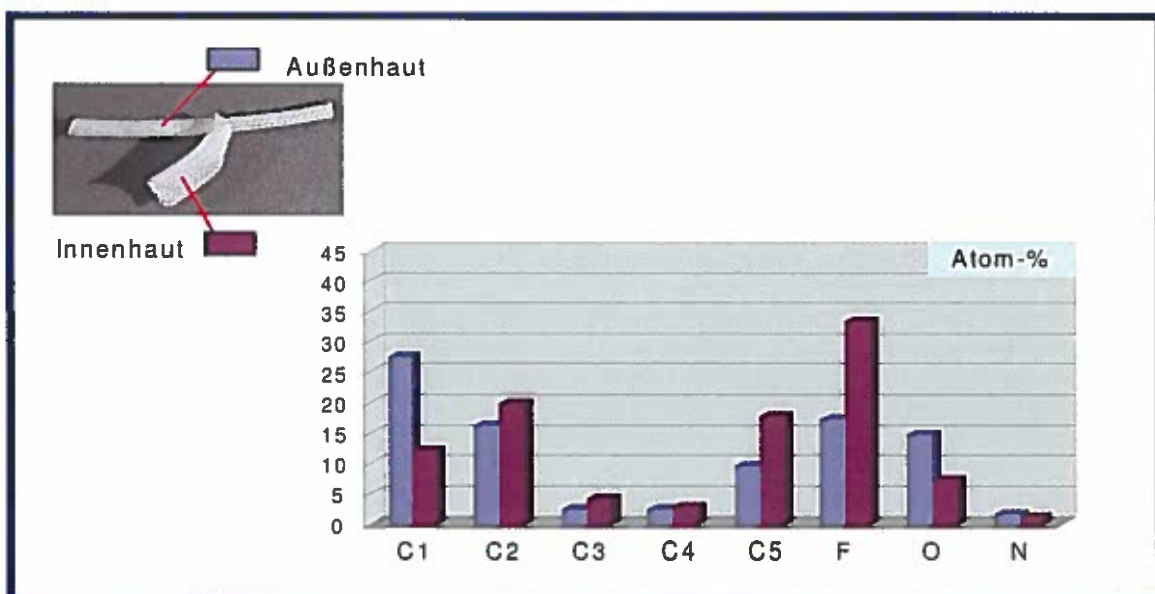


Abb. 5-11: Neue Membrane ZW500C – in 2001

Im Vergleich zu der neuen Membran aus dem Jahre 1999 (Bild 03) fällt direkt in Auge, dass der Unterschied zwischen Innen- und Außenhaut bezüglich des Anteils der C1-Komponenten deutlich zurückgegangen ist. Dies deutet darauf hin, dass die Außenhaut zwar immer noch einen wesentlich höheren Anteil an hydrophilen Komponenten aufweist als die Innenhaut, Die Membran aber bereits weniger starke Unterschiede zwischen Innen- und Außenhaut aufweist als im Jahre 1999. Bild 12 dokumentiert das Alterungsverhalten der Membran anhand der XPS-Analytik nach zweijährigem Betrieb im Jahre 2003. Ähnlich dem Alterungsverhalten der Membran 500 A aus 1999 zeigt sich auch hier ein deutlicher Abbau der hydrophilen Komponenten in der Außenhaut sowie ein geringfügiger Anstieg von Foulingkomponenten insbesondere auf der Innenseite der Membran.

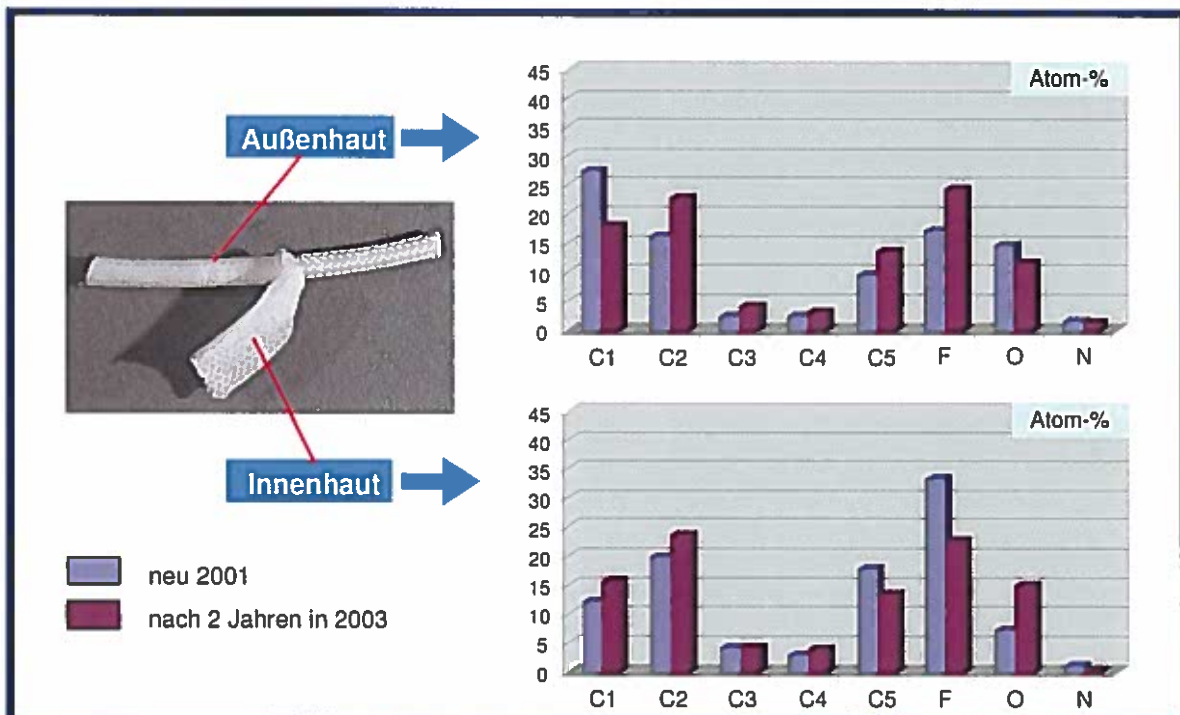


Abb. 5-12: Membrane ZW500C – nue 2001 – nach 2 Jahren

Die Ergebnisse der REM-Analysen (s. Abb. 5-13 bis Abb. 5-16) bestätigen die Veränderungen im Membranaufbau. Die neue Membran aus dem Jahre 2001 zeigt im Vergleich zu der aus dem Jahre 1999 eine Veränderung der Membranoberfläche. Die Fingerstruktur beginnt hier erst nach ca. 10 µm dicker Schwammstruktur unter der Oberfläche. Dadurch wird die Empfindlichkeit gegenüber Fehlstellen verringert, die mechanische Festigkeit erhöht und gleichzeitig die Symmetrie der Membran verbessert. Auch die Oberfläche der Membran wird dadurch gleichmäßiger (s. Abb. 5-14). Die veränderte Morphologie führt auch zu geringeren Zerklüftungserscheinungen nach zweijährigem Betrieb (Abb. 5-15 und Abb. 5-16).

