

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

**Strategien zur Foulingkontrolle bei
Membranbelebungsanlagen in der kommunalen
Abwasserbehandlung**

RWTHAACHEN

Erft  Verband

Institut für Verfahrenstechnik

Erftverband Bergheim

Institut für Hygiene und Umweltmedizin

Institut für Siedlungswasserwirtschaft

Aachen, im März 2007

Prof. Dr.-Ing. T. Melin
(Leiter des Instituts für Verfahrenstechnik)

Beteiligte Projektpartner

a)

Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen (IVT)

Prof. Dr.-Ing. Thomas Melin, Lehrstuhlinhaber und Direktor

Ansprechpartner: Dipl.-Ing. Sven Lyko, Projektleitung

Projektmitarbeiter: Dipl.-Ing. Anne Batsch

Dipl.-Ing. (FH) Tina Bauer

Dr.-Ing. Thomas Wintgens

Turmstr. 46

52056 Aachen

Telefon: 0241/80-95470

Telefax: 0241/80-92252

E-Mail: lyko@ivt.rwth-aachen.de

b)

Lehrstuhl und Institut für Hygiene und Umweltmedizin der RWTH Aachen (IHU)

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Dott, Direktor

Projektmitarbeiter: Dipl.-Biotechnol. Djamila Al-Halbouni

Prof. Dr. Juliane Hollender

Pauwelsstr. 30

52074 Aachen

Telefon: 0241/80-88-282/-385/-485

Telefax: 0241/8888-477

E-Mail: wdott@ukaachen.de

c)

Lehrstuhl und Institut für Siedlungswasserwirtschaft

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp, Lehrstuhlinhaber und Direktor

Projektmitarbeiter: Dipl.-Ing. Stefan Grinwis

Dipl.-Biol. Bettina Schürmann

Dipl.-Ing. Daniela Tacke

Mies-van-der-Rohe-Str. 1

52056 Aachen

Telefon: 0241/80-5207

Telefax: 0241/8888-285

E-Mail: pinnekamp@isa.rwth-aachen.de

d)

Erftverband

Dr.-Ing. Wulf Lindner, Vorstand Erftverband

Projektmitarbeiter: Dipl.-Ing. Kinga Drensla

Dipl.-Ing. Andreas Janot

Paffendorfer Weg 42

50126 Bergheim

Telefon: 022711/88-0

Telefax: 02271/88-210

Inhaltsverzeichnis

1	Struktur des Abschlussberichtes	1
2	Zusammenfassung	3
3	Einleitung	4
4	Charakterisierung von Fouling	7
4.1	Entwicklung einer Methode zur EPS-Extraktion von Membranen	7
4.2	Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung von Membranen	9
4.2.1	Beurteilung des Membranfouling anhand von Rasterelektronenmikroskopie	9
4.2.2	Lokalisierung von EPS auf Membranen mittels konfokaler Laser-scanning Mikroskopie	12
4.3	Rolle von EPS und Metallen beim Membranfouling	14
4.3.1	Ablagerungen von EPS und Metallen auf und in Membranen des GKW Nordkanal	14
4.3.2	Ablagerungen von EPS und Metallen auf und in Membranen aus Pilotanlagen in Kaarst und Eilendorf	17
4.3.3	Größenfraktionierung der EPS aus Membranen	19
4.3.4	Zusammenfassende Beurteilung des Membranfouling in Nordkanal	20
5	Charakterisierung von Foulingmechanismen und foulingverursachenden Substanzen	21
5.1	Untersuchung von Foulingmechanismen und -potenzialen mittels Testzellenversuchen	23
5.1.1	Niederdruckzelle GN 10-400	23
5.1.2	Auswahl geeigneter Modellschubstanzen	25
5.1.3	Einfluss der Modellschubstanzen	27
5.1.4	Einfluss des Membranmaterials	30
5.1.5	Einfluss der Porengröße bzw. Trenngrenze der Membran	33
5.1.6	Einfluss divalenter Kationen bei konstanter Ionenstärke	35
5.1.7	Einfluss der Rührerdrehzahl	37
5.2	Verifizierung der Modellversuche mit realem Belebtschlammüberstand	39
5.3	Beeinflussung der Trenngrenze der Membranen	40
6	Beschaffenheit des Belebtschlammes im Hinblick auf die Filtrierbarkeit – GKW Nordkanal	41
6.1	Mikrobiologische Untersuchung des Belebtschlammes des GKW Nordkanal	41
6.1.1	Bestimmung des mikroskopischen Bildes	41
6.1.2	Direkte mikroskopische Erfassung aktiver Mikroorganismen durch Vitalfärbungen	46
6.1.3	Nachweis funktioneller Mikroorganismengemeinschaften	48
6.1.4	Zusammenfassung der mikrobiologischen Untersuchungen des Belebtschlammes des GKW Nordkanal	49
6.2	Charakterisierung des Belebtschlammes und Permeates des GKW Nordkanal	50
6.2.1	Tendenzen in der Entwicklung der EPS- und Metallkonzentrationen im Belebtschlamm des GKW Nordkanal	50
6.2.2	Tendenzen in der Entwicklung charakteristischer Schlammparameter des GKW Nordkanal	55
6.3	Korrelationen mit charakteristischen Parametern der Filtrierbarkeit	60
7	Screening (Charakterisierung) kommunaler Belebtschlämme hinsichtlich foulingbildender Substanzen	64
7.1	Vergleich der EPS- und Metallkonzentrationen	64
7.2	Vergleichende Betrachtung der Standardparameter	66

7.3	Versuch zur Unterscheidung der Belebtschlämme des GKW Nordkanal und vier weiterer Anlagen mit Hilfe der Mustererkennung (pattern recognition) unter Einsatz eines FIA-Screenings mit massenspektrometrischer Detektion (FIA/MS)	68
7.3.1	Das allgemeingültige Verfahrensschema der Fließinjektionsanalyse	69
7.3.2	Ergebnisse	70
7.4	Mikrobiologische Untersuchung der Belebtschlämme im Vergleich zum GKW Nordkanal....	76
7.4.1	Vergleich des mikroskopischen Bildes	76
7.4.2	Direkte mikroskopische Erfassung aktiver Mikroorganismen durch Vitalfärbungen	76
8	Einfluss von Betriebsparametern auf die Leistungsfähigkeit von Membranen	78
8.1	Beschreibung der verwendeten Pilotanlagen	78
8.1.1	ZENON®-Pilotanlage	78
8.1.2	PURON®-Pilotanlage	81
8.1.3	PURON®-MBR-Pilotanlage	83
8.1.4	Kubota®/PURON®-Referenzanlagen	86
8.1.5	Referenzanlagen in 2005	86
8.1.6	Referenzanlagen in 2006	88
8.2	Ergebnisse des Pilotbetriebes	96
8.2.1	Einfluss der Vorbehandlung	96
8.2.2	Einfluss des verwendeten Modulsystems	99
8.2.3	Einfluss der hydraulischen Belastung der Membranen	101
8.2.4	Einfluss der Luftblasenüberströmung	106
8.2.5	Einfluss der Ausbeute	111
8.2.6	Einfluss der Fällungsmitteldosierung zur Phosphorfällung	114
8.3	Einfluss des Schlammalters	117
8.3.1	Standardparameter im belebten Schlamm und im Überstand	118
8.3.2	Untersuchung der Membranen	127
8.3.3	Mikrobiologische Untersuchungen	133
8.3.4	Zusammenfassung	134
9	Wirkung und Effektivität unterschiedlicher Reinigungschemikalien	136
9.1	Untersuchungen an real gefaulten Einzelfasern	136
9.1.1	Screening kommerziell erhältlicher Reinigungschemikalien	136
9.1.2	Chemische Intensivreinigung in der Einzelfasertestanlage	138
9.1.3	Chemische Intensivreinigung im großtechnischen Maßstab	145
9.2	Reinigungsuntersuchungen im Pilotmaßstab	149
9.2.1	Effektivität der Reinigungschemikalien	149
9.2.2	Einfluss des pH-Wertes auf die Wirksamkeit einer Reinigung mit Natriumhypochlorit ..	150
9.2.3	Chemische Intensivreinigung	152
10	Einfluss der Reinigungsmethodik auf die Filtrationsleistung	156
10.1	Alternative Betriebsstrategien zur Regeneration der Membran	156
11	Wirtschaftlichkeit und Erarbeitung von Verfahrensgrundsätzen	159
11.1	Gesamtkostenvergleich von Membranbelebungsanlagen und konventioneller Technik..	159
11.2	Erfassung der Chemikalienkosten für den Membranreinigungsprozess am Beispiel GKW Nordkanal	160
11.3	Erste Modellversuche zur Reduzierung der Energiekosten	162
11.4	Erarbeitung von Auslegungs-, Gestaltungs- und Betriebsgrundsätzen für die Membranfiltration in Membranbelebungsanlagen	171
	Abkürzungen	174

Anhang: Beschreibung der im Projekt angewandten Methoden	176
Literaturverzeichnis	193

1 Struktur des Abschlussberichtes

Im Rahmen des Projektes wurden einzelne Einflussfaktoren auf die Leistungsfähigkeit von Membranbelebungsanlagen grundlegend untersucht. Die Arbeiten gliederten sich in zwei Betrachtungsebenen:

- Grundlagenorientierte Ebene – phänomenologische Untersuchung des Foulingverhalten von Membranen
- Prozessorientierte Ebene – Einfluss der Betriebstechnik auf die Leistungsfähigkeit der Membranen.

In Abbildung 1-1 ist zur Orientierung die Struktur des Abschlussberichtes graphisch dargestellt. Die Nummerierung der Kapitel entspricht der im vorliegenden Abschlussbericht verwendeten. Vorangestellt wird eine Einleitung ins Thema und eine Zusammenfassung des Berichtes. Nach Darstellung der Ergebnisse der grundlagenorientierten Ebene folgen Erkenntnisse der prozessorientierten Ebene.

	Grundlagenorientierte Ebene	Prozessorientierte Ebene
Ziele	Phänomenologische Untersuchung des Foulingverhaltens • Testzellenversuche • Analyse/Monitoring	Einfluss der Betriebstechnik auf die Leistungsfähigkeit der Membranen • Betrieb Pilotanlagen
Inhalt/Kapitel	4. Charakterisierung von Fouling 5. Charakterisierung (Wechselwirkungen) von Foulingmechanismen und foulingverursachenden Substanzen 6. Beschaffenheit des Belebtschlammes im Hinblick auf die Filtrierbarkeit – GKW Nordkanal 7. Screening (Charakterisierung) kommunaler Belebtschlämme hinsichtlich foulingbildender Substanzen	8. Einfluss von Betriebsparametern auf die Leistungsfähigkeit von Membranen
Schlussfolgerungen/ Kapitel	9. Wirkung und Effektivität unterschiedlicher Reinigungskemikalien 10. Einfluss der Reinigungsmethodik auf die Filtrationsleistung 11. Wirtschaftlichkeit und Erarbeitung von Verfahrensgrundsätzen	

Abbildung 1-1: Graphische Darstellung der Struktur des Abschlussberichtes

Zuerst erfolgen die Charakterisierung gefouelter Membranen und die Zusammensetzung der Deckschichten (Kapitel 4). Anschließend werden Ergebnisse der Laborversuche zum Einfluss von Modellschubstanzen dargestellt (Kapitel 5). Dem schließen sich die Ergebnisse des

Monitoring des GKW Nordkanal an (Kapitel 6). In Kapitel 7 werden die Ergebnisse des Monitorings durch die Untersuchung weiterer großtechnischer Membranbelebungsanlagen bewertet und auf ihre Übertragbarkeit geprüft. Der Einfluss von Betriebsparametern wurde anhand von Pilotanlagen untersucht und in Kapitel 8 dargestellt. Die Untersuchungen zur Wirkung und Effektivität der Membranreinigung werden in Kapitel 9 zusammengefasst. Kapitel 10 bewertet die Möglichkeiten der Reinigungsstrategien zur Foulingkontrolle. Abschließend werden die Ergebnisse genutzt, um Verfahrensgrundsätze und optimierte/angepasste Betriebsstrategien zu entwickeln (Kapitel 11).

2 Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde eine umfassende Charakterisierung foulingverursachender Substanzen beim Membranbelevungsverfahren in der kommunalen Abwasserreinigung durchgeführt. Aufgrund neuerer Literatur wurde eine Methode zur Charakterisierung von Fouling und potentiellen Foulingkomponenten adaptiert.

Durch Testzellenversuche wurden die Einflüsse potentieller Foulanten gezielt untersucht. Dabei wurden Einflüsse des Membranmaterials und die Milieubedingungen der Modelllösung variiert, um Wechselwirkungen zwischen Foulant und Membran zu untersuchen.

Mit Hilfe eines umfassenden langfristigen Monitoring des GKW Nordkanal wurden die Einflüsse potentieller Foulanten gezielt untersucht. Dabei wurden vor allem saisonale Abhängigkeiten detektiert. Durch die parallele Bestimmung der Schlammeigenschaften kann eine Korrelation der Zusammensetzung des Belebtschlammes mit Schlammeigenschaften (Absetzbarkeit, Entwässerbarkeit, Filtrierbarkeit) erfolgen. Mithilfe des Vergleiches mit der Filtrationsleistung der Membranstufe können die Einflüsse der Schlammzusammensetzung für den realen Anwendungsfall bewertet werden.

Durch den Betrieb von Pilotanlagen wurde der Einfluss von Betriebsbedingungen auf die Entwicklung der Filtrationsleistung untersucht. Aus der Bewertung der Einflussgrößen können geeignete Betriebsstrategien zur Foulingkontrolle abgeleitet werden.

Die Wirkung und Effizienz von Reinigungschemikalien wurde im Labormaßstab mittels einer 2-Strang-Einzelfasertestanlage untersucht. Dazu wurden real gefoulte Membranfasern von Membranbelevungsanlagen entnommen und repräsentativ gereinigt. Dabei stellte sich die im Labor simulierte on-air-Reinigung als gering wirksam heraus.

Im Pilotbetrieb wurden verschiedene Reinigungsprozeduren gezielt untersucht. Möglichst kurze Filtrationsintervalle stellten sich dabei als besonders günstig für ein stabiles und hohes Permeabilitätsniveau heraus. Dies konnte in einer gesonderten, mit dem Betrieb des GKW Nordkanal abgestimmten, Pilotuntersuchung auch für den großtechnischen Anwendungsfall nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse zusammenfassend können Betriebsstrategien für eine effiziente Foulingkontrolle in kommunalen Membranbelevungsanlagen abgeleitet werden.

3 Einleitung

In Membranbelebungsanlagen führen unterschiedliche Phänomene zu einer verminderten Leistungsfähigkeit der Membranen. Hierzu zählen mikroskopische Phänomene, die sich unmittelbar auf oder in der Membran abspielen. Zentrale Bedeutung hat dabei das Membranfouling in Form von Deckschicht- und Biofilmbildung auf der Membran sowie die Porenverblockung innerhalb der Membran. Diese Phänomene werden durch verfahrens- und betriebstechnische Faktoren, wie beispielsweise die transmembrane Druckdifferenz oder die Belüftungsrate, aber insbesondere auch durch materialspezifische Aspekte (Membraneigenschaften) sowie stoffspezifische Aspekte (Problemstoffe im Belebtschlamm) beeinflusst. Daneben existieren makroskopische Phänomene, wie Verzopfung und Verschlammung der Membranmodule, die zu einer Verringerung der Filtrationsleistung beitragen. Diese werden nicht nur durch Betriebs- und Prozessbedingungen sondern insbesondere auch durch anlagentechnische Gesichtspunkte, wie Modulkonstruktion und Lufteintrag beeinflusst. Das Zusammenspiel der leistungsmindernden Faktoren mit verschiedenen Einflussfaktoren ist in Abbildung 3-1 veranschaulicht.

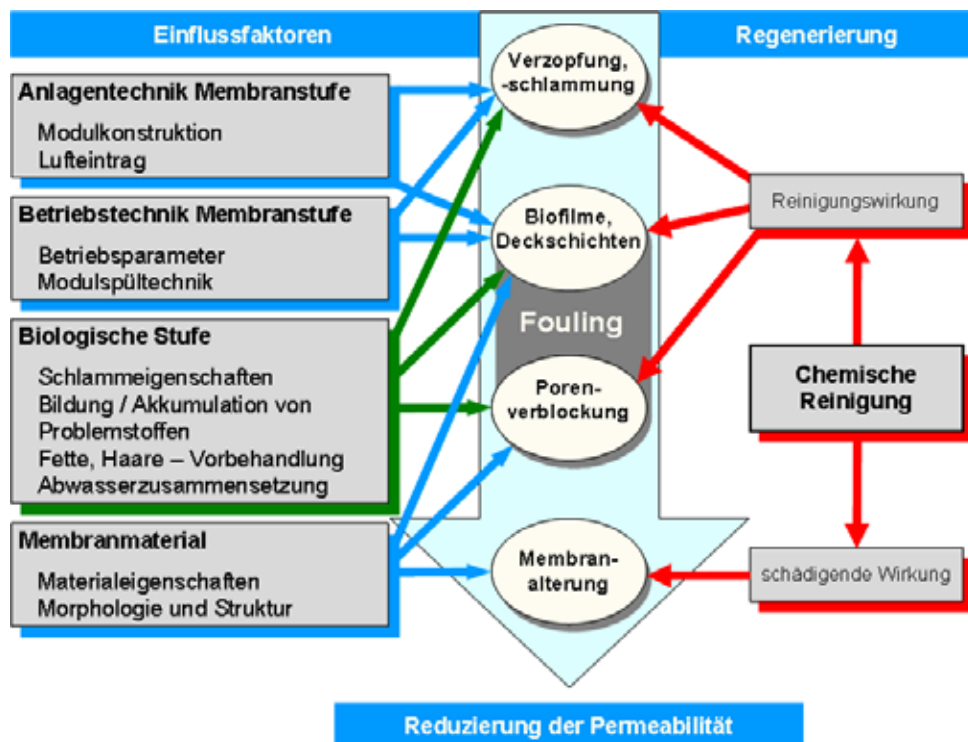


Abbildung 3-1: Permeabilitätsmindernde Faktoren beim Membranbelebungsverfahren

Die Arbeiten innerhalb des Projektes gliedern sich in zwei Forschungsschwerpunkte: Im Arbeitsbereich Grundphänomene werden material- und stoffspezifische Einflussfaktoren auf die Permeabilität untersucht. Abbildung 3-2 verdeutlicht die komplexen Wirkmechanismen die des Foulingverhaltens kommunaler Membranbelebungsanlagen.