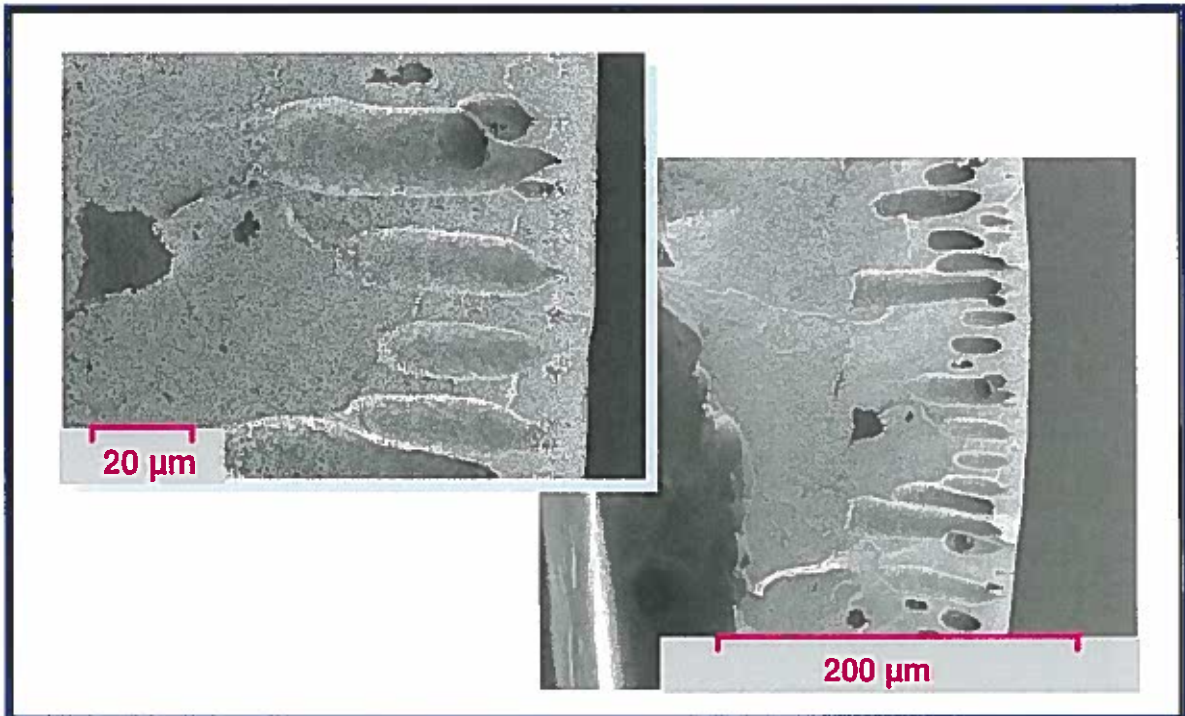


Abb. 5-13: Bruch der Membrane ZW500C neu in 2001

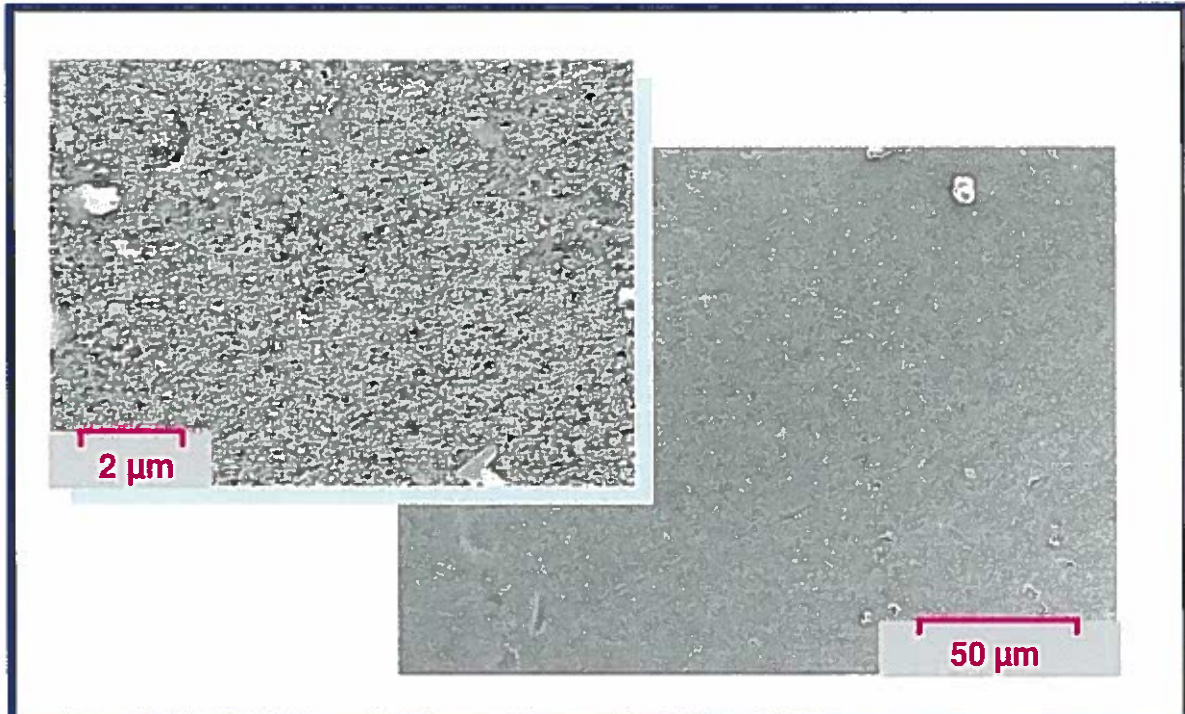


Abb. 5-14: Oberfläche der Membrane ZW500C neu in 2001

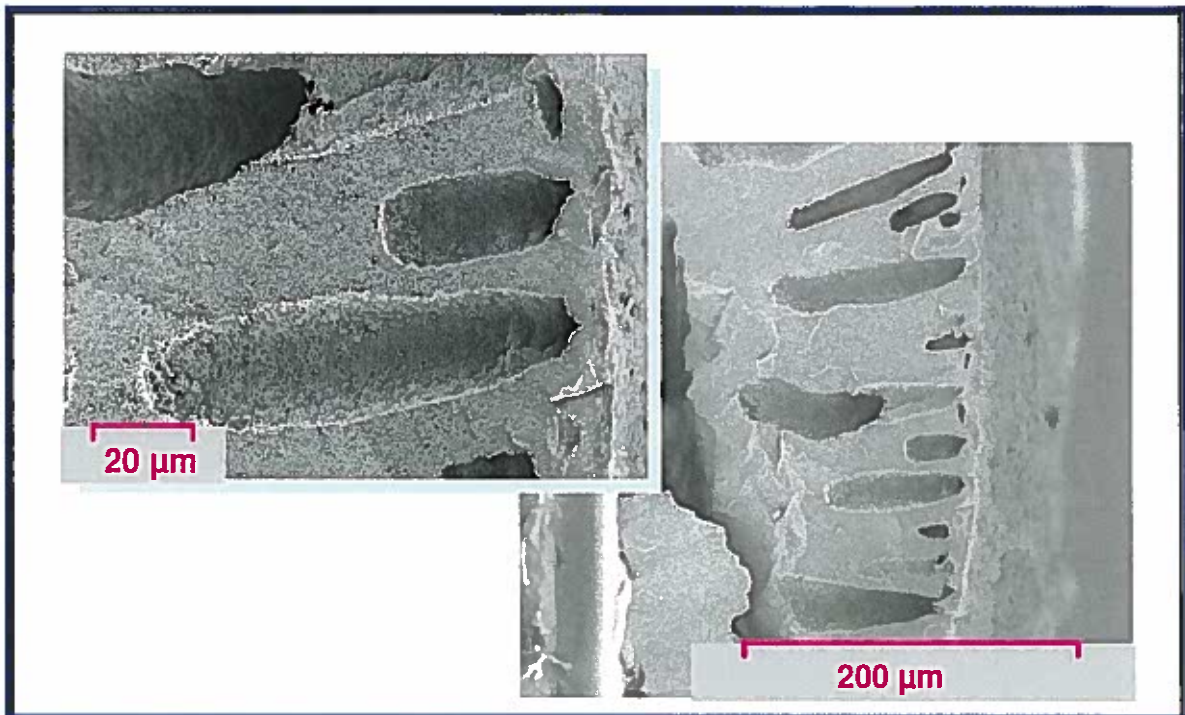


Abb. 5-15: Bruch der Membrane ZW500C nach 2 Jahren - in 2001

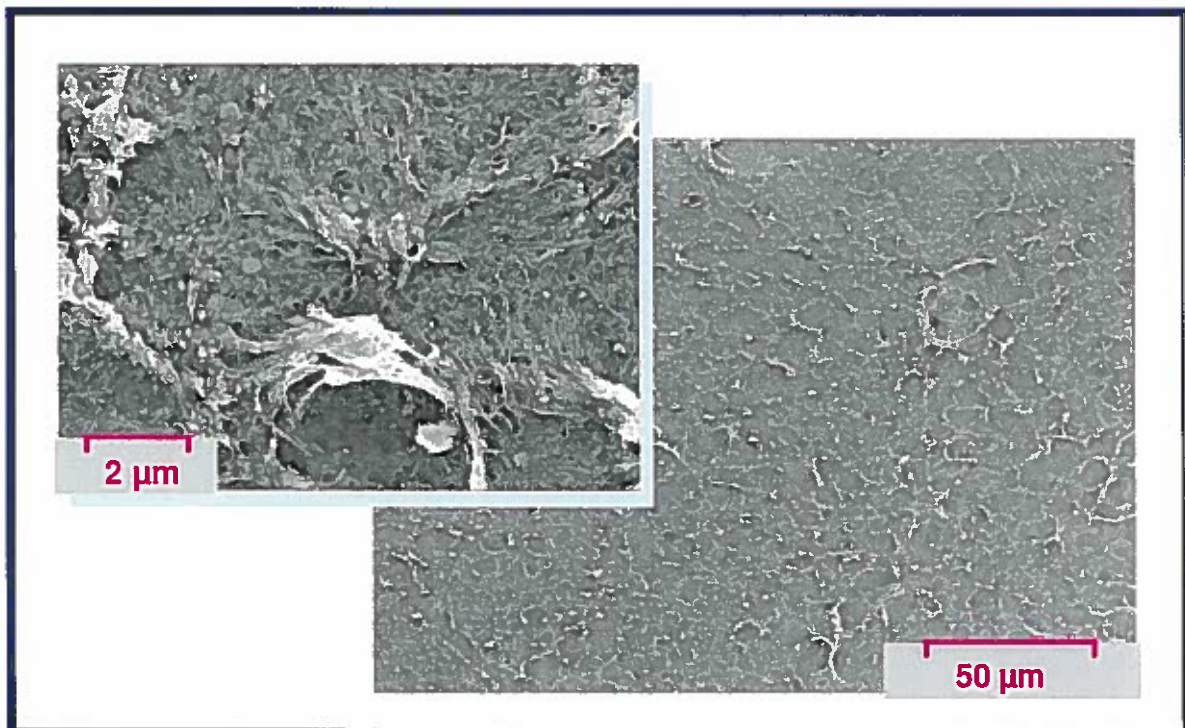


Abb. 5-16: Oberfläche der Membrane ZW500C nach 2 Jahren - in 2001

5.4 Analysen der Membran aus dem Modul 500 C Im Jahre 2003

Im Jahre 2003 wurde vom Erftverband in Kaarst-Nordkanal eine weitere Membrankläranlage mit Membranmodulen der Firma Zenon in Betrieb genommen. Auch hier kamen Membranmodule der Serie 500 C zum Einsatz. Um eventuelle Veränderungen, bzw. Weiterentwicklungen im Membranmaterial zu untersuchen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch eine Membran aus Nordkanal über XPS und REM analysiert. Aufgrund der Neuheit des Projektes können jedoch zum Alterungsverhalten noch keine Ergebnisse gezeigt werden. Anhand der zuvor erläuterten Analyseergebnisse lassen sich jedoch begründete Erwartungen formulieren.

In Abb. 5-17 sind die Ergebnisse der XPS-Analyse dargestellt. Hier zeigt sich, dass der Trend zur Vergleichmäßigung der Membran anhält. Die Außenseite der Membran zeigt nur noch einen geringfügig höheren Anteil an hydrophilen Komponenten als die Innenseite.

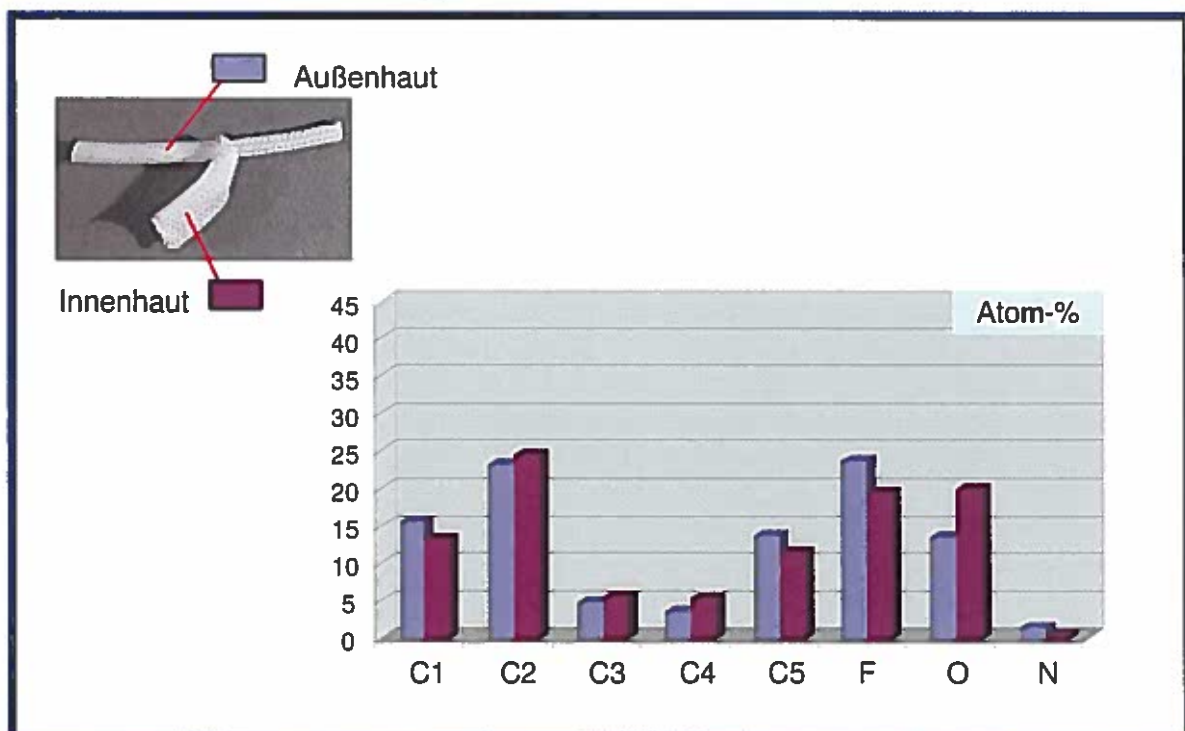


Abb. 5-17: Neue Membrane ZW 500C – in 2003

Auffallend ist auch, dass die Sauerstoffgehalte (O-Peak) sowie die C4-Gehalte im Vergleich zu den neuen Membranen der Jahre 1999 und 2001 deutlich erhöht sind. Dies deutet auf die Zugabe weiterer Komponenten während der Membranherstellung hin, die eine Vergleichmäßigung der Membranstruktur bewirken.

Diese Vergleichmäßigung zeigt sich nicht nur in der Materialzusammensetzung anhand der XPS-Analytik sondern auch in der Morphologie anhand der REM-Analytik. Die Abb. 5-18 und Abb. 5-19 zeigen die REM-Aufnahmen der neuen Membran aus dem Jahre 2003.

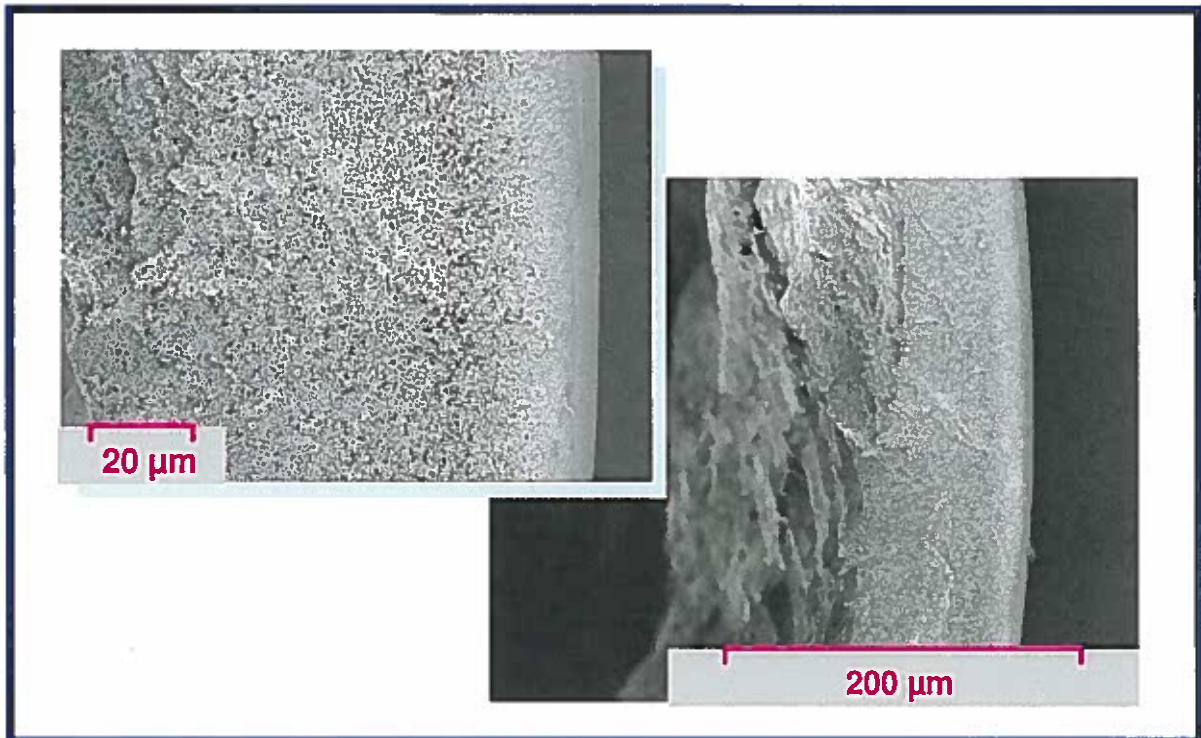


Abb. 5-18: Neue Membrane ZW 500C – in 2003

Bereits anhand der REM-Aufnahmen vom Bruch der Membran (s. Abb. 5-18) ist zu erkennen, dass die Membran eine wesentlich höhere Gleichmäßigkeit aufweist. Die Fingerstrukturen sind völlig verschwunden und die Membran weist eine durchgehende Schwammstruktur auf mit einer geringen Asymmetrie, d.h. die Poren des Schwammes werden nach außen hin kleiner. Die fehlenden Finger führen zu einer deutlich höheren mechanischen Stabilität der Membranen, so dass zu erwarten ist, dass die bei den bisherigen Membranen beobachteten Kompaktierungserscheinungen bei der neuen Membran nicht mehr in diesem Maße auftreten werden. Die bessere Stützung der Membranoberfläche durch eine darunter liegende, gleichmäßige Schwammstruktur wird auch anhand der REM-Aufnahme der Membranoberfläche deutlich (s. Abb. 5-19), die wesentlich gleichmäßiger und glatter ist als die der Membranen früherer Jahre. Die durchgehende Schwammstruktur wird sich auch auf das Fehlstellenverhalten der Membran positiv auswirken.