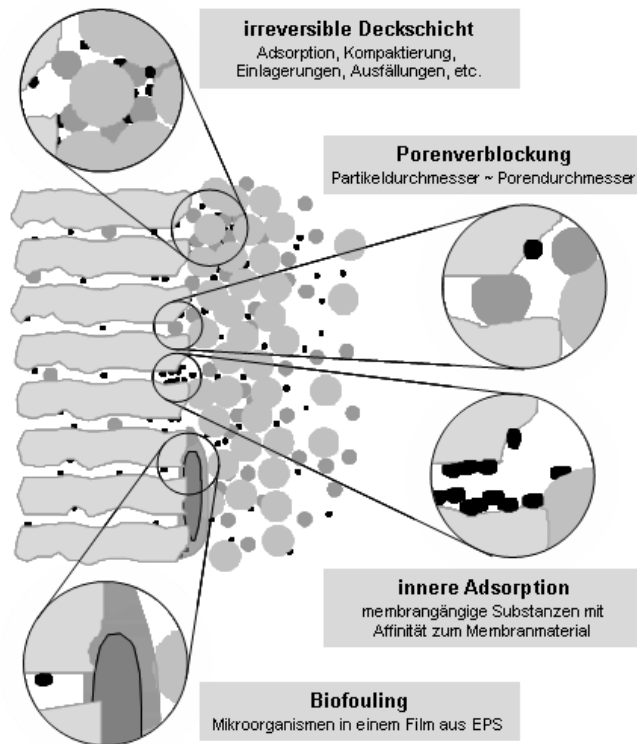


Abbildung 3-2: Foulingmechanismen bei der Filtration kommunalen Belebtschlammes (Melin et al., 2004)

Im Arbeitsbereich Verfahrens- Anlagen- und Betriebstechnik erfolgt eine Fokussierung auf den Einfluss der Betriebsparameter und Anlagentechnik. Dazu wurden praktische Untersuchungen zur Foulingkontrolle an fünf unterschiedlichen Pilotanlagen und auf dem großtechnischen Gruppenklärwerk Nordkanal durchgeführt. In Tabelle 3-1 sind die verwendeten Pilotanlagen kurz erläutert. Eine ausführliche Beschreibung der Anlagen befindet sich im Kapitel 8.1.

Tabelle 3-1: Pilotanlagen

	Pilotanlage 1	Pilotanlage 2	Pilotanlage 3	Pilotanlage 4	Pilotanlage 5
Standort	GKW Nordkanal	GKW Nordkanal	KA Eilendorf	KA Soers	KA Soers
Membranfirma	ZENON®	PURON®	PURON®	KUBOTA®	PURON®
Membrantyp	Hohlfaser	Hohlfaser	Hohlfaser	Platten	Hohlfaser
Membranfläche	60 m ²	2 x 30 m ²	3 x 1,74 m ²	1,1/0,8 m ²	2,23/1,43m ²

Zusätzlich zu den Pilotanlagen wurden auch Untersuchungen auf dem Gruppenklärwerk Nordkanal durchgeführt. Die Kläranlage ging 2004 mit einer Ausbaugröße von 80.000 EW als größte Membranbelebungsanlage Europas in Betrieb. Die Jahresschmutzwassermenge der Anlage beträgt 3.200.000 m³. In der Kläranlage wird das Abwasser der Städte Kaarst, Korschenbroich und Neuss in mehreren Schritten mechanisch, chemisch und biologisch gereinigt. Die Anlage besteht aus den Reinigungsstufen Feinrechen, belüfteter Sand- und Fettfang, Trommelsieb, Simultanfällung und Membranbelebungs. Das Belebungsbecken unterteilt

sich in eine Denitrifikation und eine Nitrifikation. Besonderheit der Membranbelebung sind die getauchten Kapillarmembranmodule der Firma ZENON® (Porenweite 0,1 µm) in der Nitrifikation. Die Membranfläche beträgt 85.000 m². Der Überschussschlamm der Kläranlage wird statisch eingedickt und anschließend mit einer Zentrifuge entwässert (Engelhardt, 2004).

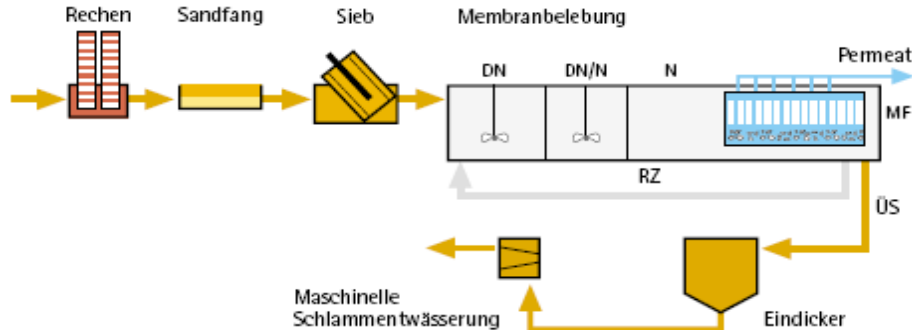


Abbildung 3-3: Fließbildschema des GKW Nordkanal (Engelhardt, 2004)

Um der Komplexität der auftretenden Phänomene Rechnung zu tragen wurde eine angepasste Methode zur Foulingcharakterisierung etabliert. In Tabelle 3-2 wurden die im Projektzeitraum untersuchten Parameter zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3-2: Im Projektverlauf untersuchte Parameter

Belebter Schlamm	Überstand des belebten Schlammes	Permeat	Membran
Entwässerbarkeit (CST)	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	Trockenrückstand (TR)	EPS der Deckschicht und Poren
Schlammvolumenindex (ISV)	Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffes (TOC)	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	Metalle
Viskosität	Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK)	Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffes (TOC)	REM, ESEM und EDX
Trockenrückstand (TR)	PS _{gel}	Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK)	CLSM
Trockensubstanz (TS)	Nitrat	PS _{gel}	
Glühverluste bez. auf TR u. TS	Proteine	Nitrat	
Gesamtstickstoff (N _{ges})	Huminsäuren	Proteine	
Gesamtstickstoff (P _{ges})	Kohlenhydrate	Huminsäuren	
Mikrobiologie	Uronsäuren	Kohlenhydrate	
Filtrationsindex FI ₁₅	Metalle	Uronsäuren	
geb. EPS und Metalle	DNA	Metalle	
		DNA	

Eine detaillierte Methodenbeschreibung der in Tabelle 3-2 aufgeführten Methoden befindet sich im Anhang. Zentrales Ziel des Projektes ist die Erarbeitung eines umfassenden Verständnisses der Wirkmechanismen permeabilitätsmindernder Faktoren sowie darauf aufbauend die Entwicklung verfahrens-, anlagen- und betriebstechnischer Strategien zur Kontrolle der Filtrationsleistung.

4 Charakterisierung von Fouling

4.1 Entwicklung einer Methode zur EPS-Extraktion von Membranen

Der Begriff extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) wird in der Literatur unterschiedlich definiert (Rosenberger, 2003). Für dieses Projekt wurde die Einteilung und Charakterisierung gemäß Rosenberger (2003) verwendet, die EPS als eine Matrix/dreidimensionales Netzwerk betrachtet, in die/das Mikroorganismen eingebunden sind. Die komplexe Struktur mit unterschiedlichen Mechanismen der Matrixbildung ist in erster Linie durch die Vielzahl beteiligter Stoffgruppen begründet. Zu den makromolekularen Hauptanteilen werden Polysaccharide, Proteine, Huminstoffe, Lipide, Uronsäuren sowie RNA- und DNA-Anteile gezählt. Unterschieden wird außerdem in gebundene – mehr oder weniger stark an die Mikroorganismen fixierte Bestandteile – und frei suspendierte – in der flüssigen Phase des Belebtschlammes echt gelöste Bestandteile – EPS. Rosenberger (2003) zeigte den Einfluss der EPS auf die Belebtschlammigenschaften und die zentrale Bedeutung der EPS für das Filtrationsverhalten von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen in Membranbelebungsanlagen.

Im Rahmen dieses Projektes sollten EPS nicht nur aus dem Belebtschlamm extrahiert werden, sondern auch von der Oberfläche und den Poren der Hohlfasermembranen. Zunächst musste dafür die Ausgangssituation speziell der in Nordkanal eingesetzten Membranen beurteilt werden. In der Anfangsphase des Betriebes (2004) wurden andere Verhältnisse an den Membranmodulen beobachtet als später (2005-2006). Zunächst gab es noch erhebliche Probleme mit Verzopfungen an den Enden der Module, ausgelöst durch Haare und Fasern im Abwasser. Diese Verzopfungen (Abbildung 4-1) wurden jedoch durch den Einsatz eines Siebrechens mit 1 mm Maschenweite eliminiert.



Abbildung 4-1: Membranmodul (links) und Verzopfungen (rechts) aus dem Betrieb der KA Nordkanal, im Oktober 2004.

Die im Verlauf des Projektes entnommenen Hohlfasermembranen aus der KA Nordkanal waren nicht durch einen dichten Biofilmbewuchs gekennzeichnet, da offenbar Belüftung und Durchmischung sowie Rückspülung im Belebtschlammbecken einer Deckschichtbildung effi-

ziert entgegen wirken. Dementsprechend waren die anfänglichen Versuche, eine Deckschicht von der Membranoberfläche abzunehmen und zu analysieren von nur mäßigem Erfolg gekennzeichnet. Bei dieser Deckschicht handelte es sich eher um lose anhaftenden Schlamm durch das Herausheben des Moduls aus dem Belebungsbecken. Die Ursachen für den Permeabilitätsrückgang der Membranen wurden daher nicht im Filtrationswiderstand durch Deckschichtbildung vermutet, sondern in makroskopisch nicht erkennbaren Ablagerungen der EPS-Matrix und anderer Schlamminhaltsstoffe.

Es existiert keine standardisierte Methode für die Herauslösung von EPS oder anderen Substanzen aus Membranen, da auch die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen sehr fallspezifisch sind und je nach Fragestellung modifiziert oder neu entwickelt werden müssen (Froelund et al., 1996; Sesay et al., 2006).

Häufig werden chemische Reinigungen simuliert und die im Eluat vorhandenen Stoffe analysiert. Der Nachteil dieser Methoden ist deren destruktive Wirkung, beispielsweise durch Oxidation der Foulants. So können keine Informationen über die ursprüngliche Konformation der EPS gewonnen werden. Eine andere Möglichkeit bieten mikroskopische Methoden wie REM/EDX, ESEM und CLSM. Hierbei können Mikroorganismen, EPS sowie Elemente in ihrer Verteilung auf der Membranoberfläche visualisiert werden.

Für die beschriebenen Membranen (ohne dichten Biofilmbewuchs) wurde in diesem Projekt eine Methode der EPS-Extraktion aus Belebtschlamm modifiziert und erfolgreich angewandt. Die unter im Anhang beschriebene Kationenaustausch-Extraktion führte sowohl beim Belebtschlamm als auch bei den Membranen zur Solubilisierung der EPS, welche nachfolgend quantifiziert wurden. Da die Konzentrationen dieser gelösten EPS oft nahe der Nachweisgrenzen der photometrischen Bestimmungen lagen, war eine Aufkonzentrierung durch Gefriertrocknung notwendig. In einem weiteren Reaktionsschritt wurden die Membranen mit chemischen Reinigungslösungen eluiert (Abbildung 4-2), da vermutet wurde, dass durch Kationenaustausch nicht alle gebundenen EPS gelöst wurden und vor allem noch Metalle auf den Membranen und in den Poren vorhanden sein können.



Abbildung 4-2: Versuchsansatz im Labor zur Elution von Hohlfasern in Chemikalien. Die Membranen in Lösung (10-15 ml) wurden in den Röhrchen für 24h in horizontaler Lage geschüttelt. Deutlich ist die Verfärbung der Membranen im mittleren Röhrchen zu erkennen.

4.2 Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung von Membranen

4.2.1 Beurteilung des Membranfouling anhand von Rasterelektronenmikroskopie

REM-Aufnahmen getrockneter Membranen aus der KA Nordkanal zeigen deutlich den Unterschied zur sauberen Referenzprobe. Die aktive Porenschicht wirkt bei der gefaulten Membran undurchlässiger und zugesetzt im Vergleich zur sauberen Membran (Abbildung 4-3). Es befinden sich keine größeren Ansammlungen von Mikroorganismen auf der Membranoberfläche, da deren Anheftung durch die starke Durchmischung und Rückspülung in der Anlage verhindert wird. Deutlich wird eine poröse, ungleichmäßige, flächige Deckschicht, welche die gefaulte Membran bedeckt (Abbildung 4-4).

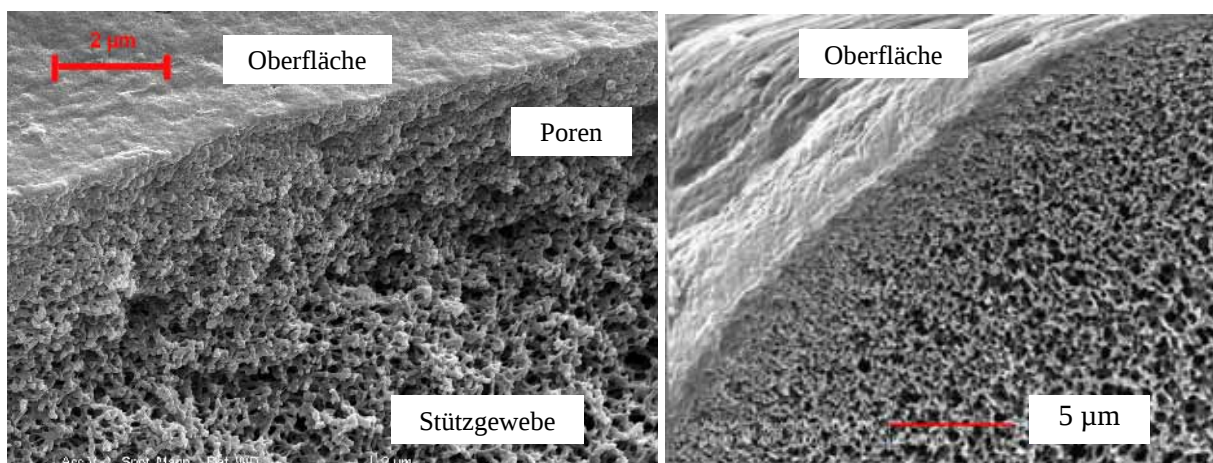


Abbildung 4-3: REM-Aufnahme der getrockneten sauberen Zenon-Membran (ZeeWeed®500C) an einer Gefrierbruchkante (links); gefaulte Hohlfiber aus der KA Nordkanal 2004 (rechts). Aufnahmen: Dipl.-Ing. Manfred Bovi, Uniklinik Aachen.

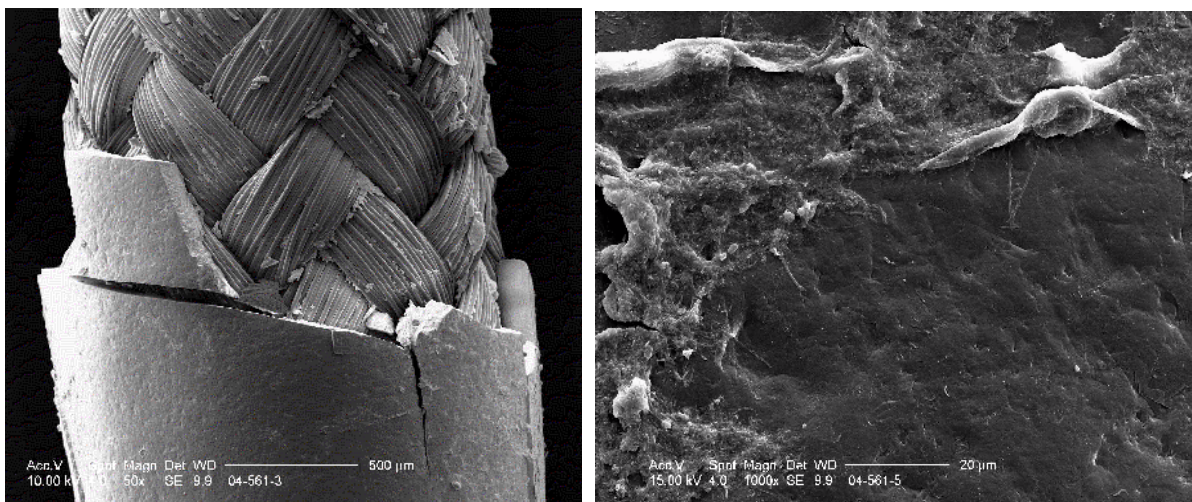


Abbildung 4-4: REM-Aufnahme einer gefaulten Hohlfiber aus der KA Nordkanal 2004. Links: Stützgewebe mit abgeplatzter äußeren Schicht (Balkenlänge 500 µm). Rechts: äußere Deckschicht (Balkenlänge 20 µm). Aufnahmen: Dipl.-Ing. Manfred Bovi, Uniklinik Aachen (Methodenbeschreibung siehe Anhang).

Die vollständige Dehydratisierung der Proben verhindert jedoch in der REM eine detaillierte Bestimmung der Komponenten der Deckschicht. Daher wurden zusätzlich noch Membranen mit der ESEM-Technik aufgenommen, um die EPS-Matrix bei nicht vollständig dehydrierten Proben darzustellen. Mit der ESEM gelingt es, die fädige Struktur der Matrix deutlicher zu visualisieren (Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6).

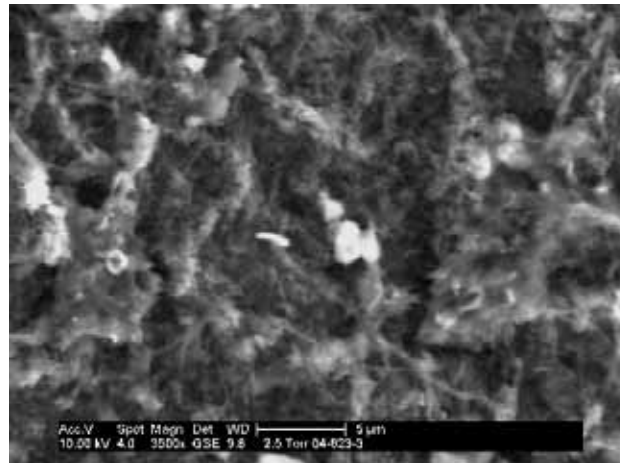


Abbildung 4-5: ESEM-Aufnahme der Deckschicht einer gefaulten Membran aus dem Pilot-MBR Eilendorf. 3500 x Vergrößerung bei 45% Luftfeuchtigkeit (2,5 Torr). Balkenlänge 5 µm. Aufnahmen: Dipl.-Ing. Manfred Bovi, Uniklinik Aachen.

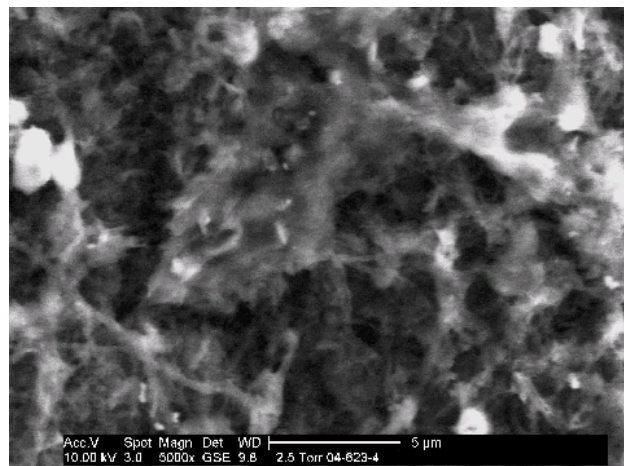


Abbildung 4-6: ESEM-Aufnahme der Deckschicht einer gefaulten Membran aus dem Pilot-MBR Eilendorf. 5000 x Vergrößerung bei 45% Luftfeuchtigkeit (2,5 Torr). Balkenlänge 5 µm. Aufnahmen: Dipl.-Ing. Manfred Bovi, Uniklinik Aachen.