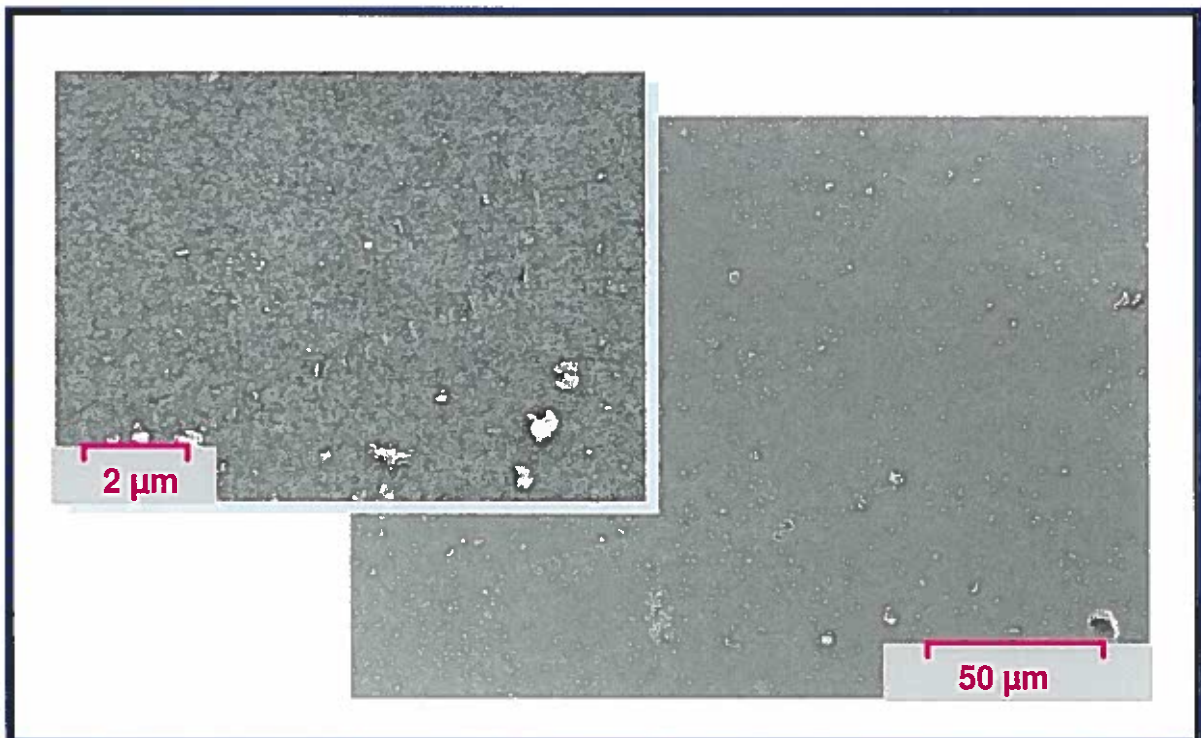


Abb. 5-19: Oberfläche Membrane ZW 500C neu in 2003

5.5 Vergleich der neuen Membranmaterialien aus den Jahren 1999, 2001 und 2003

In diesem Kapitel werden noch einmal vergleichend die Ergebnisse der XPS-Analyse gegenübergestellt (s. Abb. 5-20).

Anhand der Auftragung in Abb. 5-20 ist sehr gut die Veränderung der Zusammensetzung der Außen- und Innenhaut der Membran über die Jahre 1999, 2001 und 2003 zu erkennen. Während in der Außenhaut der Membran die Dominanz der hydrophilen C1-Komponenten im Laufe der Membranentwicklung abnimmt steigen die prozentualen Konzentrationen der anderen Komponenten durchgehend an. Bei der Zusammensetzung der Innenhaut zeigt sich ein gegenläufiges Verhalten bezüglich der C1-Komponenten, die hier im Laufe der Entwicklung zunehmen. Darüber hinaus steigt der Anteil an C3-, C4- und O-Peaks kontinuierlich an, was auf geänderte Zusatzkomponenten im Rahmen der Membranherstellung schließen lässt. Diese bewirken eine Vergleichmäßigung der Membran sowie eine Änderung der Morphologie in Richtung Schwammstruktur.

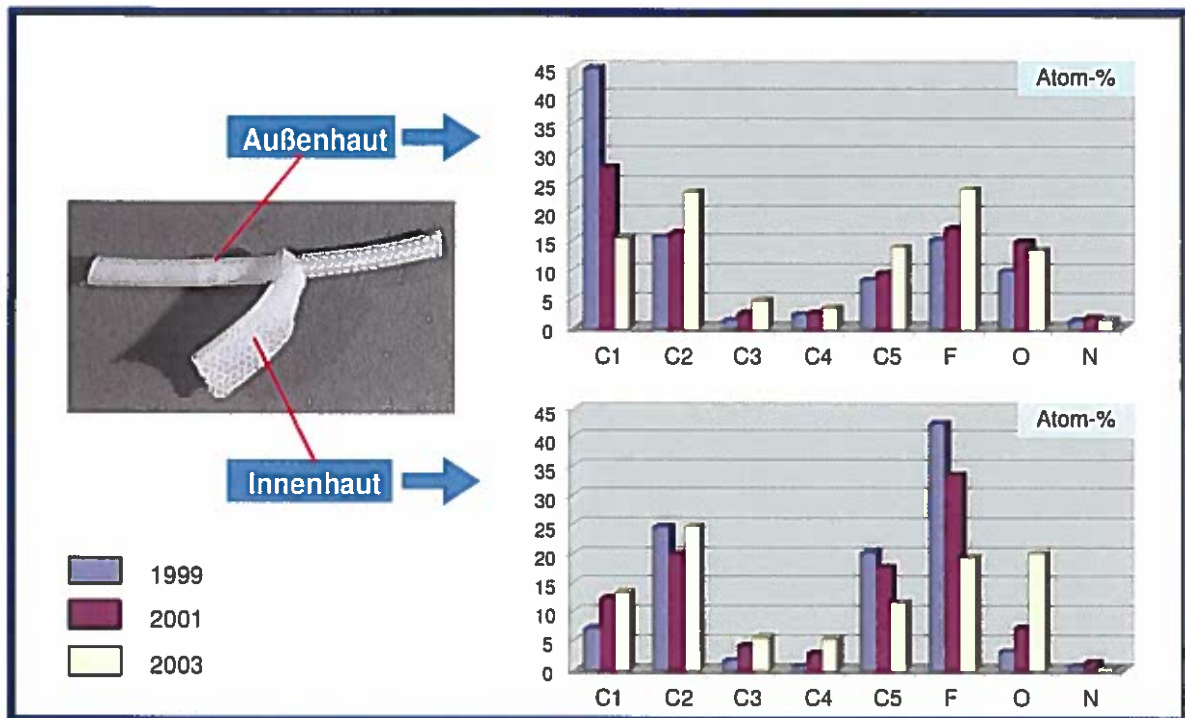


Abb. 5-20: Vergleich neuer Membranen - 1999 - 2001 - 2003

5.6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden im Auftrag des Erftverbandes neue und gealterte Membranen der Firma Zenon mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Bei der Alterung der Membranen werden vorwiegend hydrophile Komponenten der Membran abgebaut während das hydrophobe Grundgerüst auf Basis eines PVDF-Materials relativ stabil erscheint. Der Abbau einzelner Membrankomponenten führt zu einer Schwächung des Membranmaterials insbesondere in der hydrophil angereicherten Außenhaut der Membranen. Die hinzukommende transmembrane Druckdifferenz bewirkt die Gefahr der Kompaktierung der äußeren Membranschichten, die daraufhin undurchlässiger werden, d.h. die Permeabilität der Membranen nimmt irreversibel ab. Verstärkt wird die Kompaktierungsneigung in der Außenhaut durch unter der Membranoberfläche liegende Fingerstrukturen im Membranmaterial, da im Bereich der Finger die stützende Unterstruktur der Membran fehlt. Dies macht sich in einer zunehmenden Zerklüftung der Membranoberflächen bemerkbar.

Um diesem Effekt entgegenzuwirken, hat die Firma Zenon ihre Membran stetig in Richtung einer zunehmenden Symmetrie hin verbessert. Dies führt dazu, dass die neue Membran eine völlige Schwammstruktur ohne das Vorhandensein von Fingern aufweist. Auch wenn noch keine Ergebnisse über das Alterungsverhalten der neuen Membran vorliegen, so ist doch zu erwarten, dass sie ein deutlich besseres Verhalten zeigen wird als die früheren Membrangenerationen.