Durch die Kombination von REM und EDX ist es zusätzlich möglich, die Elementzusammensetzung der Deckschicht oder einzelner Punkte auf den Membranen zu bestimmen. Die EDX-Analysen dienen vornehmlich als Referenz zu den durchgeführten Experimenten, die unter 4.3 dargestellt sind. Es wurde hierüber die Ablagerung von Eisen – neben anderen Elementen - auf den Membranen bestätigt (Abbildung 4-7). Interessanterweise wurde auch auf der Permeatseite (inneres Stützgewebe) der Hohlfasern aus Kaarst die Eisenablagerung gefunden (Abbildung 4-8).

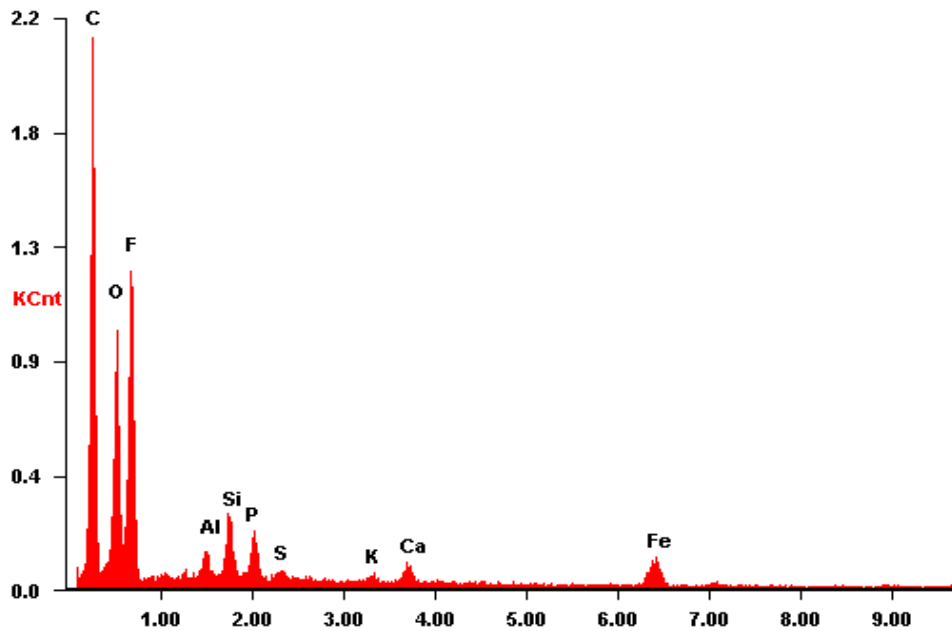


Abbildung 4-7: EDX der Deckschicht auf der äußeren Oberfläche einer gefaulten Membran aus der KA Nordkanal. Aufgetragen ist die relative Zählrate (Kilo Counts) über dem Signal in eV.

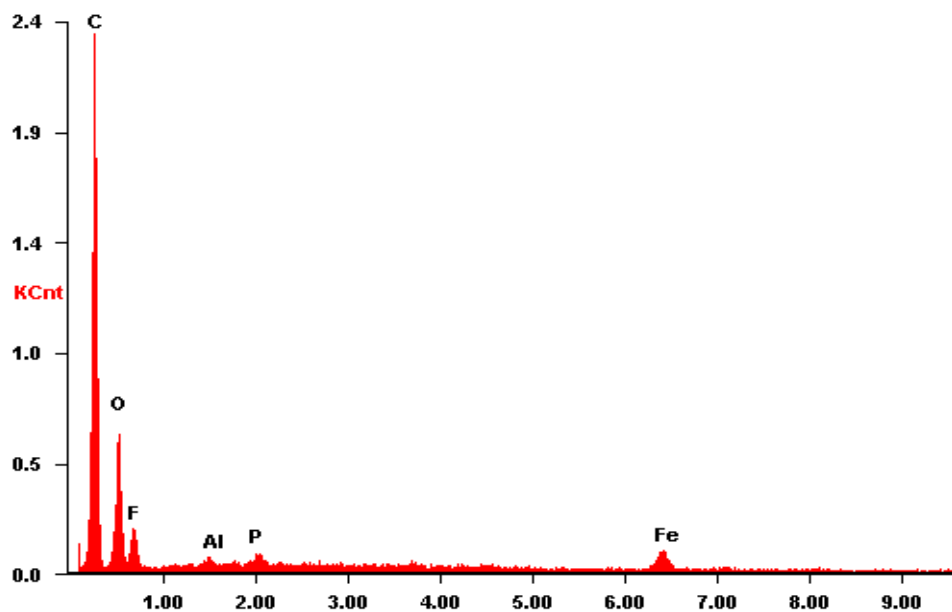


Abbildung 4-8: EDX der Innenseite (Permeatseite) einer aufgeschnittenen gefaulten Hohlfasermembran der KA Nordkanal. Aufgetragen ist die relative Zählrate (Kilo Counts) über dem Signal in eV.

Mit Blick auf die in Nordkanal eingesetzten Reinigungschemikalien Citronensäure und NaOCl wurde deren Wirkung auf saubere PVDF-Membranen bewertet. Hierzu wurden Membranen im Laborversuch in den Chemikalien eluiert und nach 24 h ohne weiteres Abspülen getrocknet. REM-Aufnahmen dieser Membranen zeigen keine spezielle destruktive Wirkung der getesteten Chemikalien auf die Oberflächenschicht. Für NaOCl wurden allerdings auf der Membranoberfläche Kristalle beobachtet, die mittels EDX eindeutig als NaCl identifiziert werden können (Abbildung 4-9).

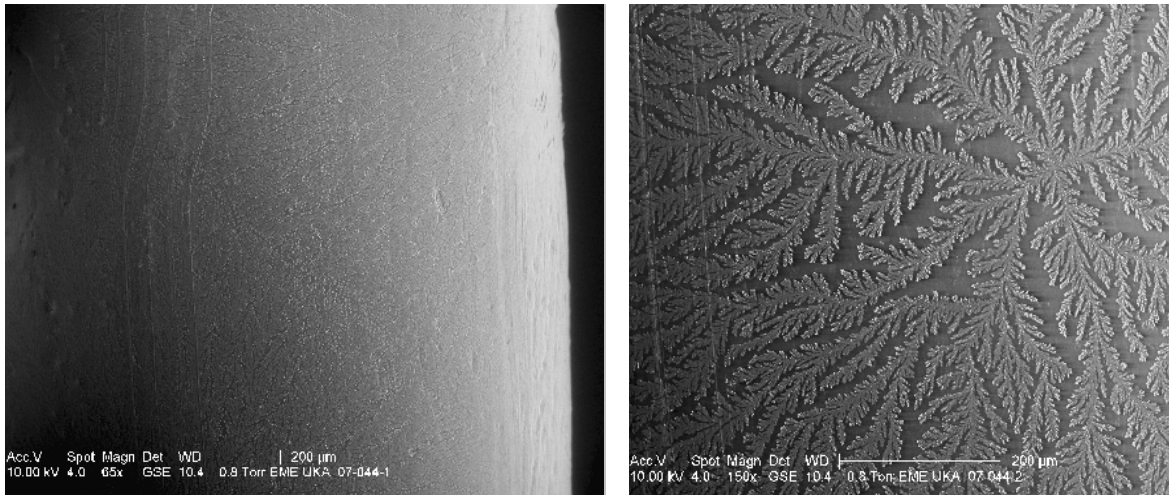


Abbildung 4-9: REM-Aufnahmen einer sauberen PVDF-Hohlfaser, die mit NaOCl im Schüttelansatz eluiert wurde. Rechts sind die kristallartigen Strukturen vergrößert zu sehen (Balkenlänge 200 µm), die mittels EDX als Na und Cl identifiziert wurden. Aufnahmen: Dipl.-Ing. Manfred Bovi, Uniklinik Aachen.

4.2.2 Lokalisierung von EPS auf Membranen mittels konfokaler Laser-scanning Mikroskopie

Der Erfolg des Einsatzes von Fluoreszenzfarbstoffen zur Anfärbung der EPS direkt auf der Membran erfordert das Vorhandensein der spezifischen Substanzen, die gezielt visualisiert werden sollen, sowie eine bestimmte Mindestkonzentration der EPS pro Membranfläche.

Auf den Membranen der KA Nordkanal konnten nur Komponenten der lose anhaftenden Deckschicht auf diese Weise angefärbt werden (Abbildung 4-10), während jedoch die Konzentration der tiefer in den Poren gebundenen EPS so gering war, dass keine Detektion möglich war.

Um die Spezifität der verwendeten Farbstoffe zu testen, wurde ein Test in der flüssigen Phase in Mikrotiterplatten durchgeführt (Tabelle 4-1). Sogar bei den EPS, die aus dem Belebtschlamm aus Nordkanal extrahiert wurden und in hoher Konzentration vorlagen, wurde nur für einen Farbstoff ein Signal detektiert. Somit kann es sein, dass die in sehr viel geringeren Konzentrationen auf den Membranen vorhandenen EPS nicht ausreichen, um mit dieser Technik visualisiert zu werden. Dass die Farbstoffe prinzipiell wirksam sind, wurde anhand eigener Kulturen mit *P.aeruginosa* gezeigt (Daten nicht dargestellt) sowie an Proben anderer Vergleichsmembranen mit sehr viel höherer EPS-Konzentration (Tabelle 4-1). Für die Bewertung des Membranfouling der KA Nordkanal wurde die CLSM für nicht aussagekräftig befunden.

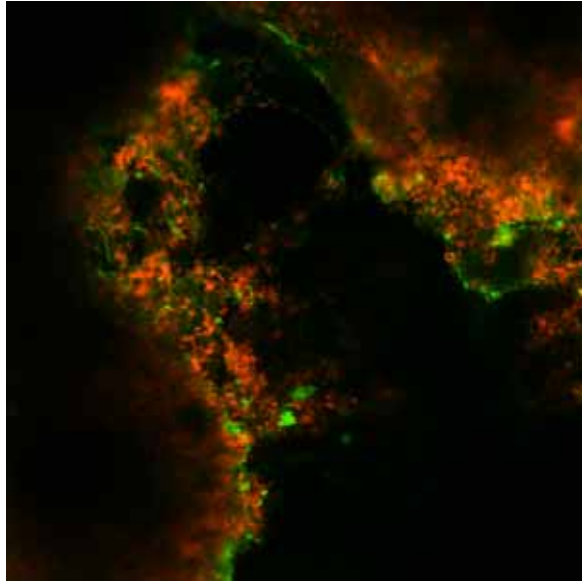


Abbildung 4-10: CLSM-Aufnahme einer getrockneten gefaulten Hohlfasermembran (Pilotanlage Kaarst) nach Färbung mit WGA-FITC (grüne Fluoreszenz, Polysaccharide) und Propidiumiodid (rote Fluoreszenz, tote Zellen). Die Aufnahme ist eine Z-Projektion von 15 optischen Schnitten über insgesamt 90 µm Schichtdicke. Anregung bei 488 nm, Emission bei 505-550 nm (grün) und 550-600 nm (rot).

Tabelle 4-1: Mikrotiterplatten-Test für die spezifische Bindung von Fluoreszenzfarbstoffen an EPS in Lösung. Die Proben enthielten verschieden extrahierte EPS und wurden im Verhältnis 1:1 mit der Farbstofflösung gemischt. Nach 30 min Inkubation wurde die Fluoreszenz gemessen, als Kontrolle dienten ungebundene Farbstoffe sowie die ursprünglichen Proben (ohne Farbstoffe).

	EPS aus Deck- schicht einer PE- Flachmembran	EPS- Extrakt (30d) aus Be- lebtschlamm m Soers 20.09.06	EPS- Extrakt (30d) aus Belebtschlamm Soers 06.09.06	EPS-Eluat einer Membran (Deponie- sicker- wasser)	EPS- Extrakt aus Belebtschlamm Nordkanal 25.10.06	Nach- gewiesene Substanz
ConA- FITC	++	++	+	-	+	Poly- saccharid
WGA- FITC	+	+	-	-	-	Poly- saccharid
Propidi- umiodid	++	-	-	-	-	DNA
Sypro Ruby	++	-	-	-	-	Protein

+ Fluoreszenz detektiert

++ starke Fluoreszenz detektiert

- keine Fluoreszenz detektiert

4.3 Rolle von EPS und Metallen beim Membranfouling

4.3.1 Ablagerungen von EPS und Metallen auf und in Membranen des GKW Nordkanal

Membranen aus der KA Nordkanal wurden mehrmals im Verlauf dieses Projekts entnommen und zur Optimierung der EPS-Extraktion analysiert. Es zeigte sich bereits bei der Probenahme, dass sowohl im Modul selbst als auch über die verschiedenen Positionen der Module im Belebungsbecken eine heterogene Situation vorlag. So waren die Membranen unterschiedlich stark verschmutzt und verfärbt, je nach Nähe des Moduls zum Schlammzufluss aus dem Denitrifikationsbecken und je nach Position innerhalb des Moduls. Schlechter belüftete Bereiche waren durch dunkel verfärbte Membranen gekennzeichnet. Außerdem waren die älteren Membranen deutlich stärker gefoult als die erst kurze Zeit in der Filtration befindlichen Fasern. Somit ist die ermittelte absolute Konzentration an EPS und Metallen pro Membranfläche sehr variabel und spezifisch für die gewählte Probenahmestelle. Dennoch lassen sich aus den Membranuntersuchungen Tendenzen ableiten, wenn nicht die Absolutwerte sondern eher die Verhältnisse betrachtet werden.

Relevant für das Membranfouling scheinen aus der Gruppe der EPS vor allem Huminsäuren und Kohlenhydrate zu sein, da diese offenbar stärker an der Membranoberfläche gebunden bzw. in den Poren vorliegen (Tabelle 4-2). Protein spielt hingegen erst bei sehr stark gefoulten Fasern eine Rolle und liegt ansonsten unterhalb der Nachweisgrenze (Tabelle 4-2). Diese Resultate werden unterstützt durch die Beobachtungen an den (wesentlich stärker gefoulten) Hohlfasern der Pilotanlage (vgl. Abschnitt 4.3.2).

Eisen scheint in der KA Nordkanal beim Fouling ebenfalls eine Rolle zu spielen, da es in den Eluatn der chemischen Membranreinigung in auffallend hohen Konzentrationen nachgewiesen wurde, während die üblicherweise bei EPS-Komplexierung involvierten Kationen Ca^{2+} und Mg^{2+} gar nicht oder in sehr geringen Konzentrationen detektiert wurden (Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2: Ermittelte EPS-Konzentrationen auf/in Membranen der KA Nordkanal. Die dargestellten Ergebnisse umfassen Proben, die alle nach dem gleichen Schema nach der Entfernung der losen Deckschicht behandelt wurden. Die wichtigsten Ergebnisse sind gelb hinterlegt.

1. Schritt: Deckschichtentfernung 2. Schritt: Kationenaustausch-Extraktion 3. Schritt: Elution in 2000 ppm Citronensäure		25.07.06	25.07.06	24.04.06	24.04.06
		Anlage Kaarst Str.3/2, braune Membran	Anlage Kaarst Str.3/2, helle Membran	Anlage Kaarst, neue Membran	Anlage Kaarst, alte Membran
Organik durch Extraktion im 2. Schritt [mg/m ²]	Protein	7.7	< NG	< NG	0.7
	Huminsäure	47.3	17.7	12.5	10.8
	Kohlenhydrate	13.6	4.5	12.6	18.1
Organik durch Elution im 3. Schritt [mg/m ²]	Protein	< NG	< NG	1.1	1.1
	Huminsäure	35.1	8.6	NE	NE
	Kohlenhydrate	14.7	4.2	0.7	2.7
Metalle durch Elution im 3. Schritt [mg/m ²]	Ca	0.05	0.10	< NG	< NG
	Fe	114.85	12.82	0.40	1.21
	Al	0.13	0.02	< NG	< NG

NE: nicht ermittelt

NG: Nachweisgrenze

Da Eisen aus dem Einsatz von FeCl_3 als Fällungsmittel im Schlamm der KA Nordkanal vorkommt, ist es das Metall mit der höchsten Konzentration in der Belebtschlammflocke im Vergleich zu Al, Ca, Mg und Mn (vgl. Abbildung 6-18). Die im Schlamm der KA Nordkanal in hohen Konzentrationen vorhandenen Huminstoffe sind Bestandteile der NOM (natural organic matter), die bevorzugt mit bivalenten Kationen komplexieren und dann an Membranoberflächen adsorbieren. Zwar wurde dieses Phänomen bisher vor allem für Ca^{2+} und Mg^{2+} beschrieben (Mozia et al., 2005; Wang et al., 2005; Sobeck et al., 2002; Li et al., 2004), jedoch gibt es bereits Untersuchungen mit Huminsäuren bzw. synthetischem DOC und Eisen, die zeigen, dass unter anaeroben Bedingungen daraus Komplexe entstehen (Osterwald 2006) bzw. diese auch bei hohen Konzentrationen an gelöstem O_2 stabil bleiben (Theis et al., 1974; Frimmel et al., 1980).

Es wurde auch gezeigt, dass polyvalente Metallkationen einen großen Anteil hydrophober NOM-Bestandteile binden und dass diese Moleküle dann leichter verknäulen und präzipitieren (Kaiser 1998). Der Effekt ist für Fe stärker ausgeprägt als für Al und Ca. In der untersuchten KA Nordkanal finden wir Bedingungen, die durchaus die Bildung der beschriebenen Fe-Huminstoff-Komplexe fördern würden: Bereiche im Becken, in denen schlechtere Belüftung vorliegen kann (Innenbereiche eines Moduls oder direkt am Zufluss aus dem Denitrifikationsbecken), hohe Konzentrationen gelöster Huminstoffe sowie hohe Konzentrationen an FeCl_3 .

Speziell für die Ultrafiltration spielt Fouling durch Huminsäuren eine entscheidende Rolle und ist umso kritischer je hydrophober die Membranoberfläche ist (Mozia et al., 2005). Huminsäuren sind durch eine chemische und molekulare Heterogenität gekennzeichnet und bestehen aus aliphatischen und aromatischen Untereinheiten (Li et al., 2003). Entscheidend ist daher auch der pH-Wert, bei dem die Filtration abläuft, denn dieser beeinflusst die Molekülkonformation. Bei einem leicht sauren pH-Wert (wie er auch im Überstand des Belebtschlammes aus Nordkanal gemessen wurde) wurde nachgewiesen, dass Huminsäuren als lineare Moleküle vorliegen und in Membranporen eindringen können (Ruohomaki et al., 1998).