6 Integritätstest - Untersuchungen zur Charakterisierung des Membranzustandes

6.1 Grundlagen der Membrancharakterisierung (bubble-point bzw. Druckhaltetest)

Die Beschädigungen der Membranflächen können mit Hilfe von Partikelmessgeräten nachgewiesen werden. Hierzu werden bereits verschiedene Methoden im Trinkwasserbereich eingesetzt, mit denen die Integrität von Membranen bestimmt und damit die Trinkwasserqualität gewährleistet werden kann.

Neben den genannten Methoden zur Beschreibung der Membranleistung hinsichtlich Durchsatz und Rückhalt können sogenannte *bubble-point*-Tests bzw. Druckhaltetests durchgeführt werden. Diese aus der Membranentwicklung bzw. Qualitätskontrolle bei der Herstellung von Membranen entlehnten Charakterisierungsverfahren können hierbei genutzt werden, um Veränderungen der Membraneigenschaften über deren Gasdurchlässigkeit zu ermitteln. Vorteil des Verfahrens liegt im vergleichsweise geringen messtechnischen Aufwand sowie der zerstörungsfreien, wiederholbaren Prüfung im Betrieb befindlicher Module.

Blasendrucktests oder *bubble-point-tests* werden zur Charakterisierung von Porenmembranen (Mikro-/Ultrafiltration) eingesetzt, um die maximale Porengröße von Membranen oder deren Porengrößenverteilung zu bestimmen bzw. deren Integrität zu überprüfen. Der Blasendruck bzw. *bubble point* gibt dabei den Druck an, der zur Verdrängung einer Benetzungsflüssigkeit aus den größten Poren durch das Gas erforderlich ist (s. Abb. 6-1). Der resultierende Blasendruck ist dabei neben der Porengeometrie und -größe abhängig von der Grenzflächenspannung zwischen Benetzungsmittel und Gasphase sowie dem Kontaktwinkel zwischen Benetzungsmittel und Membranmaterial.

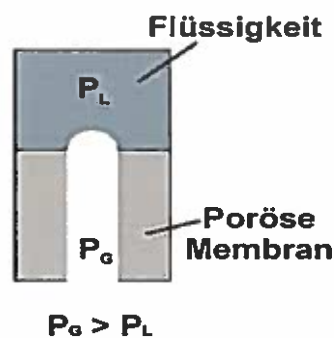


Abb. 6-1: Bestimmung des bubble-points.

Bubble-point-Tests können bei der Entwicklung von Membranen, als Qualitätskontrolle bei der Membranherstellung oder zur Zustandsprüfung im Betrieb befindlicher Module eingesetzt werden. Die Durchführung sowie die Ziele der Untersuchungen sind dabei sehr unterschiedlich.

Untersuchungen im Zuge der Membranentwicklung/ Fertigungskontrolle werden zumeist im Labormaßstab durchgeführt, mit dem Ziel, die maximale Porengröße bzw. Porengrößenverteilung zu bestimmen.

Untersuchungen am fertigen Modul werden dagegen als Endkontrolle bei der Modulfertigung bzw. zur Prüfung eingesetzter Module vor Ort eingesetzt, um schadhafte Stellen zu detektieren bzw. lokalisieren und abzudichten bzw. auszutauschen. Eine exakte Bestimmung der Porengröße wird dabei in der Regel nicht angestrebt bzw. ist auch nicht möglich, da die aufzubringenden Drücke, vor allem bei kleinen

Porendurchmessern, in der Regel zu einer Deformierung bzw. Beschädigung der Membranen führen, bevor der eigentliche Blasendruck erreicht ist. Auch die relativ undefinierten Prüfbedingungen in einem fertigem Modul lassen eine exakte Berechnung der Porengröße bei Messungen vor Ort in der Regel nicht zu. Hierbei werden sogenannte Druckhaltetests durchgeführt, um die Membranintegrität zu überprüfen. Mit dieser Prüfung können daher nur grobe Veränderungen bzw. Beschädigungen des Membranmaterials, die sich in einer vermehrten Gasdurchlässigkeit (in der Regel weit unterhalb des eigentlichen Blasendrucks) zeigen, nachweisen lassen.

An Membranmodulen, die zur Trinkwassererzeugung eingesetzt werden, werden bubble-point- oder Druckhaltetests zur Integritätsuntersuchung durchgeführt, um eine Verschlechterung des Rückhaltes frühzeitig zu erkennen und die schadhafte Stellen der Membranflächen zu erfassen und ggf. zu lokalisieren. Die Gasdurchlässigkeit bei einem bestimmten Prüfdruck wird hierbei als Indikator bzw. Maß für die Durchlässigkeit von Bakterien oder Viren und entsprechend zur Qualitätssicherung bei der Trinkwassererzeugung genutzt.

Der (regelmäßige) Einsatz dieser Untersuchungsmethode für in Abwasserreinigungsanlagen eingesetzte Membranmodule ist bislang nicht üblich, im Rahmen des F+E-Vorhabens wurde es erstmalig auf diesem Anwendungsbereich erprobt.

Nach Angaben der Fa. Zenon werden die von ihnen produzierten Kapillarmembranen im Zuge der Qualitätskontrolle bei der Fertigung unter bestimmten Bedingungen mit Gasdrücken von 300 mbar auf ihre Undurchlässigkeit bzgl. Gaskonvektion geprüft. Der angegebene Prüfdruck entspricht dem Druckbereich, der auch zur Integritätsbestimmung für Module in der Trinkwasseraufbereitung aufgebracht wird. Seitens ZENON wurde dem ISA für die Prüfung der Membranen auf der KA Rödingen dieser Prüfdruck empfohlen.

6.2 Untersuchungen auf der Kläranlage Rödingen

6.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung der Untersuchungen

Bei den Druckhaltetests zur Membrancharakterisierung wurden die im Belebtschlamm getauchten Module permeatseitig mit ölfreier Druckluft mit einem Gasdruck von ca. 300 mbar beaufschlagt. Sobald der Prüfdruck erreicht ist und hierdurch die Flüssigkeit aus dem Permeatleitungssystem weitestmöglich verdrängt wurde, wurde das Leitungssystem gegen die Luftzufuhr abgeschlossen. An der zeitlichen Entwicklung des Gasdrucks innerhalb des Leitungssystems über der Zeit konnte nun die Dichtigkeit des/ der beprobten Moduls/ -e ermittelt werden.

Auf der KA Rödingen wurde hierzu eine speziell angefertigte Messapparatur in der Nähe der Permeatpumpe auf die Permeatleitung aufgesetzt, mit dem über ein Druckminderungsventil Luft in das Permeatleitungssystem eingepresst werden kann. Am Anschlussstück war ein elektrischer Druckaufnehmer integriert, dessen Messwerte mittels eines Datenloggers dargestellt und aufgezeichnet werden konnten.

Die jeweils nicht zu beprobenden Module wurden an den Anschlussstellen im Filtrationsbereich von der Permeatsammelleitung abgekoppelt, wobei die Permeatleitung an den entsprechenden Stellen mit Blindstopfen abgedichtet wurde.

Bedingt durch die auf der Feedseite dem Gasdruck von ca. 300 mbar entgegenwirkende Wassersäule ergibt sich hieraus bei einer Überstauung der Module um ≥ 10 cm ein effektiv wirkender Transmembrandruck von ≤ 290 mbar. Durch die vertikale Anordnung der Kapillarmembranen ist dabei jeweils der höchste Druck (= 290 mbar) an der kopfseitigen und der geringste Druck (= 100 mbar) an der fußseitigen Membraneinspannung wirksam (s.Abb. 6-2)

Bei sämtlichen Messungen wurde die Modulbelüftung abgeschaltet, um evtl. schadhafte Stellen anhand aufsteigender Blasen lokalisieren zu können.