Eine weitere Möglichkeit für Eisen als Komplexbildner ist die Interaktion mit einer speziellen Gruppe von Polysacchariden, den Uronsäuren, deren Vorkommen in den gebundenen EPS des Belebtschlammes Nordkanal nachgewiesen wurde. Es wurde beschrieben, dass Fe^{3+} mit den negativ geladenen Carboxylgruppen der Uronsäuren in EPS aus *T. ferrooxidans* komplexiert und dadurch eine Anhaftung an negativ geladene Pyritoberflächen ermöglicht (Flemming et al., 2000). Analog dazu wäre eine Anlagerung von Uronsäuren im Komplex mit Fe^{3+} an die negativ geladene PVDF-Membranoberfläche in Nordkanal möglich, da somit die elektrostatische Abstoßung umgangen wäre.

Die stark mit Fe belegten Membranen zeigen eine rostbraune Verfärbung, die nach der Reinigung mit Citronensäure verschwindet. Diese Beobachtung deutet auf ausgefallene Eisenhydroxide hin, die als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder $\text{FeO}(\text{OH})$ aus Eisen-Huminstoff-Komplexen durch verstärkten Sauerstoffeintrag entstehen können (Frimmel 1981). Citronensäure ist eine stark chelatbildende Verbindung, die mit Eisen lösliche Komplexe bildet (Welch et al., 2002) und daher als Reinigungschemikalie besonders geeignet war (vgl. Kapitel 9).

Abschließend kann daher für den Fouling-Mechanismus der KA Nordkanal folgende Hypothese formuliert werden: Im Denitrifikationsbecken komplexiert Fe^{2+} mit NOM-Molekülen, insbesondere mit Huminstoffen. Diese sehr stabilen Komplexe gelangen in das Nitrifikationsbecken, wo zusätzlich eine Komplexierung von Fe^{3+} mit Uronsäuren stattfinden kann. Aufgrund der knäuelartigen Molekülstruktur der Komplexe verglichen mit löslichen (unkomplexierten) EPS sowie der reduzierten elektrostatischen Abstoßung von der Membranoberfläche adsorbieren die Komplexe an den Membranen. Hier kann durch gesteigerten Sauerstoffeintrag bei der feinblasigen Belüftung der Module Eisen zum Teil wieder aus den Komplexen freigesetzt werden und als braunes Hydroxid präzipitieren.

Eine ebenfalls mit PVDF-Hohlfasern der Firma Zenon durchgeführte Studie an einem Pilot-MEBPR (Membrane Enhanced Biological Phosphorus Removal Process) zeigt, dass dort ähnliche Konzentrationen von Kohlenhydraten ($220 - 360 \text{ mg/m}^2$) und Huminstoffen ($80 - 160 \text{ mg/m}^2$) auf den Membranen als Ursache für Fouling in Frage kommen wie die in unserer Arbeit gefundenen (Geng 2006). Weiterhin wurde in der genannten Arbeit (ebenfalls in Übereinstimmung mit unserem Projekt) die Anheftung von Bakterien an den Membranen durch starkes Rühren und Rückspülen verhindert.

Untersuchungen der lose anhaftenden Deckschicht der Membranen aus Nordkanal zeigen eine dem Belebtschlamm ähnliche Zusammensetzung der EPS aus Protein, Huminsäuren und Kohlenhydraten (Tabelle 4-3). Die nachfolgende Elution der von der Deckschicht befreiten Membranen zeigte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Tabelle 4-2, dass Eisen aus den Poren gelöst werden konnte, und zwar sehr gut mit Oxalsäure, gar nicht hingegen mit H_2O_2 oder NaOH (Daten nicht dargestellt).

Tabelle 4-3: Ermittelte EPS-Konzentrationen in der Deckschicht von Membranen des GWK Nordkanal. Zusätzlich sind die Koloniebildenden Einheiten (KBE) in der Deckschichtprobe bestimmt worden.

1. Schritt: Analyse der abgenommenen Deckschicht nach deren Extraktion mit Dowex		11.04.2005	29.09.2004
2. Schritt: Elution der Membran in Chemikalie		Anlage Kaarst	Anlage Kaarst
Organik durch Extraktion der Deckschicht [mg/g TM]	Protein	2.99	4.44
	Huminsäure	19.55	26.97
	Kohlenhydrate	5.64	4.34
KBE auf Standard I Nähragar	Koloniebildende Einheiten pro cm^2 Membranoberfläche	$1.7 \cdot 10^5$	$6.8 \cdot 10^3$
KBE auf R2A Agar	Koloniebildende Einheiten pro cm^2 Membranoberfläche	$2.8 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^4$

4.3.2 Ablagerungen von EPS und Metallen auf und in Membranen aus Pilotanlagen in Kaarst und Eilendorf

Für die Quantifizierung der EPS und Metalle, die für einen Permeabilitätsrückgang der Membranen verantwortlich sind, waren Fasern aus der Pilotanlage Kaarst besonders geeignet, da diese durch unvorteilhafte Belüftung und Durchmischung phasenweise extremes Fouling aufwiesen. Für die detaillierte Vorstellung der Pilotversuche und des Betriebsverhaltens der Pilotanlagen wird auf Kapitel 8 verwiesen. Die Ergebnisse bestätigen die auch in der Großanlage gemachten Beobachtungen, dass vor allem Huminsäuren, Kohlenhydrate und Eisen als Foulants in den Hohlfasern eine entscheidende Rolle spielen. Außerdem zeigt sich deutlich die bessere Reinigungswirkung von Citronensäure hinsichtlich der Eisen- und Huminsäurelösung im Vergleich zu NaOCl (Tabelle 4-4). Es fallen sehr hohe Eisenkonzentrationen bei den Proben aus der Pilotanlage auf, was im Zusammenhang mit der beobachteten Entstehung anaerober Bereiche in dieser Pilotanlage (dunkle Membranen, schwarzer übel riechender Schlamm) den unter 4.3.1 beschriebenen Mechanismus bestätigt: es kommt zur Rücklösung von gebundenem Eisen, welches dann als Fe^{2+} zur Komplexbildung mit organischen Molekülen zur Verfügung steht.

Tabelle 4-4: EPS und Metalle aus Membranen der Waschzelle und Pilotanlage Kaarst. Die wichtigsten Ergebnisse sind farbig hinterlegt.

1. Schritt: Deckschichtentfernung (Abspülen) 2. Schritt: Kationenaustausch-Extraktion 3. Schritt: Elution in Säure oder Base		22.02.06	06.07.05	06.07.05	06.07.05	07.09.05
		Waschzelle Kaarst	Pilotanl. Kaarst helle Membran	Pilotanl. Kaarst helle Membran	Pilotanl. Kaarst schwarze Membran	Pilotanl. Kaarst
Organik durch Extraktion im 2. Schritt [mg/m ²]	Protein	2.5	130.0	2. Schritt wurde nicht durchgeführt. Membranen wurden nach Abspülen der Deckschicht direkt für die Elution eingesetzt.		
	Huminsäure	54.5	430.0			
	Kohlenhydrate	26.7	141.0			
Organik durch Elution mit 2000 ppm Citronensäure im 3. Schritt [mg/m ²]	Protein	NE	< NG	< NG	< NG	NE
	Huminsäure	NE	225.0	69.9	170.9	NE
	Kohlenhydrate	NE	51.8	12.8	104.3	NE
Organik durch Elution mit 1200 ppm NaOCl im 3. Schritt [mg/m ²]	Protein	NE	< NG	< NG	19.6	NE
	Huminsäure	NE	< NG	< NG	32.0	NE
	Kohlenhydrate	NE	104.1	53.2	77.5	NE
Metalle durch Elution mit 2000 ppm Citronensäure im 3. Schritt [mg/m ²]	Ca	0.3	23.1	8.2	NE	39.6
	Fe	48.9	725.2	86.2	NE	140.9
	Al	0.1	130.3	50.0	NE	46.4
Metalle durch Elution mit 1200 ppm NaOCl im 3. Schritt [mg/m ²]	Ca	NE	1.5	23.7	48.7	NE
	Fe	NE	6.4	< NG	< NG	NE
	Al	NE	18.7	0.6	0.04	NE

NE: nicht ermittelt

NG: Nachweisgrenze

Weitere Vergleichsuntersuchungen wurden mit Hohlfasern des Pilot-MBR Eilendorf (im Rahmen eines anderen Projekts mit modifizierten Membranen betrieben) durchgeführt; hierzu stehen außerdem Daten für den Schlamm zur Verfügung, der im Rahmen des Anlagen-Screening (Abschnitt 6.2.1) untersucht wurde.

Die EPS der Deckschicht dieser Membranen bestehen aus allen drei untersuchten Substanzklassen (Protein, Huminsäuren, Kohlenhydrate) (Tabelle 4-5).

Tabelle 4-5: EPS- und Metallanalytik der Hohlfasermembranen aus einem Pilot-MBR (Eilendorf) ohne Entfernung der Deckschicht. Die wichtigsten Ergebnisse sind farbig hinterlegt. Es wurden nach der EPS-Extraktion (mittels Dowex) noch 4 verschiedene Chemikalien zur zusätzlichen Elution von EPS und Metallen getestet.

1. Schritt: Kationenaustausch-Extraktion der Membran mit gesamter Deckschicht 2. Schritt Elution in Chemikalie		16.11.04	16.11.04	16.11.04
		Pilot-MBR Eilendorf unmodifizierte Membran	Pilot-MBR Eilendorf Corona modifizierte Membran	Pilot-MBR Eilendorf O ₂ Plasma modifizierte Membran
Organik durch Extraktion im 1. Schritt [mg/g TM]	Protein	2.3	3.0	2.5
	Huminsäure	6.7	5.6	8.3
	Kohlenhydrate	7.1	5.9	8.7
Organik durch Elution mit 10 mM Oxalsäure [mg/m ²]	Protein	< NG	< NG	< NG
	Huminsäure	246.7	112.0	308.5
	Kohlenhydrate	30.8	< BG	19.2
Organik durch Elution mit 0,025% NaOH [mg/m ²]	Protein	6.1	14.7	5.6
	Huminsäure	< NG	< BG	< NG
	Kohlenhydrate	< BG	< BG	< BG
Organik durch Elution mit 100 mM Citronensäure [mg/m ²]	Protein	< NG	< NG	< NG
	Huminsäure	< NG	< NG	< NG
	Kohlenhydrate	< NG	< BG	< BG
Organik durch Elution mit 20 mM EDTA [mg/m ²]	Protein	< NG	< NG	< NG
	Huminsäure	< NG	< NG	< NG
	Kohlenhydrate	< BG	33.4	< BG
Metalle durch Elution mit 10 mM Oxalsäure [mg/m ²]	Ca	15.0	8.9	26.9
	Mg	2.1	1.2	3.2
	Mn	80.1	23.6	105.4
	Fe	24.3	14.4	32.3
	Al	17.1	5.4	22.2
Metalle durch Elution mit 0,025% NaOH [mg/m ²]	Ca	1.0	< NG	< NG
	Mg	< NG	< NG	< NG
	Mn	< NG	< NG	< NG
	Fe	2.7	1.6	3.8
	Al	6.4	5.4	10.7
Metalle durch Elution mit 100 mM Citronensäure [mg/m ²]	Ca	14.6	20.9	24.9
	Mg	2.3	2.4	2.0
	Mn	49.8	60.1	65.1
	Fe	18.5	21.9	33.9
	Al	12.2	10.9	14.6
Metalle durch Elution mit 20 mM EDTA [mg/m ²]	Ca	28.8	39.0	31.2
	Mg	4.1	5.7	3.7
	Mn	124.4	101.5	100.8
	Fe	23.6	28.2	37.6
	Al	23.1	18.5	19.6

NG: Nachweisgrenze

BG: Bestimmungsgrenze

In der ausführlichen Untersuchung der Reinigungswirkung verschiedener Chemikalien auf die in Membranporen gebundenen EPS und Metalle führten Säuren zu einer deutlich stärkeren Elution von Huminsäuren und Kohlenhydraten, während basische Reinigung mit NaOH als einzige zur Lösung von Proteinen aus den Membranen führte. Auf die Elution von Metallen hatte NaOH fast keinen Einfluss, hingegen wurde für EDTA eine den Säuren vergleichbare effektive Reinigungsleistung bezüglich der untersuchten fünf Metalle festgestellt (Tabelle 4-5).

Im Unterschied zu den Membranen aus Nordkanal wurde in den Membranen aus Eilendorf vor allem Mangan aus den Poren gelöst, obwohl der Belebtschlamm der KA Eilendorf einen Gehalt an Eisen aufweist, welcher dem der KA Nordkanal vergleichbar ist (siehe Abschnitt 7.1). Dies zeigt, dass trotz ähnlicher Konzentrationsverhältnisse von Huminsäuren und Eisen im MBR Eilendorf nicht dieselben Bedingungen auftreten wie in Nordkanal, die dort zu einer Ablagerung von Eisen in den Membranen führen. Die Erkenntnisse hinsichtlich der Bedeutung von Eisen für die Foulingserscheinungen in Nordkanal sind daher spezifisch für den Standort und hängen nicht nur von den Inhaltsstoffen des Schlammes ab, sondern vor allem von den physiko-chemischen Gegebenheiten im gesamten System und vom Membranmaterial. Eine mögliche Erklärung ist, dass zum Zeitpunkt der Faserentnahme auf der Pilotanlage Eilendorf keine chemische Phosphorelimination durchgeführt wurde. D.h. es wurde kein FeCl_3 dosiert und als Grund des nachgewiesenen Eisengehaltes im Belebtschlamm der Pilotanlage Eilendorf wird ein geogener Hintergrund erwartet. Demzufolge werden andere Wirk- und Bindungsmechanismen einzelner Eisen-Spezies vermutet. Zukünftiger Forschungsbedarf besteht zur gezielten Untersuchung und Aufklärung dieser Vermutung.

4.3.3 Größenfraktionierung der EPS aus Membranen

Für einige der Membranproben wurden die Molmassen der extrahierten EPS über die GPC (Methodenbeschreibung siehe Anhang) bestimmt, wobei nur UV-aktive Substanzen erfasst wurden (Abbildung 4-11). Es zeigen sich Peaks im mittleren Molmassenbereich, in welchem vor allem Huminsäuren eluieren. Es wurde kein makromolekularer Peak (größer als 277 kDa) gefunden, der aber in den EPS des Belebtschlammes Nordkanal nachgewiesen wurde. Dennoch kann das Vorkommen höhermolekularer EPS in den Membranen nicht ausgeschlossen werden, da über die photometrischen Methoden Kohlenhydrate nachgewiesen wurden, diese jedoch nicht UV-aktiv sind und daher in dieser GPC-Methode nicht sichtbar wären.

Die EPS aus der Membran der Waschzelle zeigen eine abweichende Verteilung der Molmassen mit einem zusätzlichen niedermolekularen Peak im Bereich der organischen Säuren (Abbildung 4-11 unteres Chromatogramm). Wurden die Eluate aus der chemischen Reinigung der Membranen (Citronensäure, NaOCl) in der GPC untersucht, so konnten keine charakteristischen Peaks detektiert werden – obwohl über photometrische Methoden die untersuchten Substanzklassen nachgewiesen wurden. Es ist daher anzunehmen, dass durch die chemische Elution EPS in Bruchstücke mit sehr kleinen Molekulargewichten gespalten wurden und im GPC-Chromatogramm nicht erscheinen.

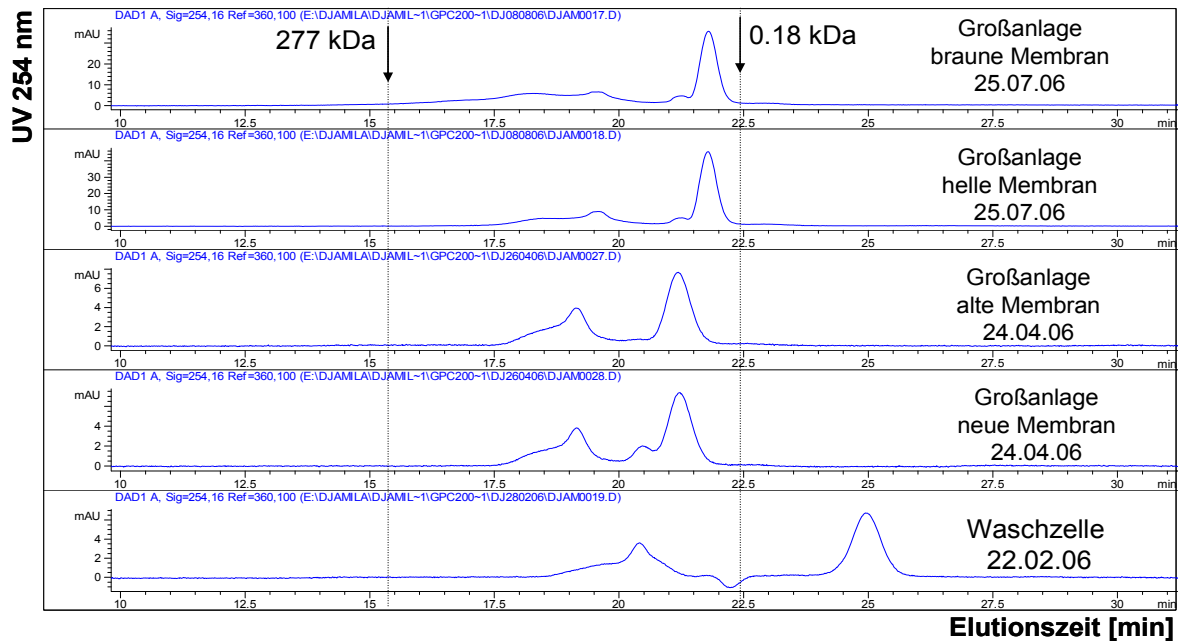


Abbildung 4-11: GPC-Chromatogramme der EPS, die aus Membranen extrahiert wurden. Mit zunehmender Elutionszeit von links nach rechts nimmt die Molekülgröße ab. Es ist das Detektorsignal für UV-aktive Substanzen bei 254 nm dargestellt.

4.3.4 Zusammenfassende Beurteilung des Membranfouling in Nordkanal

Aus den zuvor beschriebenen Experimenten mit gefaulten PVDF-Hohlfasermembranen der KA Nordkanal sowie weiteren Vergleichs-(Pilot)anlagen kann das Membranfouling in folgenden Punkten zusammenfassend charakterisiert werden:

- Durch optimierte Durchmischung und Rückspülzyklen in der KA Nordkanal wird der Ausbildung eines Biofilms auf den Membranen entgegen gewirkt.
- Permeabilitätsrückgang und Porenverblockung der Membranen sind im Wesentlichen auf zwei EPS-Bestandteile (Huminsäuren und Kohlenhydrate) zurückzuführen, die sich zusammen mit Eisen auf und in den Membranen ablagern.
- Die Intensität des Fouling unterscheidet sich je nach Position der Membran innerhalb eines Moduls und auch je nach Position des Moduls im Becken. Es liegt insgesamt eine sehr heterogene Situation vor.
- Hypothese: Die Ausbildung anaerober Zonen führt zur Rücklösung von Eisen aus den Flocken, so dass Fe^{2+} mit Bestandteilen der NOM (hier besonders Huminstoffe) komplexieren kann und diese Moleküle an den Membranen binden können.
- Die Situation ist spezifisch für die gegebenen Bedingungen im Belebtschlammbecken der KA Nordkanal und die dort eingesetzten Membranen und tritt in einem Vergleichs-MBR nicht auf, obwohl dort ähnliche Konzentrationen an EPS und Eisen vorhanden sind.
- Zur Rücklösung von Eisen und Huminstoffen aus diesen Membranen eignet sich Citronensäure (oder eine andere Säure) besser als NaOCl (oder Basen allgemein).

5 Charakterisierung von Foulingmechanismen und foulingverursachenden Substanzen

Die Aufschlüsselung unterschiedlicher Foulingmechanismen erfolgte durch das Zusammenwirken analytischer und experimenteller Untersuchungsmethoden. Mithilfe von Laborversuchen wurden die potentiellen Foulants weitergehend charakterisiert. Durch ein geringes Filtrationsvolumen in Testzellenversuchen konnten Interaktionen aufgrund der Substanz- und Membraneigenschaften, ohne starke Überlagerungen durch längerfristige Foulingphänomene detektiert werden.

Nach der Recherche potentieller Foulingsubstanzen wurde eine synthetische Modelllösung hergestellt (Le-Clech et al., 2006; Zhang et al., 2006; Reid et al., 2006; Liang et al., 2006; Rosenberger et al., 2006). Diese repräsentiert die flüssige Phase eines Belebtschlammes kommunaler Membranbelebungsanlagen (Belebtschlammüberstand). Mithilfe von Filtrationsversuchen mit dem synthetischen Belebtschlammüberstand wurden die Anteile der unterschiedlichen Foulingmechanismen an der Permeabilitätsminderung quantifiziert (Membran-, Fouling-, Deckschichtwiderstände, Grad der Irreversibilität).

Interaktionen zwischen den einzelnen Substanzen wurden durch verschiedene Mischungen dieser Substanzen untersucht. Um Wechselwirkungen zwischen den Modellsubstanzen und der Membran festzustellen wurden das Membranmaterial und die Trenngrenze der eingesetzten Membranen variiert. Abschließend wurden die Erkenntnisse aus den Testzellenversuchen mit der synthetischen Modelllösung durch Filtrationsversuche realer Belebtschlammüberstände (GKW Nordkanal) verifiziert.

Die Bewertung der Versuche erfolgte über das Widerstandsmodell. Eine Zuordnung der Experimente liefert der Ansatz von Tak (2005), nach dem die Widerstände der unterschiedlichen Fraktionen des Belebtschlammes durch Trennung und separate Filtration der Fraktionen einzeln bestimmt werden können (Abbildung 5-1).

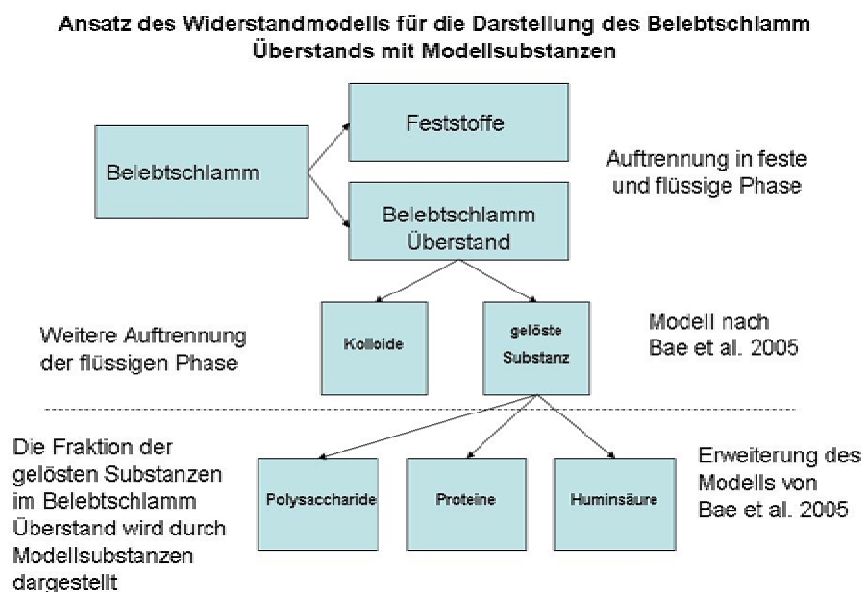


Abbildung 5-1: Aufteilung des Belebtschlammüberstands und Zuordnung der Modelllösungen

Das Modell beruht auf der Annahme, dass die Widerstände in Reihe geschaltet werden. Der Zusammenhang zwischen dem Fluss und den Widerständen kann durch das Deckschichtmodell hergestellt werden (Melin et al., 2004):

$$J_v = \frac{\Delta p}{\eta(R_g)} = \frac{\Delta p}{\eta(R_m + R_f)} = \frac{\Delta p}{\eta(R_m + R_c + R_{irr})} \quad \text{Formel 5-1}$$

J_v Permeatfluss [L/(m²h)]

R_m Membranwiderstand der ungefoulten Membran

R_g Gesamtwiderstand [1/m]

R_f Foulingwiderstand [1/m]

R_c reversibles Fouling: Deckschichtwiderstand / Kuchenwiderstand [1/m]

R_{irr} irreversibles Fouling: Adsorption, Porenverblockung, Porenwiderstand [1/m]

η dynamische Viskosität von Wasser [m*Pa*s]

Δp Druck [bar]

Für die Bestimmung der einzelnen Foulingwiderstände sind verschiedene Untersuchungen erforderlich. Zur Bestimmung des Membranwiderstands wird zunächst die Reinwasserpermeabilität ermittelt. Dieser ergibt den konstanten, unveränderlichen Widerstand der aktiven Schicht. Im Laufe einer Filtration entwickelt sich durch Konzentrationspolarisation und Fouling ein zeitlich abhängiger Gesamtwiderstand R_g :

$$R_{g(gesamt)} = R_{m(Membran)} + R_{f(Fouling)} \quad \text{Formel 5-2}$$

der sich aus dem Membranwiderstand und dem Foulingwiderstand zusammensetzt. Der Foulingwiderstand für die gesamte Reduzierung der Membranleistung kann unterteilt werden in:

$$R_{f(Fouling)} = R_{c(Deckschicht)} + R_{irr(Porenverblockung)} \quad \text{Formel 5-3}$$

Für die Bestimmung des reversiblen Deckschichtwiderstandes R_c wird die Testzelle zunächst gereinigt und die Membran für 15 Minuten ohne Filtration bei 700 Umdrehungen mit 50 ml vorfiltriertem Trinkwasser überströmt, um so die Deckschicht diffusiv wieder zu entfernen.

Im Anschluss erfolgte eine zweite Reinwasserpermeabilitätsbestimmung zur Kalkulation des Membranwiderstandes R_{m2} . Mit diesem Widerstand lässt sich sowohl der reversible Deckschichtwiderstand R_c , als auch der irreversible Widerstand der Porenverblockung R_{irr} wie folgt berechnen:

$$R_c = R_g - R_{m2} \quad \text{Formel 5-4}$$

$$R_{irr} = R_{m2} - R_m = R_g - R_c - R_m \quad \text{Formel 5-5}$$

Aufgrund von Unregelmäßigkeiten, die zur ungleichen Benetzung der Membranen führen, wurden teilweise unterschiedliche Membranwiderstände ermittelt. Um einen Vergleich zwischen Versuchen zu erlauben, wurden die Widerstände auf den Gesamtwiderstand bezogen und als prozentueller Anteil von diesem dargestellt.

Zusätzlich wurden spezifische Widerstände (α) ermittelt, die einen Vergleich zwischen verschiedenen Modelllösungen ermöglichen. Als Vergleichsgröße wurde der Term "bezogener Widerstand" eingeführt. Dabei werden die einzelnen Filtrationswiderstände auf den Gesamtwiderstand bezogen (Angabe in %).

5.1 Untersuchung von Foulingmechanismen und -potenzialen mittels Testzellenversuchen

Zur Bestimmung der Foulingmechanismen wurden mithilfe von Testzellenversuchen folgende Einflussfaktoren auf die Filtrationsleistung näher untersucht:

- Einfluss der Modellsubstanzen
- Einfluss des Membranmaterials (Vergleich von PES- und Regeneratcellulose-Membran)
- Einfluss der Porengröße bzw. Trenngrenze der Membran (Vergleich von 20 und 150 kDa Membran)
- Einfluss divalenter Kationen bei konstanter Ionenstärke
- Einfluss der Rührerdrehzahl

5.1.1 Niederdruckzelle GN 10-400

Für die Filtrationsversuche wurde eine Niederdruckzelle GN 10-400 von der Firma Berghof, Eningen verwendet. Die Zelle setzt sich zusammen aus einem zylindrischen Glasrohr, einer Stützplatte und einem Deckel. An dem Deckel ist ein Stab mit einem Magnetrührer befestigt, der in die Lösung eintaucht. Für jeden Versuch wurde eine neue Membran ($\varnothing = 76 \text{ mm}$) in der Rührzelle installiert (effektive Membranfläche $3848,45 \text{ mm}^2$). In Abbildung 5-2 ist der Aufbau der Rührzelle schematisch dargestellt. Das abgezogene Permeatvolumen betrug für jeden Versuch 50 mL. Für die Filtrationsversuche wurde die Testzelle mit 400 mL Flüssigkeit befüllt. Alle Versuche wurden bei 20°C durchgeführt (bzw. die Werte auf 20°C normiert). Die maximal tolerierte Abweichung von der Solltemperatur betrug $\pm 3^\circ\text{C}$.

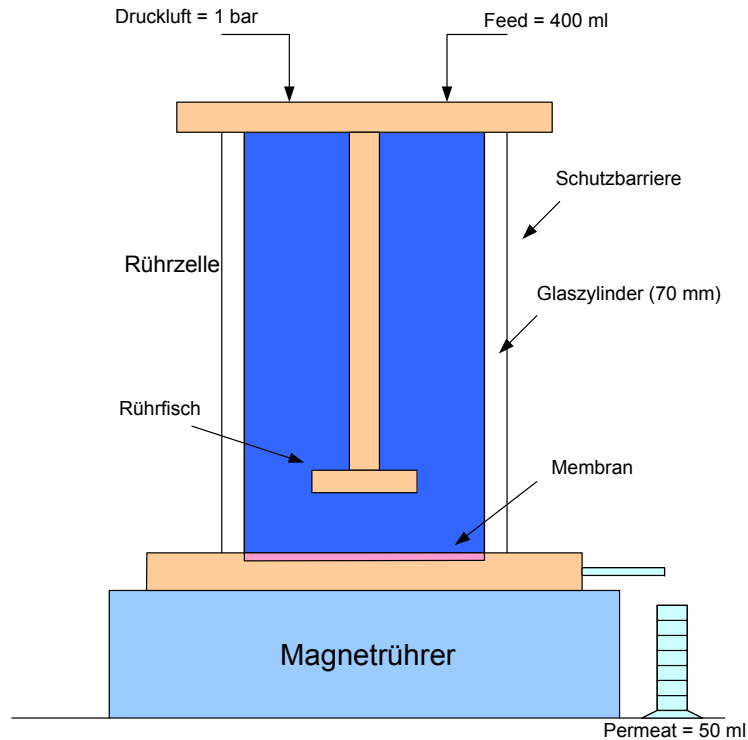


Abbildung 5-2: Schema der Berghof-Niederdruckzelle

Um das werkseitige verwendete Konditionierungsmittel von den Membranen zu entfernen, wurden die Membranen vor jedem Versuch für 24 h in filtriertes Trinkwasser eingelegt. Vor Versuchsbeginn wurde von jeder Membran zunächst die Reinwasserpermeabilität gemessen, bevor mit der Filtration des Feeds begonnen wurde. Während des Versuches wurde die Zeit zur Filtration von 5 mL Permeat gemessen, wobei insgesamt 50 mL abgezogen wurden. Diese 50 mL entsprechen bei einem vollständigen Rückhalt einer Aufkonzentrierung von 12,5%.

Bei der Bestimmung der Reinwasserpermeabilität kam es zu starken Permeabilitätsabweichungen (bis zu 50%) der eigenen Messungen und denen des Membranherstellers (Tabelle 5-1). Um repräsentative Ergebnisse zu erhalten, wurden Membranen mit Permeabilitätsabweichungen von mehr als 30% ausgesondert und für die Versuche nicht weiter verwendet.

Tabelle 5-1: Vergleich der Reinwasserpermeabilitäten eigener Versuche mit den Herstellerangaben

Membrantyp	Permeabilität _{Hersteller} [L/(m ² hbar)]	Permeabilität _{eigene Versuche} [L/(m ² hbar)]	Mittelwerte _{eigene Versuche} [L/(m ² hbar)]
20 kDa	66,67	64 – 203	125
30 kDa	> 100	147 – 380	275
150 kDa	> 286	342 – 1175	779

Für die Versuche wurden Flachmembranen der Firma MICRODYN-NADIR® verwendet (Tabelle 5-2). Der Einfluss des Membranmaterials wurde anhand des Ergebnisvergleiches

der 20 kDa PES-Membran (FM UP020) mit der 30 kDa Regeneratcellulose-Membran (FM UC030) geführt. Die geringfügigen Unterschiede in der nominellen Trenngrenze (MWCO) wurden dabei vernachlässigt. Der Einfluss der Trenngrenze wurde durch den Ergebnisvergleich der 20 kDa PES-Membran (FM UP020) mit der 150 kDa PES-Membran (FM UP150) geführt. Durch das identische Membranmaterial (PES) wurden diesbezügliche Einflüsse ausgeschlossen.

Tabelle 5-2: Eingesetzte Flachmembranen laut Herstellerangaben (Nadir, 2006)

Typ	FM UP020	FM UC030	FM UP150
Material	Polyethersulfon (PES)	Regeneratcellulose	Polyethersulfon (PES)
Trägermaterial	Polyolefinvlies	Polyestervlies	Polyolefinvlies
MWCO [kDa] (nominal)	20	30	150
Fluss [L/m²*h]	> 200	> 300	> 200
Ladung (Zeta-Potential)	ungeladen bis leicht negativ	ungeladen bis leicht negativ	ungeladen bis leicht negativ
Rückhalt BSA (0,15%) (67 kDa)	-	> 98 %	-
Rückhalt Dextran T500 (1%) (500 kDa)	-	> 99 %	50 – 60 %
Rückhalt PVP K30 (2%) (45 kDa)	93 – 96 %	80 – 88 %	-
Rückhalt β-Lactoglobulin (0,05%) (37 kDa)	> 97	85 – 95 %	-

5.1.2 Auswahl geeigneter Modellsubstanzen

Für die Bestimmung der Foulingmechanismen war eine repräsentative Modelllösung erforderlich, um verschiedene Einflussfaktoren unter vergleichbaren Bedingungen untersuchen zu können. Die Hauptanforderung an die Modellsubstanzen war, dass sie den Überstand in ihren Eigenschaften und hinsichtlich ihres Molekulargewichts bestmöglich abbildet. Des Weiteren sollten sich die Substanzen in ihrem Molekulargewicht stark ähneln um die Selektivität der Membran bestimmen zu können.

Rosenberger (2003) und Fan (2006) stellten fest, dass die stoffliche Charakterisierung des Überstands am besten durch eine Mischung aus Polysacchariden, Proteinen und Huminstoffen erzielt werden kann.

Als Leitsubstanz für Polysaccharide wurde Dextran 60 gewählt. Bovine serum albumin (BSA) repräsentiert die Fraktion der Proteine und Humussäure (HS) wurde als Leitparameter für organische Säuren, darunter Fulvinsäuren, Huminsäuren und Humine, verwendet.

Als Ausgangsgröße für die einzustellenden Konzentrationsverhältnisse der Modellsubstanzen dienten Messergebnisse für gelöste EPS aus dem Monitoring des GKW Nordkanal, wonach sich ein mittleres Mischungsverhältnis der Fraktionen von 1:1:5 ergab (Abbildung 5-3).

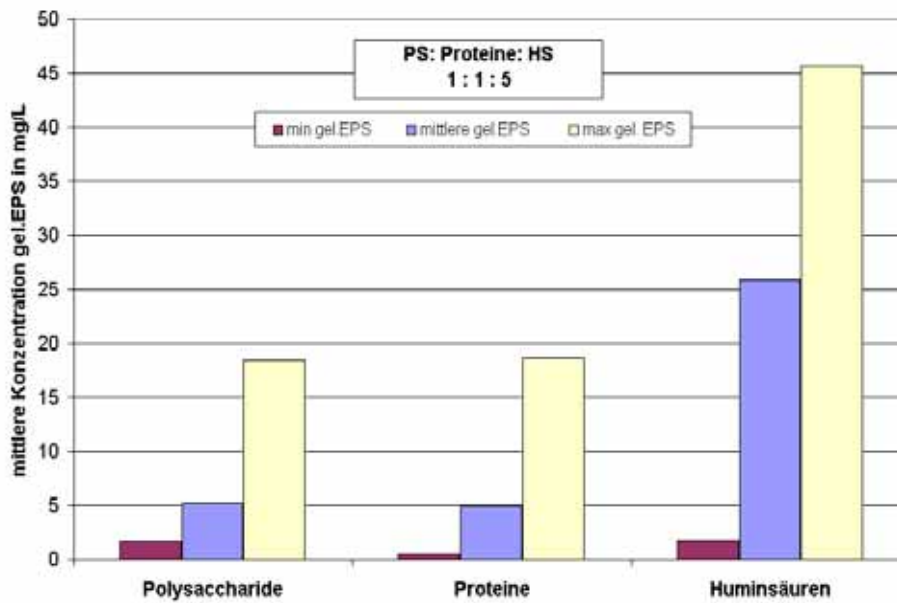


Abbildung 5-3: gelöste EPS-Konzentrationen im Belebtschlammüberstand GKW Nordkanal

Um auftretende Foulingeffekte bei den geringen Filtrationsdauern zu intensivieren und deren Detektion zu ermöglichen, wurde für die Modellösungen die 5-fache Konzentration der maximal ermittelten gelösten EPS-Konzentrationen des GKW Nordkanal gewählt (Polysaccharide 100 mg/L, Proteine 100 mg/L, Huminsäure 200 mg/L). Als Puffer wurde der, als Laufpuffer für die GPC etablierte, Phosphatpuffer bei pH 7,0 verwendet, der zur biologischen Stabilisierung mit 50 mg/L Natrium-Azid versetzt wurde.

Zur Erstellung einer Referenzbasis wurden zunächst Versuche mit den Einzelsubstanzen durchgeführt. Für die Bestimmung der einzelnen Faktoren wurden gezielt neue Membranen mit unterschiedlichen Modellösungen gefoult, um Einflüsse der Modellsubstanzen und möglicher Assoziationen erkennen und bewerten zu können. Bei der anschließenden Untersuchung binärer Modellösungen stand die Bewertung möglicher synergetischer Einflüsse der Modellsubstanzen gegenüber der Filtration von Einzelstandards im Vordergrund.