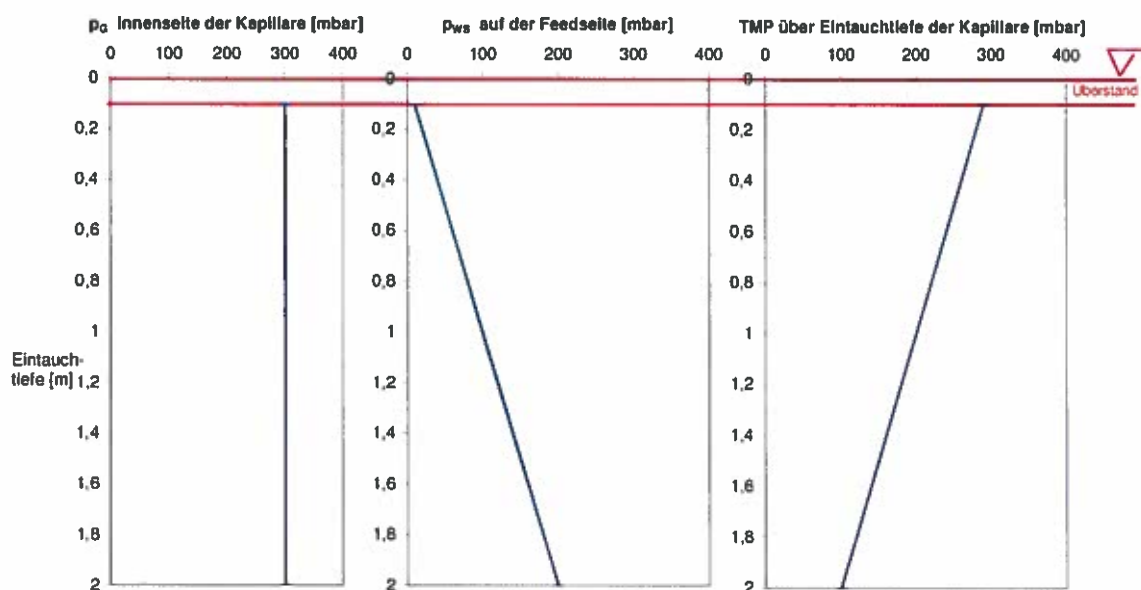


Abb. 6-2: Druckverhältnis bei einem Druckhaltetest

6.2.2 Stand und Umfang der Untersuchungen

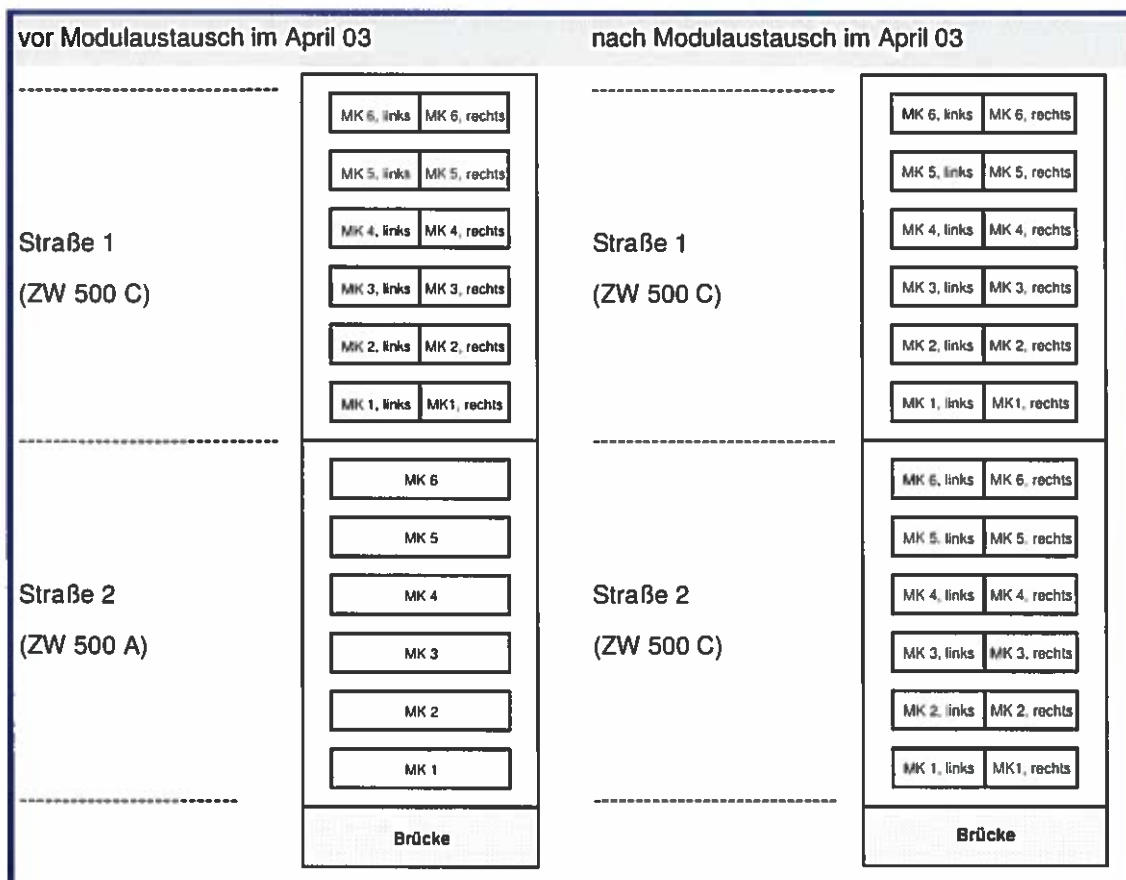
Seit Aufnahme des Messprogramms zur Membrancharakterisierung im März 2003 wurden sämtliche Modulkassetten der beiden Filtrationsstraßen untersucht. Durch den Austausch der Module der zweiten Filtrationsstraße konnten dabei Module untersucht werden, die sich von 2 bis zu 43 Monaten in Betrieb befanden. Eine Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen zeigt (s. Tab. 6-1)

Messtage	Straße	Modultyp	Betriebszeit*
27.03.03	Straße 2	ZENON, ZW 500 A	ca. 43 Monate
12.+18.06.03	Straße 2	ZENON, ZW 500 C	ca. 2 Monate
18.+20.06.03	Straße 1	ZENON, ZW 500 C	ca. 26 Monate

Angaben des EV

Tab. 6-1: Zusammenstellung der durchgeführten Integritätsmessungen und untersuchten Modultypen

Eine Übersicht über die Anordnung und Bezeichnung der beprobten Modulkassetten ist aus der Abbildung (s. Abb. 6-3) zu entnehmen.



MK: Modulkassette

Abb. 6-3: Anordnung und Bezeichnung der Modulkassetten

6.2.3 Ergebnisse und Auswertung der Untersuchungen

Auf Basis der Vielzahl durchgeführter Untersuchungen werden an dieser Stelle nur das prinzipielle Vorgehen bei der Auswertung und die zentralen Erkenntnisse erläutert.

Die Abbildung (s. Abb. 6-4) zeigt beispielhaft den Verlauf des Gasdrucks eines sehr dichten („neuen“) und eines sehr offenen („beschädigten“) Moduls. Deutlich zu erkennen ist ein nahezu konstanter Gasdruck für das neue und ein stark abnehmender Gasdruck für das beschädigte Membranmodul über einer Versuchszeit von ca. 300 s.

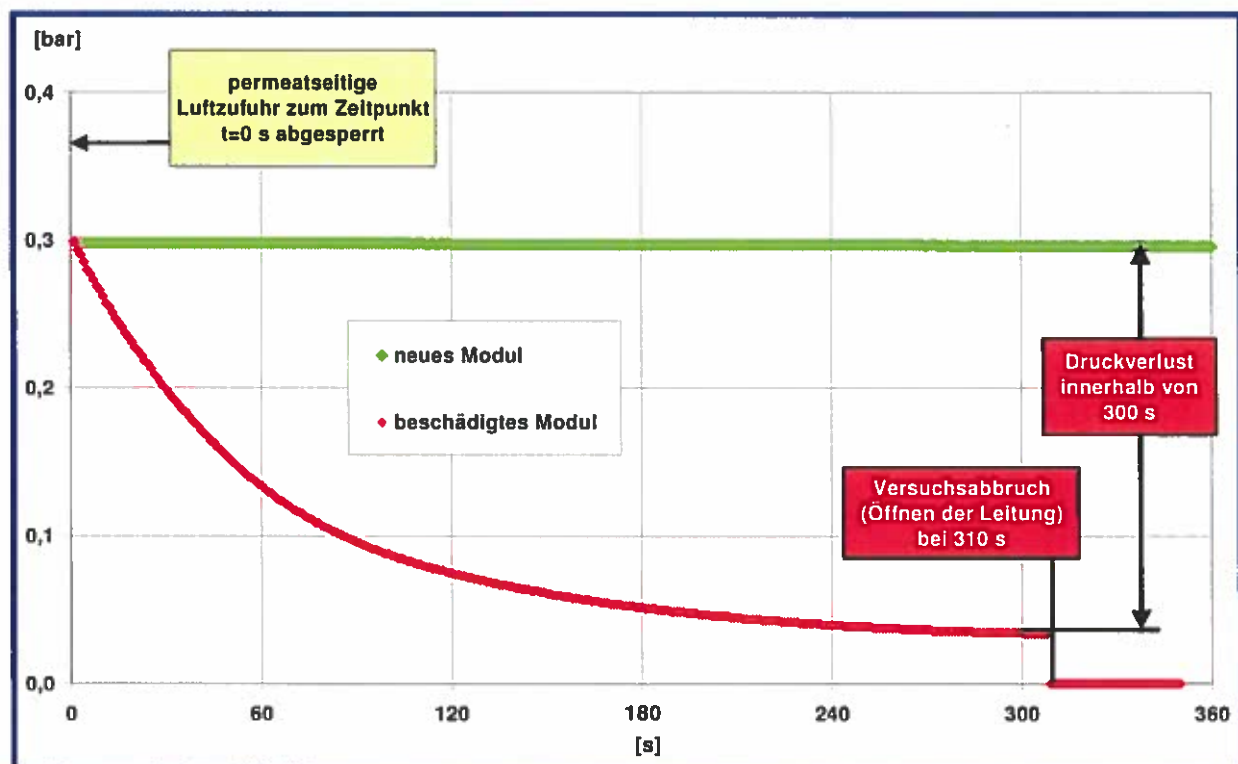


Abb. 6-4: Zeitliche Verläufe der Gasdrücke für ein neues und ein beschädigtes Modul

Zur Bewertung des Membranzustandes sind demnach Ausgangsdruck, Druckverlust und Versuchszeit zu berücksichtigen. Um einen Vergleich des Membranzustandes zwischen Modulen mit unterschiedlichen Membranflächen zu ermöglichen, ist weiterhin die beaufschlagte Membranfläche zu berücksichtigen, indem der zeitliche Druckverlust auf die Membranfläche bezogen wird. Unter Einführung eines auf die Spannweiten der erzielten Ergebnisse angepassten Bewertungsmaßstabes ergibt sich daraus die in der Abbildung (s. Abb. 6-5) dargestellte Bewertung der Gasdurchlässigkeit für die auf der KA Rödigen untersuchten Module.