Dazu wurden folgende Mischungen eingesetzt:

- 100 mg/L BSA + 200 mg/L Huminsäure (HS)
- 100 mg/L Dextran + 200 mg/L Huminsäure (HS)
- 100 mg/L BSA + 100 mg/L Dextran

Um den Einfluss der adsorptiven Foulingneigung der Modelllösung zu bestimmen, wurden im Anschluss Versuche mit einer 3-Komponenten-Modelllösung durchgeführt. Hierfür wurden die Membranen für die durchschnittliche Dauer eines Filtrationsversuches mit der 3-Komponenten-Modelllösung, bestehend aus 100 mg/L BSA, 100 mg/L Dextran und 200 mg/L Huminsäure, versetzt ohne dass eine Filtration stattfand. Anschließend wurden die Widerstände bei der Filtration von Reinwasser bestimmt und stellten den adsorptiven Anteil am Gesamtwiderstand dar.

Zum Abschluss der Testzellenversuche wurde der Einfluss mono- und divalenter Kationen näher untersucht. Dafür wurden bei konstanter Ionenstärke von 9,0 mM die Einflüsse von Calciumchlorid (CaCl_2) und einer Mischung aus Calciumchlorid und Natriumchlorid (NaCl) auf das Filtrationsverhalten und auf die Assoziationen der Modellsubstanzen untersucht (Tabelle 5-3).

Tabelle 5-3: Zusammensetzung der Modelllösungen für die Untersuchung der Einflüsse mono- und divalenter Kationen

Nr.	Modelllösung	Lösungen	Ionenstärke
1	Modelllösung mit monovalenten Kationen	9,0 mM NaCl	9
2	Modelllösung mit divalenten Kationen	3,0 mM CaCl_2	9
3	Modelllösung mit mono- und divalenter Kationen	4,5 mM NaCl, 1,5 mM CaCl_2	9

5.1.3 Einfluss der Modellsubstanzen

Für die Untersuchung möglicher synergetischer Effekte der Modellsubstanzen wurde zuerst ein Vergleich des Foulingverhaltens der binären Modelllösung mit den Versuchen mit Einzelstandards durchgeführt.

Bei der Untersuchung der binären Mischung aus BSA und Huminsäure zeigt sich gegenüber den Einzelsubstanzen eine Netto-Erhöhung des Deckschichtwiderstandes. (Abbildung 5-6) Des Weiteren wurde beim BSA bei der Filtration des Einzelstandards ein starkes irreversibles Fouling festgestellt, was sich in der binären Mischung mit Huminsäure nicht feststellen lies. Dies weist auf Wechselwirkungen der Modellsubstanzen hin. Bei der Bewertung muss die doppelte Konzentration von Huminsäure (200 mg/L) gegenüber BSA (100 mg/L) beachtet werden, so dass mit einem erhöhten Einfluss der Huminsäure in der Mischung zu rechnen ist.

Assoziationen zwischen den Modellsubstanzen wurden mithilfe der GPC (Molmassenverteilung) untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass in der Mischung von BSA und HS im Vergleich zu den Einzelstandards eine Änderung in der Verteilung der Molmassen erfolgt. Es kommt zu einer Verschiebung des BSA-Molekulargewichts von 67 kDa (Einzelstandard) auf ca. 100 kDa. Dabei wurde jedoch keine Verschiebung des Huminsäure-Peaks festgestellt, es reduzierte sich lediglich die Signalstärke.

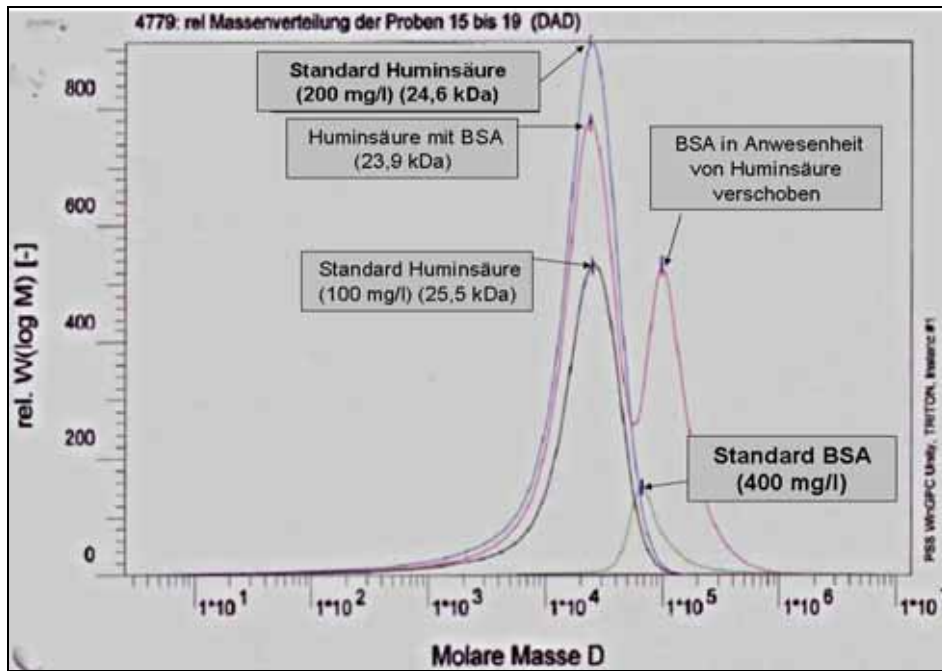


Abbildung 5-4: Assoziationen der Modellsustanzen bei einer Mischung aus BSA und Huminsäure (DAD Signal).

Bei der Filtration der Mischung aus Dextran und Huminsäure konnte keine Interaktion zwischen den Modellsustanzen nachgewiesen werden. Die Entwicklung des Deckschichtwiderstands ähnelte sehr stark, der von BSA und Huminsäure. (Abbildung 5-6) Ebenso, wie bei der Filtration von BSA und Huminsäure, erhöht sich der Rückhalt für Dextran in Anwesenheit von Huminsäure.

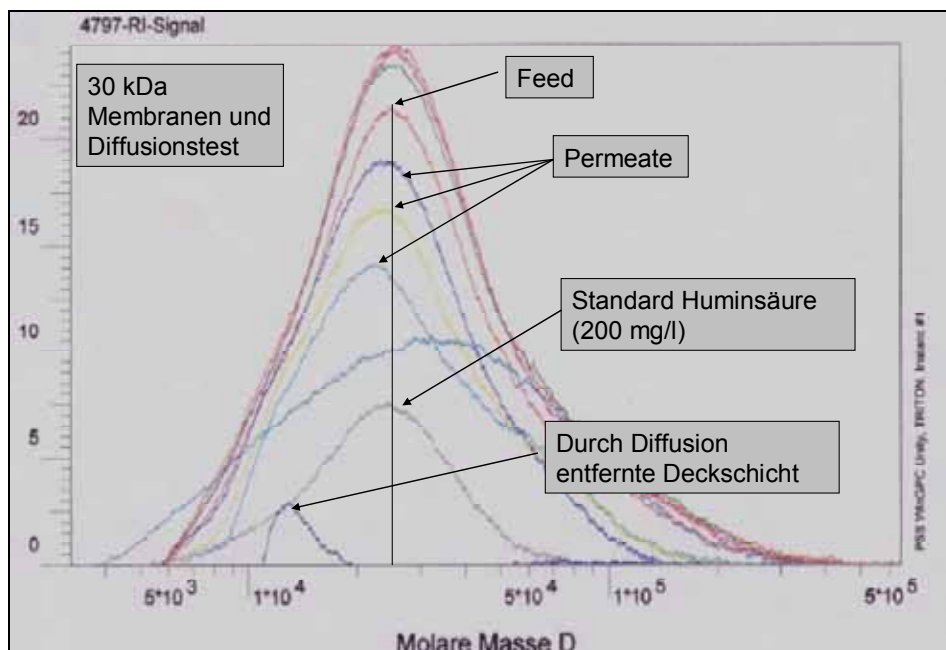


Abbildung 5-5: Molaren Massen bei der Filtration von Dextran und Huminsäure

In der Darstellung des DAD-Detektors (siehe Abbildung 5-5) ist Dextran nicht mehr sichtbar, sondern ausschließlich die Huminsäure. Hier wird eine geringfügige Abweichung der Peakform festgestellt die hier nicht in Verbindung mit Assoziationen gebracht werden kann.

Für die Mischung aus BSA und Dextran konnten ebenfalls keine Interaktionen festgestellt werden. Bei der Betrachtung der Deckschichtwiderstände kann eine Erhöhung der Widerstände festgestellt werden, die aber nicht mit den kombinierten Foulingeffekten der Modellsubstanzen in der Mischung in Verbindung gebracht werden kann. Beim irreversiblen Anteil wird prozentuell in etwa der gleiche Anteil für die Modelllösung beobachtet wie für BSA als Einzelsubstanz. In der Literatur wird von hoher Adsorption an Membranoberflächen berichtet wie z. B. in den Arbeiten von Kelly et al. (1997) und Metsämuuronen et al. (2005).

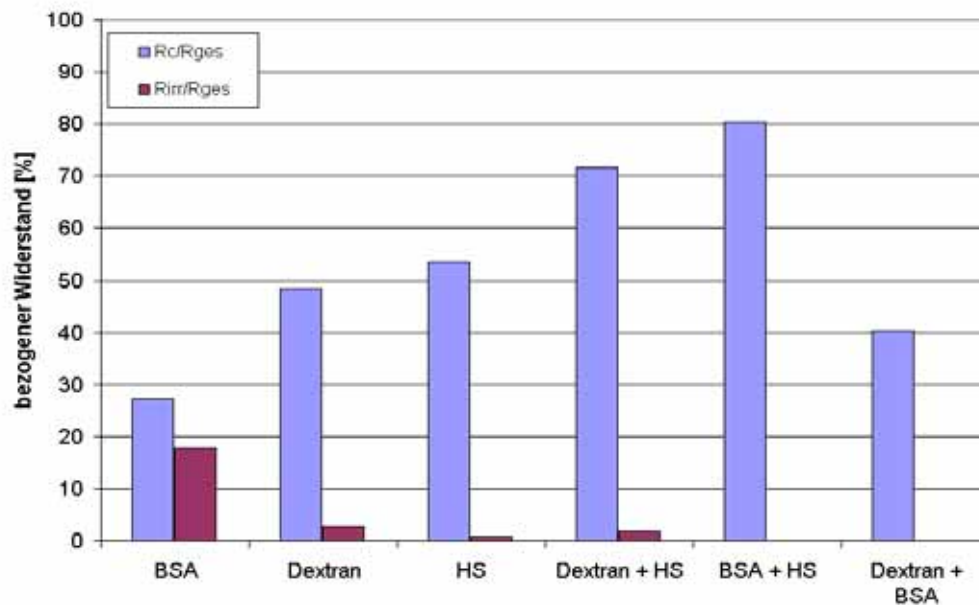


Abbildung 5-6: Vergleich des Deckschichtwiderstandes der binären Modelllösung mit denen der Einzelstandards für eine 150 kDa Membran bei 300 U/min

Durch die 3-Komponenten-Modelllösung konnte keine signifikante Erhöhung der Foulingneigung im Vergleich zu den Einzelsubstanzen oder zu den binären Lösungen festgestellt werden. Vor allem der Vergleich mit den binären Lösungen zeigt kaum Unterschiede. Der Huminsäure-Anteil in den Mischungen wurde als entscheidende Einflussgröße erkannt, da bei Fehlen dieser Fraktion (Mischung BSA+Dextran) abweichende Foulingmechanismen festgestellt wurden. Bei der Untersuchung der irreversiblen Foulingeffekte konnte festgestellt werden, dass die hohen irreversiblen Werte, die sich für die binäre Mischung BSA+Dextran ergaben, nicht länger gegeben waren, was eindeutig auf Änderungen im Filtrationsverhalten der hochmolekularen Substanzen unter Einfluss von Huminsäure hinweist.

Für die 3-Komponentenlösung wird eine Zunahme der Molmasse des BSA-Anteils festgestellt, die mit der Verschiebung der binären Modelllösung mit BSA+HS übereinstimmt (Abbildung 5-4). Diese Verschiebung wurde durch zwei Messungen quantifiziert und entspricht einer Zunahme der Molmasse um 21,6 bis 25,5 kDa. Für die Huminsäure konnte in der 3-Komponentenlösung keine Änderung festgestellt werden.

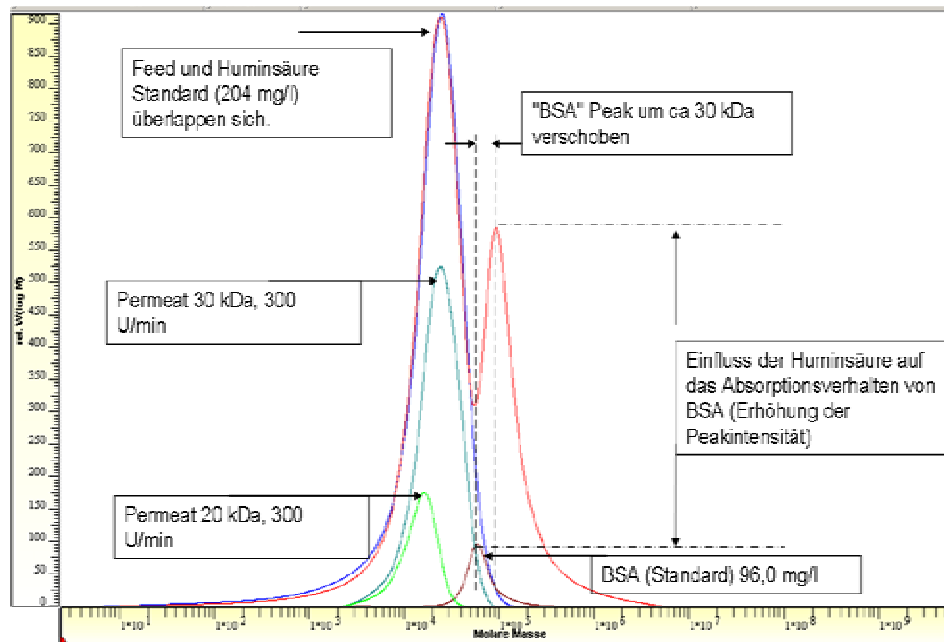


Abbildung 5-7: Assoziationen der Modellschubstanzen bei einer Mischung aus BSA, Dextran und Huminsäure mit Permeaten für die Filtration (DAD Signal)

Zusammenfassung:

In den Versuchen konnte für eine Modelllösung aus BSA und Huminsäure eine Verschiebung des maximalen Molekulargewichts um etwa 30 kDa festgestellt werden. (bezogen auf BSA Einzelstandard in Lösung). Zusätzlich wurde eine Änderung des Absorptionsverhaltens von BSA durch den Vergleich unterschiedlicher Detektorsignale nachgewiesen. Sowohl für Dextran und Huminsäure, als auch für Dextran und BSA konnten keine Interaktionen zwischen den Modellschubstanzen ermittelt werden. Bei einem Vergleich mit Huminsäure als Einzelstandard kann eine Erhöhung der Peakintensität festgestellt werden, die bei der Überlappung von Dextran und Huminsäure entsteht. Zusätzlich konnte in den Filtrationsversuchen ein verstärktes Fouling ermittelt werden.

5.1.4 Einfluss des Membranmaterials

Die Bewertung des Einflusses des Membranmaterials bezieht sich auf die Unterschiede des Foulings der PES-Membran (20 kDa) und der Regeneratcellulose-Membran (30 kDa). Bei der Bewertung wird der relativ geringfügige Unterschied der Trenngröße der Membranen vernachlässigt. Anstelle dessen liegt der Schwerpunkt bei der Filtration der Einzelschubstanzen auf der Bewertung des Membranmaterialeinflusses auf den Interaktionen des Membranmaterials PES und Regeneratcellulose mit den jeweiligen Modellschubstanzen.

Die Auswertungen der Versuche ergaben jedoch zum Teil sehr starke Abweichungen, so dass eindeutige Korrelationen nicht festgestellt werden konnten. In der Tabelle 5-4 wurde daraufhin eine qualitative Bewertung der Einflüsse vorgenommen.

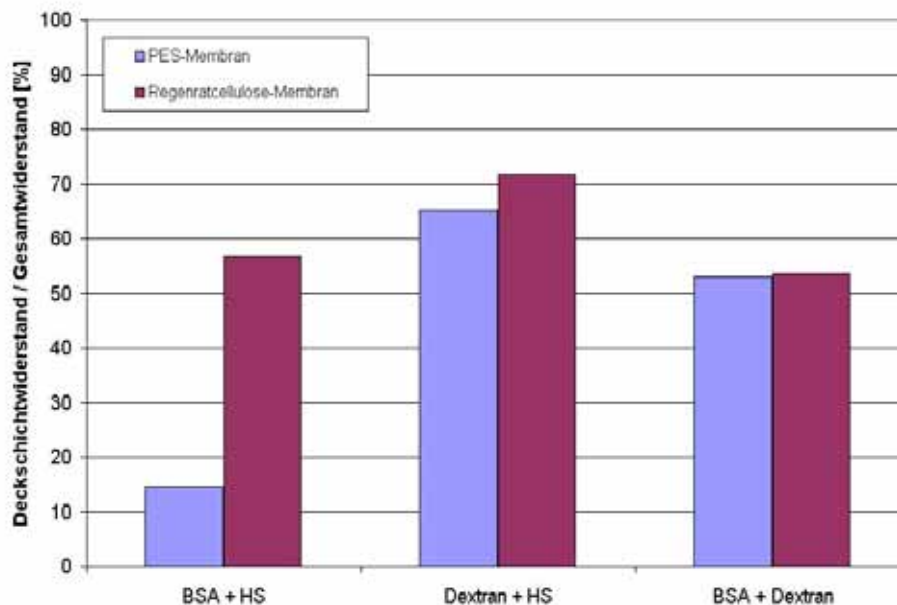
Tabelle 5-4: Tabellarische Übersicht der Deckschichtbildung und der Porenverblockung bei der Filtration mit Einzelstandards

Modellsubstanz	Deckschichtbildung		Porenverblockung	
	PES	Cellulose	PES	Cellulose
Dextran	++	++	--	-
BSA	Ø	++	Ø	+
Huminsäure	+	++	+	--

+ stark
 ++ sehr stark
 - schwach/gering
 -- vernachlässigbar
 Ø nicht auswertbar

Aus Tabelle 5-4 kann für die Regeneratcellulose-Membran eine deutlich ausgeprägte Neigung zur Deckschichtbildung geschlussfolgert werden. Da diese Neigung bei der PES-Membran schwächer ausgeprägt ist, wird dies mit dem verwendeten Membranmaterial begründet. Demnach sind Regeneratcellulose-Membranen anfälliger für Deckschichtbildung als PES-Membranen.

Ein ähnliches Muster konnte auch bei der Filtration von binären Modelllösungen festgestellt werden. Auch hier erwies sich die Regeneratcellulose-Membran in Anwesenheit von Huminsäure für die Deckschichtbildung als wesentlich anfälliger als die PES-Membran. Einzig bei der Filtration mit Dextran und BSA konnte eine etwa gleichstarke Deckschichtbildung für beide Membranmaterialien festgestellt werden.

**Abbildung 5-8: Einfluss des Membranmaterials auf den bezogenen Deckschichtwiderstand bei der Filtration der binären Lösungen bei 300 U/min**

Bei der Bestimmung des irreversiblen Foulinganteils (hier nicht dargestellt) erwies sich jedoch die PES-Membran als deutlich anfälliger. Bei der Cellulose-Membran hingegen bestan-

den die Filtrationswiderstände vollständig aus einer Deckschicht, die sich durch diffusive Reinigung vollständig wieder entfernen lies.

Bei der Filtration der 3-Komponenten-Modelllösung, bestehend aus Huminsäure, BSA und Dextran zeigten sich nur bedingt ähnliche Verhaltensmuster, wie bei den binären Modelllösungen und den Einzelsubstanzen. Während die Regeneratcellulose-Membran insgesamt einen stärkeren Anteil an der Deckschichtbildung und Porenverblockung aufwies, konnte bei der PES-Membran, ebenso bei der Cellulose-Membran ein relativ hoher Anteil an irreversiblen Fouling festgestellt werden. Ursache für das starke irreversible Fouling ist die Anwesenheit von Huminsäure, die beide Membranen passieren kann. Hinzu kommt die Konzentrationsüberhöhung an der Membranoberfläche und deren Abhängigkeit vom Fluss.

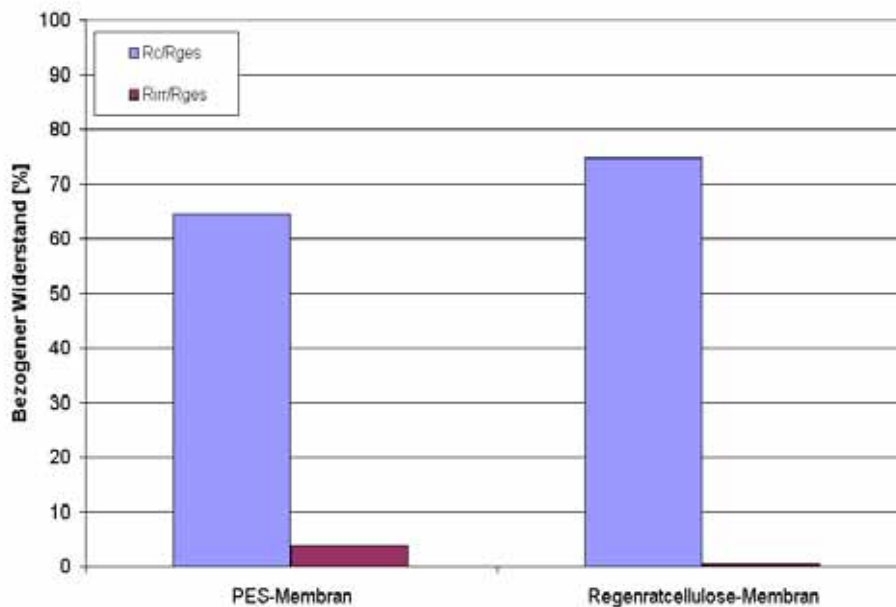


Abbildung 5-9: Einfluss des Membranmaterials auf den bezogenen Deckschichtwiderstand und das irreversible Fouling bei der Filtration der 3-Komponenten-Modelllösung bei 300 U/min

Für die Filtration mit mono- und divalenten Kationen konnten die gleichen Ergebnisse wie bei den binären Modelllösungen, bei denen Huminsäure ein Teil der Modelllösung war, beobachtet werden. Die Cellulose-Membran wurde durch Zugabe divalenter Kationen insgesamt stärker gefoult und für die PES-Membran wurde ein stärkeres irreversibles Fouling ermittelt. Der Weiteren zeigte sich bei beiden Membranmaterialien der Anteil des irreversiblen Foulings insgesamt stärker, als bei Filtration mit der 3-Komponenten-Modelllösung. Grund dafür, könnte die Anwesenheit der divalenten Kationen sein, die die Eigenschaften des Feeds verändern und somit eine kompaktere Deckschicht auf der Membran verursachen.

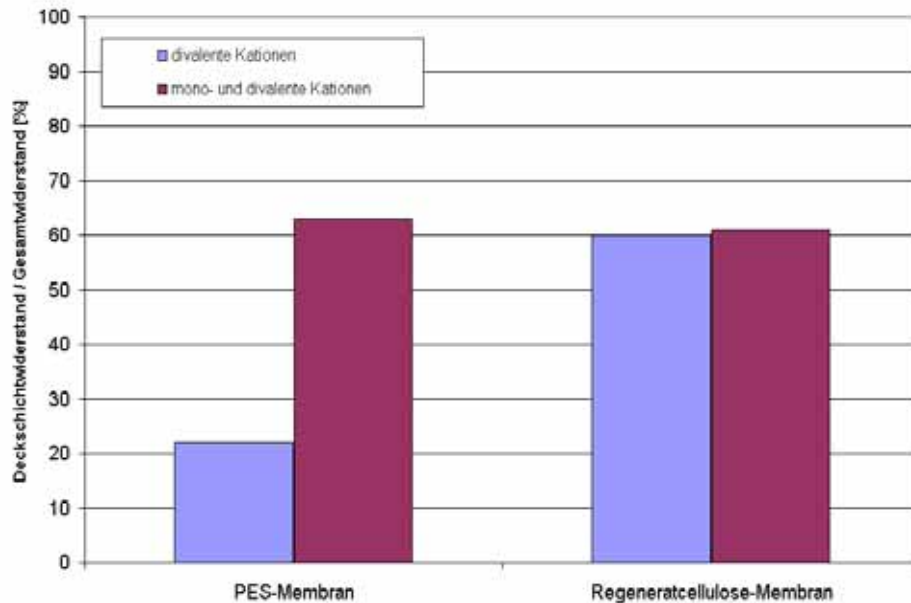


Abbildung 5-10: Einfluss des Membranmaterials auf den bezogenen Deckschichtwiderstand bei der Filtration mit divalenten und monovalenten Kationen bei 700 U/min

Zusammenfassung:

Durch den Vergleich der 20 kDa PES-Membran mit der 30 kDa Regeneratcellulose-Membran wird im Wesentlichen eine höhere Anfälligkeit der Regeneratcellulose für Deckschichtbildung beobachtet, was mit der stärkeren Einwirkung der Konzentrationspolarisation durch den höheren Permeatfluss für die 30 kDa begründet werden kann. Dagegen stellte sich heraus, dass das PES-Material wesentlich anfälliger gegenüber irreversiblen Fouling ist.

5.1.5 Einfluss der Porengröße bzw. Trenngrenze der Membran

Die Bewertung des Einflusses der Porengröße wurde über den Vergleich der bezogenen Widerstände für die 20 und 150 kDa PES-Membranen durchgeführt. Hier basiert der Unterschied daher nicht auf Unterschieden der aktiven Schicht sondern auf hydraulischen Unterschieden bedingt durch die Porosität der Membran.

Beim Vergleich der Filtration der Einzelsubstanzen fällt auf, dass die Tendenz zu einem verstärkten Porenfouling (irreversibel) vor allem bei den offenporigeren Membranen (150 kDa) verstärkt ist. Huminsäure kann somit als Hauptursache ausgeschlossen werden, da sie mit ihrer vergleichsweise geringen Molekülgröße nur bei Verwendung von Membranen mit geringerer Trenngrenze (< 20 kDa) zur Porenverblockung führen kann. Eine definitive Aussage über den Einfluss der Porengröße kann aufgrund der Datenlage nicht gemacht werden. Jedoch ist nach den Untersuchungen von Hughes et al. (2006) zu erwarten, dass mit zunehmender Porengröße der Anteil des irreversiblen Fouling zunimmt. Ähnliches gilt auch für die Deckschichtbildung, die bei der offenporigen 150 kDa wesentlich stärker auftritt, als bei der 20 kDa Membran.

Tabelle 5-5: Tabellarische Übersicht der Deckschichtbildung und der Porenverblockung bei der Filtration mit Einzelstandards

Modellsubstanz	Deckschichtbildung		Porenverblockung	
	20 kDa	150 kDa	20 kDa	150 kDa
Dextran	++	+	--	+
BSA	Ø	+	Ø	+
Huminsäure	+	++	+	-

+ stark
 ++ sehr stark
 - schwach/gering
 -- vernachlässigbar
 Ø nicht auswertbar

Bei der Filtration der binären Modelllösung wird für die offenporige 150 kDa Membran wird erwartungsgemäß ein wesentlich höherer Anteil des Deckschichtwiderstandes festgestellt. Dies kann hauptsächlich durch hydrodynamische Effekte begründet werden, da aufgrund des höheren Permeatflusses eine verstärkte Konzentrationsüberhöhung vor der Membran auftritt. Während die 20 kDa Membranen eine Konzentrationserhöhung um den Faktor $4,82 \cdot 10^6$ bei BSA und um den Faktor $2,06 \cdot 10^3$ bei der Huminsäure aufwiesen, zeigte sich bei den 150 kDa Membranen eine signifikante Konzentrationsüberhöhung um den Faktor $5,02 \cdot 10^{17}$ bei BSA und um den Faktor $2,35 \cdot 10^6$ bei Huminsäure. Daraus resultiert eine Löslichkeitsgrenzüberschreitung der Modellsubstanzen.

Bei der Filtration der 3-Komponenten-Modelllösung wurde ähnlich wie in den Filtrationsversuchen mit den binären Modelllösungen (mit der Ausnahme von BSA und Dextran) insgesamt ein höheres Fouling für die 150 kDa Membran festgestellt. Der Anteil der Deckschicht betrug für die 150 kDa Membran 83,3 % bzw. 65,5 % für die 20 kDa Membran. Dies folgt weiterhin den Gesetzen der Konzentrationspolarisation wo bei hoher Permeabilität ein hoher konvektiver Fluss zur Membran stattfindet. Für diesen Versuch wurde kein irreversibles Fouling für die 150 kDa Membran festgestellt, dabei zeigte die 20 kDa einen geringfügigen Anteil des irreversiblen Foulings von 1,3 % auf.

Für die Filtration mit mono- und divalenten Kationen konnten durch die Zugabe von divalenten Kationen Änderungen in dem Filtrationsverhalten der Membranen festgestellt werden. Ein Vergleich mit vorherigen Ergebnissen lieferte ein verändertes Bild der Aufteilung der Widerstände. Für die 150 kDa Membran wurde sogar eine negative Deckschichtbildung errechnet. Verursacht wird dieses Phänomen durch nicht näher zu klärende Einflüsse der Deckschicht. Bei der 20 kDa Membran wird hingegen auch ein starkes irreversibles Fouling festgestellt (hier nicht dargestellt).

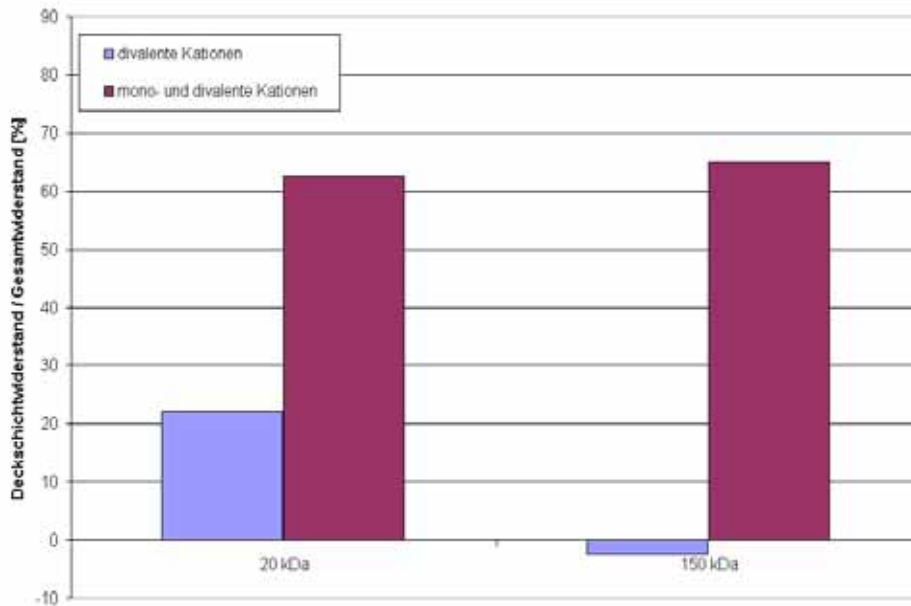


Abbildung 5-11: Vergleich der Anteile der Deckschicht vom Gesamtwiderstand unter dem Einfluss divalenter Kationen bzw. einer Mischung mono und -divalenter Kationen bei 700 U/min

Genau wie beim Vergleich des Einflusses des Membranmaterials lassen sich diese Änderungen auf die Eigenschaften der Modelllösung und deren Neigung zur Deckschichtbildung zurückführen. Für die 150 kDa Membran wird dieser Effekt zusätzlich durch den stärkeren konvektiven Fluss hin zur Membran verstärkt.

Bei der Zugabe von mono- und divalenten Kationen ähnelten die Ergebnisse in etwa denen der 3-Komponenten-Modelllösung. Insgesamt wurde die offenporige 150 kDa Membran weniger gefoult als die 20 kDa Membran. Aufgrund der höheren Konzentrationspolarisation ist die Bildung der Deckschicht bei der 150 kDa Membran ein größerer Anteil von dem Gesamtwiderstand als für die 20 kDa Membran. Auch die irreversible Belastung der 150 kDa Membran ist höher als die der 20 kDa Membran.

Zusammenfassung:

Bei dem Vergleich des Einflusses der Porengröße konnte unabhängig von der Modelllösung festgestellt werden, dass bei der Zunahme der Porengröße sowohl der reversible als auch der irreversible Anteil des Foulings in Bezug auf den Gesamtwiderstand zunehmen, was mit den Untersuchungen von Hughes et al. (2006) übereinstimmt.

5.1.6 Einfluss divalenter Kationen bei konstanter Ionenstärke

Bei der Filtration der Mischung aus mono- und divalenten Kationen wird in der Abbildung 5-12 deutlich, dass der maximale Peak der Huminsäure unverändert bleibt. Beim Betrachten des höhermolekularen Anteils wird sowohl eine Verschiebung des BSA Peaks als auch ein Rückgang in der Peakintensität festgestellt. Diese Beobachtung gilt sowohl für die Lösung mit divalenten Kationen, als auch für die Lösung mono- und divalenter Ionen. Da kein Unterschied in den Chromatogrammen erkennbar ist, wird diese Änderung durch den minimalen

Molanteil von 1,5 mM CaCl_2 hervorgerufen. Eine Verdoppelung des Molanteils von CaCl_2 auf 3,0 mM hatte keinen Einfluss, jedoch fand durch die Zugabe von CaCl_2 eine weitere Assoziation statt, was wiederum zu einer Verstärkung der Verschiebung des höhermolekularen Peaks (BSA Anteil) führte.

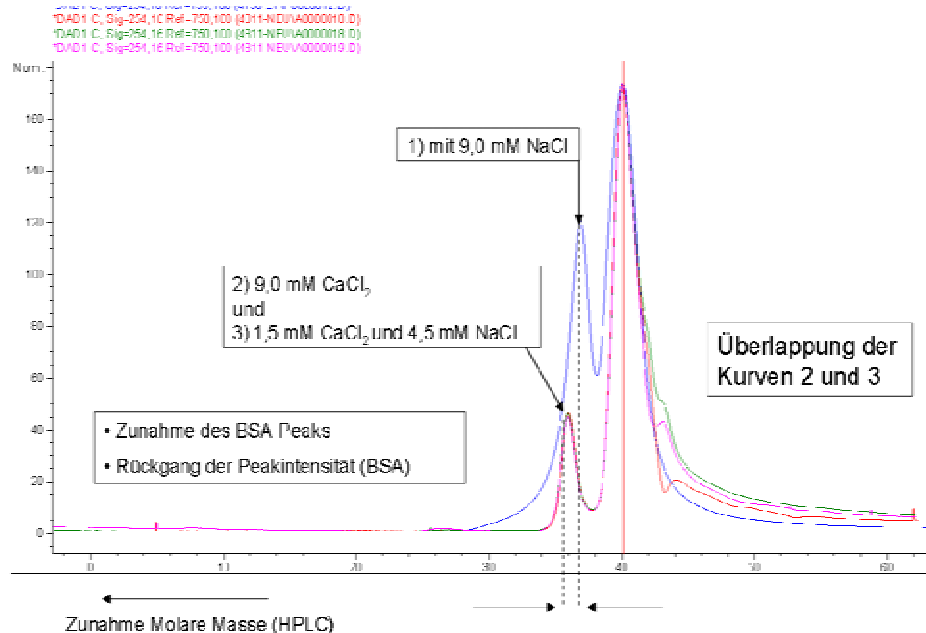


Abbildung 5-12: Molekulare Charakterisierung (HPLC) des Einflusses mono- und divalenter Kationen auf Assoziationen zwischen den Modellsubstanzen.

Der Einfluss einer Mischung aus mono- und divalenten Kationen im Vergleich zu der Mischung mit divalenten Kationen ist in Abbildung 5-13 dargestellt.

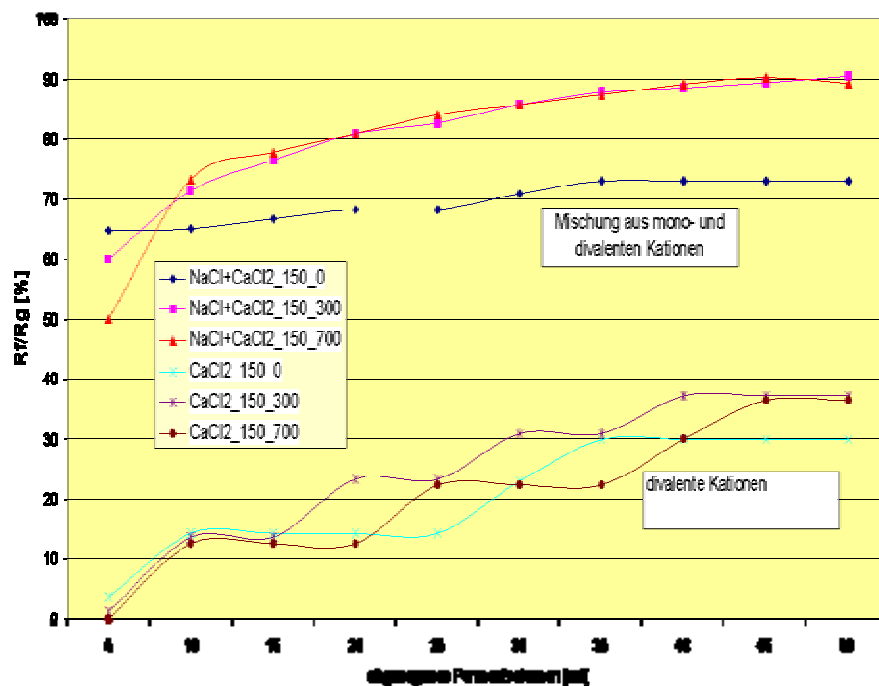


Abbildung 5-13: Vergleich der Entwicklung der bezogenen Foulingwiderstände beim Vergleich der Effekte divalenter Kationen zu einer Mischung mono- und divalenter Kationen

Aus der Abbildung kann eine Aufteilung in zwei Gruppen erkannt werden. Die Membranen werden durch die Mischung aus mono- und divalenten Kationen etwa doppelt so stark belastet im Vergleich zur Lösung mit divalenten Kationen (Darstellung der bezogenen Foulingwiderstände auf den Gesamtwiderstand).