Straße 2, Betriebszeit: 43 Mon., ZW 500 A				
Messdauer [s]	Δp in 300s [mbar]	$\Delta p/m^2$ in 300s [mbar/m ²]	Kassette [1-6]	Bewertung
300	266	0,723	1	1
300	264	0,717	2	1
300	264	0,717	3	1
205	220	0,598	4	1
300	253	0,688	5	1
300	243	0,660	4	1
300	258	0,701	5	1
300	265	0,720	5	1

Bewertungsmaßstab

Note	$\Delta p/m^2$ [mbar/m ²]
1	< 0,025
2	≥ 0,025
3	≥ 0,050
4	≥ 0,100
5	≥ 0,250
6	≥ 0,500

Straße 2, Betriebszeit: 2 Mon., ZW 500 C				
Messdauer [s]	Δp in 300s [mbar]	$\Delta p/m^2$ in 300s [mbar/m ²]	Kassette [1-6]	Bewertung
300	4	0,018	1	1
300	2	0,009	1	1
300	3	0,014	2	1
300	2	0,009	3	1
300	3	0,014	4	1
300	2	0,009	5	1
300	3	0,014	6	1

Straße 1, Betriebszeit: 26 Mon., ZW 500 C							
Messdauer [s]	Δp in 300s [mbar]	$\Delta p/m^2$ in 300s [mbar/m ²]	Kassette [1-6]	Bewertung			Bemerkungen
				[links]	[rechts]	[links+rechts]	
300	97	0,220	1			4	
300	96	0,436	1		5		
300	96	0,436	1		5		
300	11	0,050	1	3			
300	11	0,050	1	3			
300	8	0,036	2		2		
300	40	0,182	2	4			
300	36	0,164	3		4		
300	15	0,068	3	3			
300	45	0,205	4		4		
300	100	0,455	4	5			
300	122	0,555	4	5			Druckaufbau bis 400 mbar
300	67	0,305	4	5			Druckaufbau bis 200 mbar
300	37	0,168	4	4			Druckaufbau bis 100 mbar
300	5	0,023	5		1		
300	10	0,045	5	2			
300	5	0,023	6	1			
300	10	0,045	6		2		

Abb. 6-5: Übersicht und Bewertung der Untersuchungen

6.2.3.1 Allgemeine Erkenntnisse

Die Messeinrichtung ist für die Aufnahme der Luftdurchlässigkeit von in Betrieb befindlichen Membranen geeignet. Ausgehend von Prüfdrücken von ca. 300 mbar bei der Bestimmung kann eine hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse gewährleistet werden. Mit steigendem Anfangsdruck nimmt dabei der spezifische Gasverlust pro Fläche und Zeit über der Prüfdauer zu.

Der angesetzte Gasdruck von ca. 300 mbar ermöglicht unter den gegebenen Bedingungen eine Charakterisierung des Membranzustandes, wie aus dem Vergleich der einzelnen Untersuchungen deutlich wird.

Für vergleichende Untersuchungen zwischen verschiedenen Modulen sollte ein ähnlicher Prüfdruck gewählt werden, da bei zunehmenden Prüfdrücken entsprechend höhere flächenspezifische Druckverluste bestimmt werden.

Die Dichtigkeit des Permeatleitungssystems beider Filtrationsstraßen (und der Prüfeinrichtung) ist im Vorfeld der Integritätsmessungen nachzuweisen, um Fehler bei der Bestimmung der Modulintegrität auszuschließen.

Die optische Kontrolle zeigte einen zu den gemessenen Druckverläufen korrespondierenden Blasenanstieg für das im Test befindliche Modul. Beispielhaft zeigt Abbildung (s. Abb. 6-6) ein Auswertebogen für eine Modulkassette, anhand dessen die Lokalisierung von Fehlstellen an einer Kassette möglich ist.

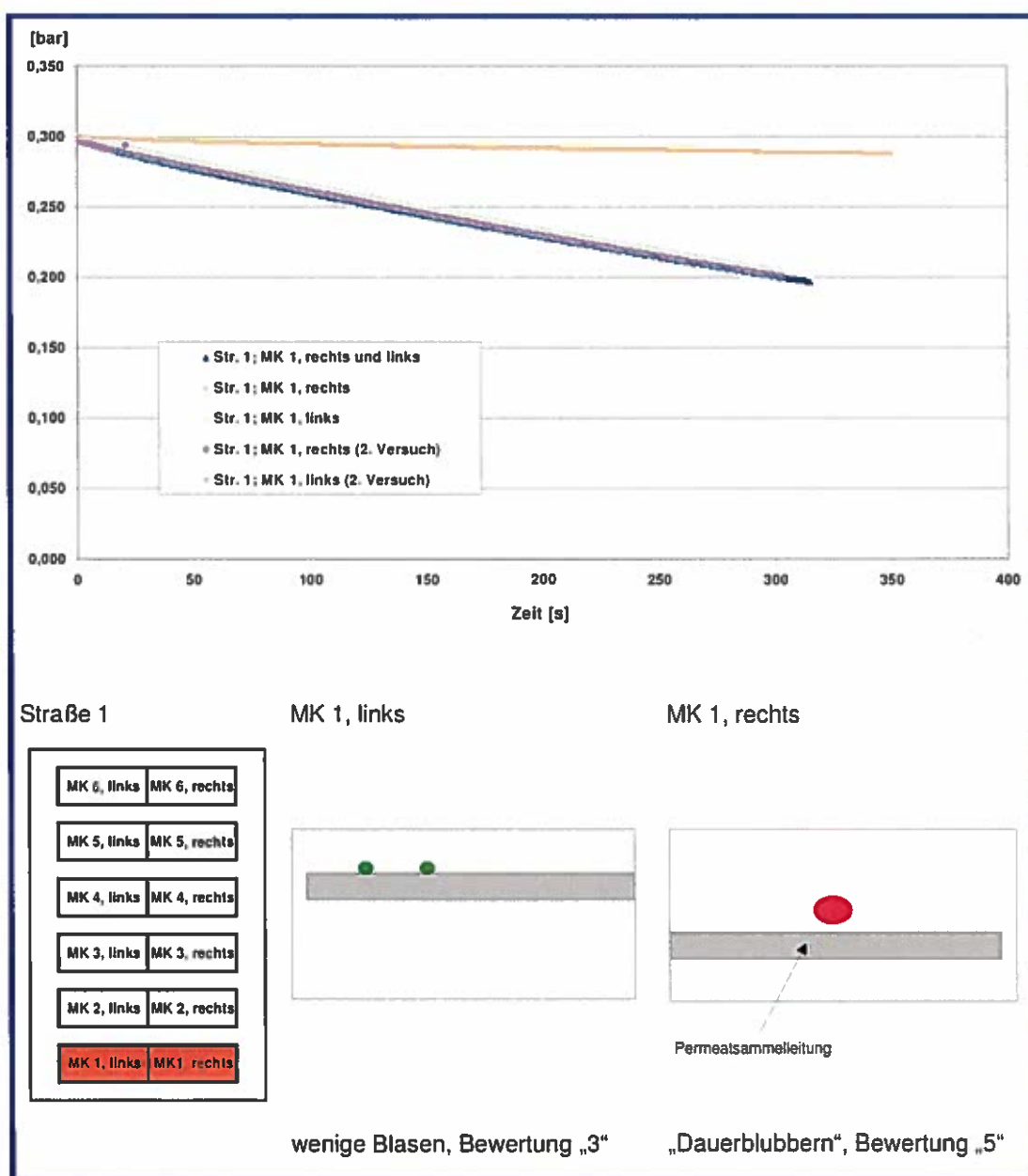


Abb. 6-6: Druckverläufe und Blasenbilder der Modulkassette 1 (ZW 500 C, Betriebszeit 43 Monate)

Aus dem Vergleich sämtlicher Ergebnisse ergibt sich die größte Schädigung für die ältesten und keine nachweisbare Schädigung für die neuen Module (s.Abb. 6-7). Da jedes Modul nur stichprobenhaft zu einem Zeitpunkt über der jeweiligen Betriebszeit beprobt wurde, kann hieraus jedoch keine belastbare Aussage zur Membranalterung abgeleitet werden. So wurde z.B. teilweise das Herausschneiden einzelner Fasern für mikroskopische Untersuchungen und die nicht sachgemäße Abdichtung der Schnittstellen als Ursache von Undichtigkeiten ermittelt. Diese waren letztlich für einige schadhafte Stellen in den Kassetten 1 und 4 der Straße 1 verantwortlich.

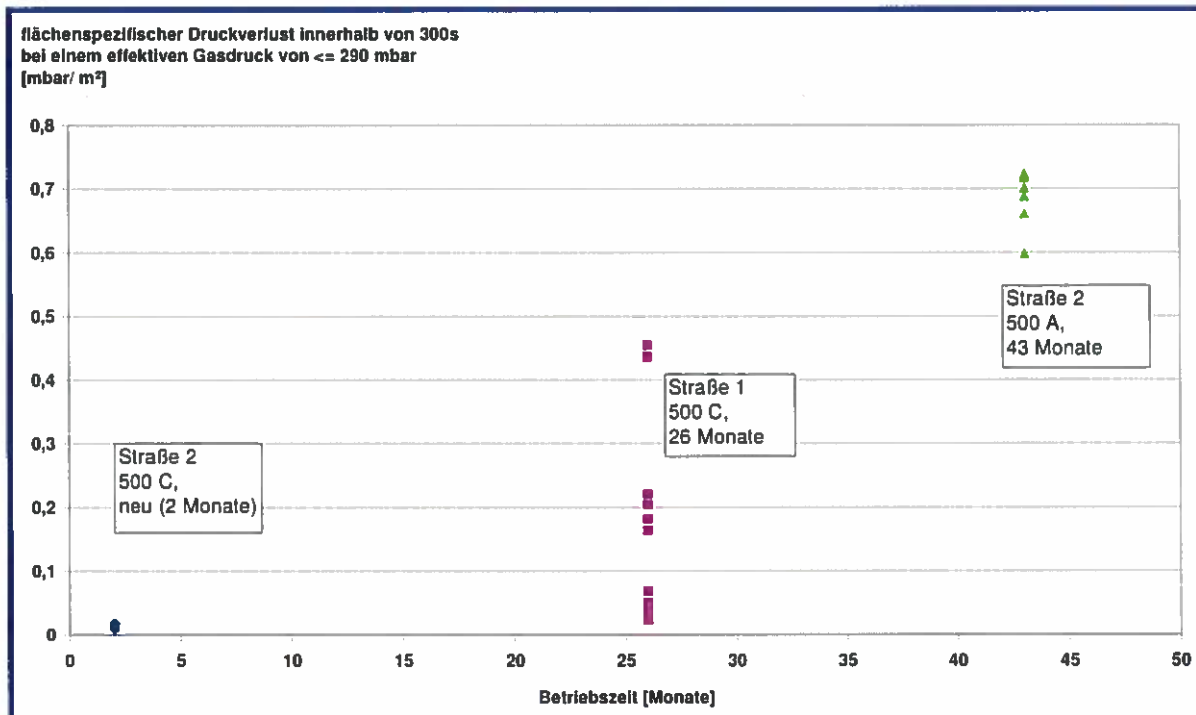


Abb. 6-7: Zusammenstellung des gemessenen flächenspezifischen Druckverluste über der Betriebszeit der beprobten Membranmodule

6.2.3.2 Erkenntnisse aus den Untersuchungen der Straße 2 (vor Modulaustausch)

Bei allen Kassetten war eine sehr schnelle Druckabnahme über der Zeit festzustellen, was auf eine erhebliche Membranschädigung schließen lässt (Abb. 6-5). Hierbei ergab sich für alle Modulkassetten ausgehend von einem Anfangsdruck von ca. 300 mbar ein Druckverlust von > 200 mbar innerhalb der ersten 2 Min. Weiterhin konnte dieses auch optisch anhand aufsteigender Blasen im Bereich der betreffenden Modulkassetten bestätigt werden.

Der Vergleich der einzelnen Modulkassetten lässt keine Abhängigkeit der Luftdurchlässigkeit bzw. Membranschädigung vom Einbauort zu.

6.2.3.3 Erkenntnisse aus den Untersuchungen der Straße 2 (nach Modulaustausch)

Sämtliche neuen Modulkassetten weisen bei den angegebenen Testbedingungen einen Druckverlust < 5 mbar bzw. $< 0,025$ mbar/ m^2 innerhalb von 300 s auf (sAbb. 6-5). Ein Druckverlust dieser Größenordnung kann auf Diffusion zurückgeführt werden. Unter den Prüfbedingungen sind die Membranen entsprechend als dicht einzustufen.

Analog zum zeitlichen Druckverlust wurde auch kein Aufsteigen von Gasblasen im Bereich der untersuchten Module beobachtet.

6.2.3.4 Erkenntnisse aus den Untersuchungen der Straße 1

Die Kassetten bzw. die einzelnen Permeatanschlüsse zeigen hinsichtlich der Gasdurchlässigkeit ein sehr unterschiedliches Verhalten. Es wurden unter den angegebenen Testbedingungen Druckverluste von 5 bis 100 mbar bzw. 0,023 bis 0,455 mbar/ m^2 innerhalb von 300 s bestimmt (sAbb. 6-5).

Auf Basis des Blasenbildes ist davon auszugehen, dass teilweise nur Schädigungen an einzelnen Kapillaren bzw. in bestimmten Bereichen der Module vorliegen.

Ein Zusammenhang der Gasdurchlässigkeit mit dem Einbauort der Membranen im Filtrationsbereich kann anhand der Ergebnisse nicht abgeleitet werden.

Sollen Integritätsuntersuchungen gezielt als Methode zur Membrancharakterisierung für den technischen Einsatz verwendet werden, sollten weitergehend zu den erwähnten Erkenntnissen folgende Punkte bei der Umsetzung berücksichtigt werden:

- Die Aus-/ Umrüstung der Anlage, um Integritätsuntersuchungen innerbetrieblich zu ermöglichen, sowie die Durchführung der Untersuchungen sind in jedem Falle mit dem Membran/ Modulhersteller und ggf. mit dem Anlagenbauer hinsichtlich Gewährleistungsansprüchen abzusprechen.
Grundsätzlich kann hierbei die bestehende Permeatleitung für die Untersuchungen genutzt werden (wie bei den Messungen auf der KA Rödingen). Alternativ können einzelne Module von der jeweiligen Straße abgekoppelt und separat mit einer mobilen Messapparatur beprobt werden.
- Beim Einbau der Module sollte eine Aufnahme des Ist-Zustandes erfolgen, um ggf. Beschädigungen, z.B. in Folge des Transportes direkt detektieren zu können. Vor dem Testen der Module sollte dazu das Permeatleitungssystem abgedrückt werden, um ggf. Fehlmessungen auszuschließen.
- Die Untersuchungen sollten zunächst mindestens dreimonatlich durchgeführt werden. Die Beprobungsintervalle sind bei möglicherweise membranschädigende Maßnahmen entsprechend anzupassen (wie z. B. vor und nach intensiven chemischen Reinigungen).
- Um Einflüsse auf die Entwicklung der Integrität zu ermitteln, ist die Historie der Module (Betriebszeiten, Flüsse, Rückspülvolumenströme, Drücke, chemische Reinigungen etc.) genau festzuhalten, um einen Zusammenhang zwischen der Beanspruchung der Module und deren Alterungserscheinungen bezüglich der Gasdichtigkeit langfristig ermitteln zu können.

Die durchgeführten Untersuchungen sind geeignet, um getauchte Membranmodule reproduzierbar auf ihre Gasdurchlässigkeit zu untersuchen und gegebenenfalls schadhafte Membranstellen zu detektieren. Die beprobten Module wiesen hinsichtlich der Gasdurchlässigkeit sehr starke Unterschiede auf.

Die Klärung von Auswirkungen und Ursachen der ermittelten Unterschiede in den Membraneigenschaften ist anhand der stichprobenhaft durchgeführten Untersuchungen bislang nicht möglich, da hierfür eine gesicherte Datenbasis fehlt.

Zukünftig wird daher vor allem der Zusammenhang der vermehrten Gasdurchlässigkeit mit dem Rückhalt der Membranen und damit der erzielbaren Permeatqualität zu klären sein. Weiterhin sind Auswirkungen auf die Entwicklung der Filtrationsleistung, entsprechend notwendige Reinigungsmaßnahmen und nicht zuletzt die Standzeit zu ermitteln.

Durch regelmäßige Beprobungen über der Betriebszeit sind Entwicklungen der Gasdurchlässigkeit zu ermitteln und mit den Betriebsbedingungen der Module zu korrelieren, um schließlich Aussagen über Ursachen der vermehrten Gasdurchlässigkeit in Abhängigkeit der Membranbeanspruchung treffen zu können.