5.1.7 Einfluss der Rührerdrehzahl

Der Einfluss der Rührerdrehzahl macht sich vor allem in Bezug auf den diffusiven Transport von der Grenzfläche an der Membran zurück in die Lösung bemerkbar und steuert somit der Konzentrationspolarisation entgegen. Die treibende Kraft der Konzentrationspolarisation ist der Fluss durch die Membran. Je höher der Fluss, desto höher wird der Effekt der Konzentrationspolarisation. Es wird erwartet, dass eine höhere Konzentrationspolarisation sich in einer Zunahme des Filtrationswiderstandes und einem niedrigeren Rückhalt bemerkbar macht, da sich vollständig oder teilweise zurückgehaltene Komponenten membrannah stark aufkonzentrieren. Während sich die Einflüsse der Rührerdrehzahlerhöhung bei den dichteren Membranen, insbesondere der 20 kDa Membran sehr stark bemerkbar machte, schienen diese bei der 150 kDa Membran einen wesentlich geringen Einfluss zu haben. Dies wird mit dem geringeren Rückhalt für Makromoleküle durch die offenporigere 150 kDa Membran begründet.

Dieser Einfluss konnte auch in den chromatographischen Untersuchungen festgestellt werden. In Abbildung 5-14 wird die Analyse der Filtration einer binären Modelllösung aus BSA und Huminsäure dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht einen vollständigen Rückhalt des BSA für eine 20 kDa Membran unabhängig von der Rührerdrehzahl. BSA ist demnach für diese Membran verstärkt für die Deckschichtbildung verantwortlich. Der Einfluss der Rührerdrehzahl zeigt sich beim Betrachten der Konzentrationen und Molekülgrößen der organischen Makromoleküle im Permeat. Mit steigender Rührerdrehzahl sinken die Peakintensitäten und damit die Konzentrationen der gelösten Substanzen im Permeat. Außerdem wird für höhere Drehzahlen ein verbesserter Rückhalt für größere Makromoleküle festgestellt. Ein 100 %iger Rückhalt wurde für eine Drehzahl von 0 U/min ab einer Molekülgröße von 85 kDa nachgewiesen, während für eine Drehzahl von 700 U/min bereits ab einer Molekülgröße von 35 kDa ein 100 %iger Rückhalt festgestellt wurde.

Für die 30 kDa Membran konnte keine Verschiebung des Rückhaltes in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl festgestellt werden. Aber die Verringerung der Konzentration im Permeat mit steigender Rührerdrehzahl wurde ebenfalls nachgewiesen. Die offenporigere 150 kDa Membran wies für Huminsäure keinen und für BSA einen geringeren Rückhalt als die engeren Membranen auf. Hier konnte ebenfalls keine Verschiebung der Trenngrenze durch Erhöhung der Scherkräfte festgestellt werden.

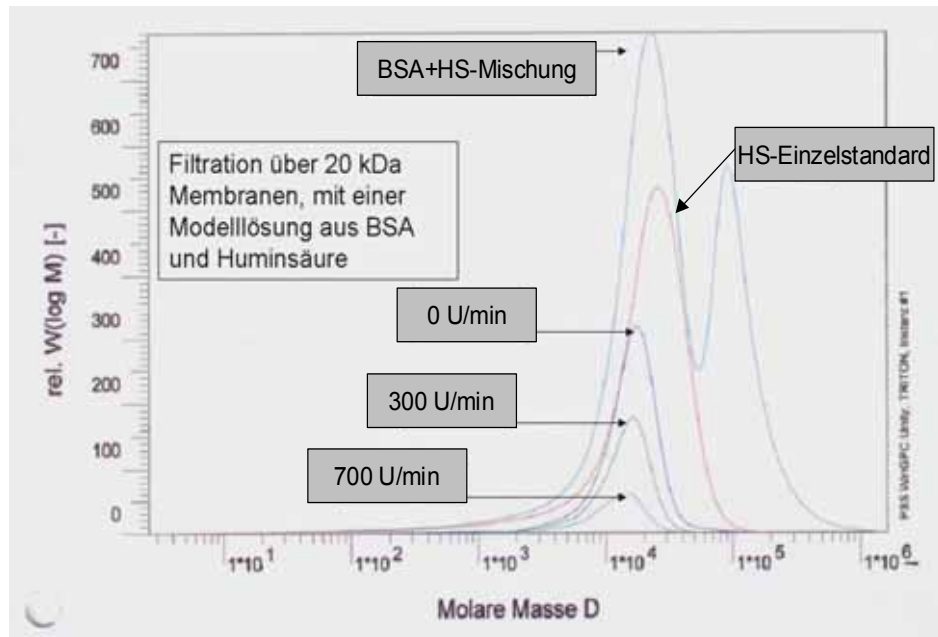


Abbildung 5-14 Molaren Massen der bei der Filtration von BSA und Huminsäure in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl

Ähnlich zur Filtration mit Huminsäure und BSA nahm auch bei der Filtration von BSA und Dextran der Deckschichtanteil durch höhere Scherkräfte infolge größerer Rührerdrehzahlen ab und der irreversible Teil nahm zu. Dies galt auch analog für die 30 und 150 kDa Membranen. Die Trenngrenzen änderten sich nicht und durch höhere Scherkräfte erhöhte sich lediglich der Rückhalt.

Bei der Filtration der Modelllösung mit divalenten Kationen wurde ebenfalls eine Reduzierung des Foulings bei Erhöhung der Scherkräfte erkannt. So reduzierte sich der Foulinganteil der 20 kDa Membran bei einer Erhöhung der Rührerdrehzahl von 300 auf 700 U/min um 62 %. Für die 150 kDa Membran wurden jedoch andere Verhältnisse festgestellt. Während der Anteil des Foulings bezogen auf den Gesamtwiderstand bei ausgeschaltetem Rührer (0 U/min) etwa 30 % betrug, erhöhte sich dieser steigender Rührerdrehzahl um 22 %. Ähnliche Ergebnisse konnten auch bei der Filtration mit der Mischung mono- und divalenter Kationen festgestellt werden. Für die drei untersuchten Membrantypen nahm der Deckschichtanteil des Gesamtwiderstands mit Erhöhung der Scherkräfte zu.

Zusammenfassung:

In den Versuchen mit den Einzelsubstanzen und den binären Lösungen konnte festgestellt werden, dass die Erhöhung der Rührerdrehzahl sowohl der Konzentrationspolarisation und der Deckschichtbildung entgegenwirkt, als auch den Rückhalt der einzelnen Substanzen erhöht. Bei mit mono- und divalenten Kationen gespickten Modelllösungen konnten diese Ergebnisse hingegen nicht bestätigt werden, hier nahm das Foulingpotential trotz der Erhöhung der Rührerdrehzahl, bei allen drei Membranen, unabhängig vom Material und von der Trenngrenze deutlich zu. Als Grund werden hier Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den organischen Modellsubstanzen vermutet. Die dadurch veränderten Stoffeigenschaften führten zu intensiveren Ausfällungen und damit zu einem deutlich veränderten Foulingverhalten der Modelllösungen.

5.2 Verifizierung der Modellversuche mit realem Belebtschlammüberstand

Der Überstand wurde durch eine 20-minütige Zentrifugation des Belebtschlammes des GKW Nordkanal und anschließender Faltenfiltration gewonnen. Die TOC- und CSB-Werte des Überstandes wurden bestimmt ($< 5 \text{ mg/L TOC}$ bzw. 17 mg/L CSB).

In vergleichbaren Analysen für die 3-Komponenten-Modelllösung wurden 122 mg/L TOC bzw. 466 mg/L CSB ermittelt, so dass die organische Belastung der Modelllösung erwartungsgemäß deutlich höher war als die von realem Belebtschlammüberstand. Der pH-Wert ist mit pH 7,8 etwas höher als in der Modelllösung (pH 6,9).

Die Konzentrationen der gelösten EPS- Fraktionen ergaben $3,3 \text{ mg/L Polysaccharide}$, $1,9 \text{ mg/L Proteine}$ und $5,8 \text{ mg/L Huminsäure}$. Aufgrund des erwartungsgemäß geringen Foulingpotentials des realen Belebtschlammüberstandes wurde das Filtrationsvolumen von 50 mL auf 200 mL erhöht. Um eine übermäßige Aufkonzentrierung zu verhindern wurde das gesammelte Permeat (nach Abzug von 50 mL) diskontinuierlich zurückgeführt.

Ein Vergleich der Filtrationswiderstände der Modelllösung mit denen bei der Filtration von Belebtschlammüberstand wurde durchgeführt um die Übertragbarkeit der Laborversuche zu überprüfen. Da die TOC-Konzentration der Modelllösung um ein Vielfaches über der des realen Belebtschlammüberstandes lag, wurde als Bezugspunkt ein vergleichbarer Wert des angelieferten TOC ($\text{TOC}_{\text{delivered}}$) definiert. Dieser $\text{TOC}_{\text{delivered}}$ berechnet sich aus dem Produkt des abgezogenen Permeatvolumens und der TOC-Konzentration im Feed.

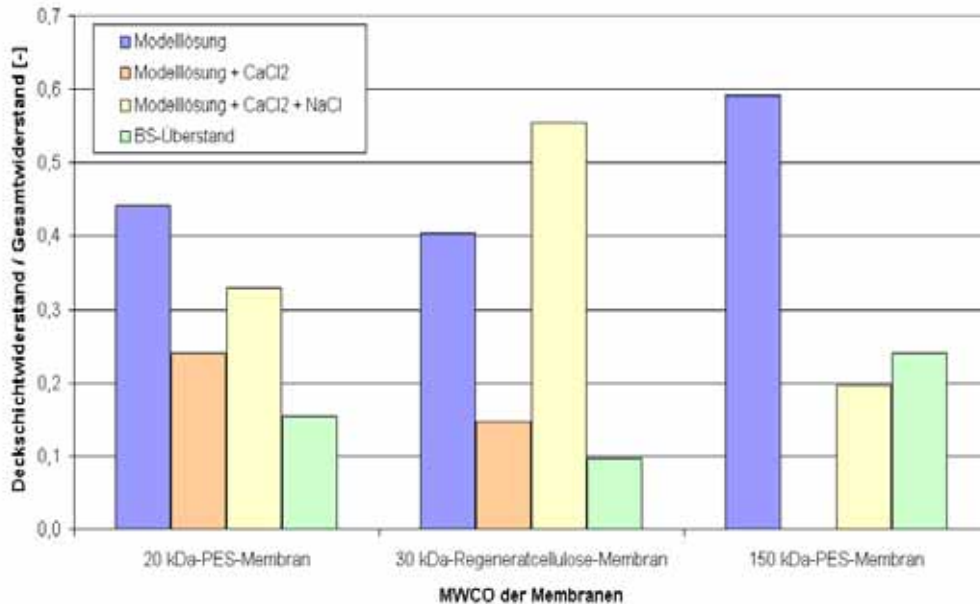


Abbildung 5-15: Vergleich der anteiligen Deckschichtwiderstände zwischen Modelllösung und Belebtschlammüberstand

In der Abbildung 5-15 wird deutlich, dass die 3-Komponenten-Modelllösung mit Zusatz von divalenten Kationen (CaCl_2) (orange) sich sehr gut mit dem Foulingpotential des Belebtschlammüberstandes (grün) widerspiegelt und repräsentativ als solchem verwendet werden kann. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass sich durch Zusatz von divalenten Kationen das Fouling unabhängig von der Trenngrenze und des Materials der Membranen

reduzieren lässt. Der Zusatz von mono- und divalenten Kationen verstärkte hingegen das Foulingpotential der Membranen.

Beim Vergleich der 20- und der 30 kDa Membran nimmt das Foulingpotential der Membran sowohl bei der Modelllösung, als auch bei dem BS-Überstand ab, während beim Vergleich der 20- und 150 kDa-Membran ein signifikanter Anstieg der Deckschichtbildung mit zunehmender Porengröße und damit verbundenen höherem Permeatfluss, sichtbar wird.

Der fehlende Datensatz der 150 kDa Membran bei der Modelllösung mit Zusatz von divalenten Kationen resultiert aus einer starken Deckschichtbildung, mit unterschiedlicher Struktur, die auf andere Einflüsse schließen lässt und somit nicht mehr vergleichbar war.

5.3 Beeinflussung der Trenngrenze der Membranen

Zur Bewertung der Einflüsse bekannter Foulingmechanismen (Deckschichtbildung, adsorptive Porenverengung) wurden die realen Rückhalte der Membranen bestimmt. Dabei wurden die Molmassenverteilung im Belebtschlammüberstand und im Permeat des GKW Nordkanal verglichen. Weiterhin wurde der Molecular-Weight-Cut-Off (MWCO) der Membranen zu verschiedenen Betriebspunkten bestimmt.

Die Ergebnisse zeigten keine eindeutigen Tendenzen. In keinem Falle konnte die Theorie einer Verringerung der Trenngrenze durch die betriebsbedingte Ausbildung einer Fouling-schicht auf den Membranen (sekundäre Membran) bestätigt werden. Alle Messungen zeigten einen Anstieg der Trenngrenze der Membranen mit fortschreitender Betriebsdauer. Dies wird mit den mechanischen und chemischen Belastungen während des Betriebes begründet, die zur Ausbildung makroskopischer Fehlstellen im Membranmaterial führen. Dies müsste durch weitere Forschung gezielt untersucht werden, da dies vor allem vor dem Hintergrund einer weitergehenden Hygienisierung des Ablaufes kommunaler Kläranlagen und aufgrund der Relevanz von Mikroschadstoffen von allgemeinem Interesse ist.

6 Beschaffenheit des Belebtschlammes im Hinblick auf die Filtrierbarkeit – GKW Nordkanal

In diesem Kapitel wurde das GKW Nordkanal als Fallstudie für kommunale Membranbelebungsanlagen untersucht. Dieses Monitoring umfasste monatliche Stichproben des Belebtschlammes und der Permeate. Ziele dieser Langzeituntersuchung war es die Übertragbarkeit der Erkenntnisse der Testzellenuntersuchungen auf den realen Anwendungsfall nachzuweisen.

6.1 Mikrobiologische Untersuchung des Belebtschlammes des GKW Nordkanal

Mit Hilfe der mikrobiologischen Untersuchungen sollte versucht werden, Tendenzen der Foulingcharakterisierung und Permeabilitätsentwicklung mit Schlammeigenschaften zu korrelieren und mikrobiologische Leitparameter aufzuzeigen, die den Zustand des Belebtschlammes hinsichtlich seiner Filtrierbarkeit charakterisieren.

6.1.1 Bestimmung des mikroskopischen Bildes

Im Rahmen der mikrobiologischen Untersuchungen des Belebtschlammes der GKW Nordkanal wurden verschiedenen Methoden angewandt. Die Bestimmung des mikroskopischen Bildes von Belebtschlamm aus Membranbelebungsanlagen spielt dabei eine herausragende Rolle, da in allen bisher vorliegenden Auswerteschemata normale Belebtschlammverfahrenstechniken als Bezugsverfahren dienen. Es sollte im Rahmen des Projektes versucht werden, neue Bewertungsverfahren zu erarbeiten.

Der Belebtschlamm des GKW Nordkanal wurde im monatlichen Abstand vom 11.5.2004 bis zum 22.11.2006 im biologischen Labor des ISA untersucht. In Abbildung 6-1 sind die Bewertungssummen der einzelnen Untersuchungen über den Gesamtzeitraum dargestellt. Die Y-Achse gibt dabei die Summe der Bewertungen über den Untersuchungszeitraum wieder. Es ist sehr deutlich zu sehen, dass die Mehrzahl der hier aufgelisteten festsitzenden Einzeller bei jeder Untersuchung nur in geringer Individuenzahl anzutreffen waren (Bewertung 1 = 1-5 Individuen). Die Mehrzahl der vorgefundenen Spezies spricht für eine hohe Prozessstabilität und eine sehr niedrige Schlammbelastung, was den über den Versuchszeitraum herrschenden Bedingungen entspricht.

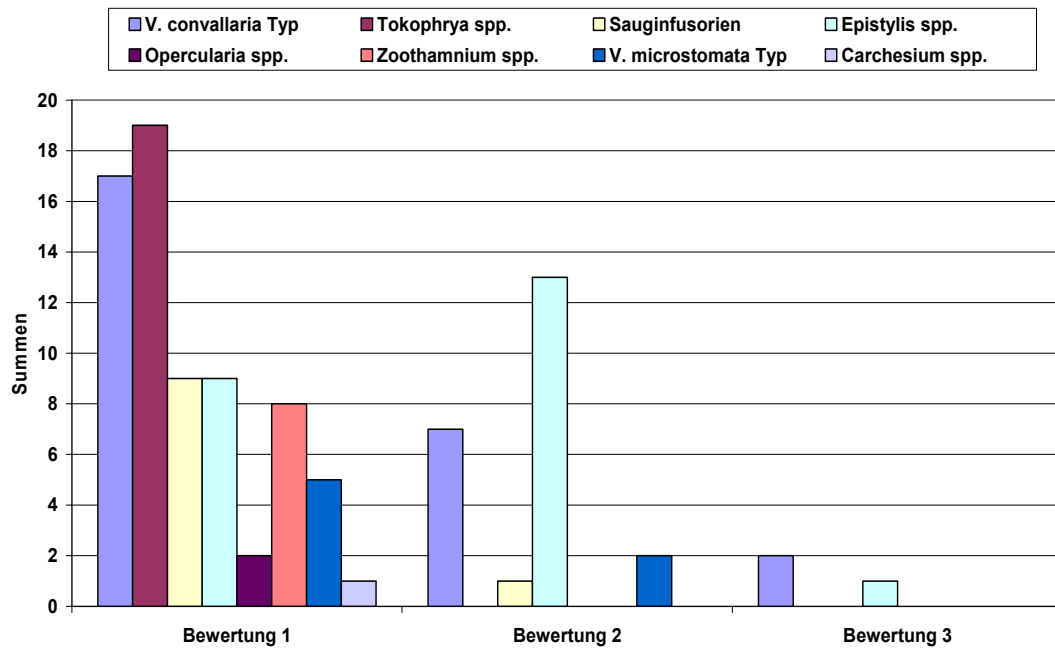


Abbildung 6-1: Häufigkeitsverteilung der festsitzenden Einzeller im Belebtschlamm des GWK Nordkanal über den Versuchszeitraum Mai 2004 bis November 2006

Betrachtet man die gleiche Gruppe von Mikroorganismen etwas differenzierter in den einzelnen Versuchszeiträumen, so ergeben sich die in den Abbildung 6-2 bis Abbildung 6-4 dargestellten Ergebnisse.

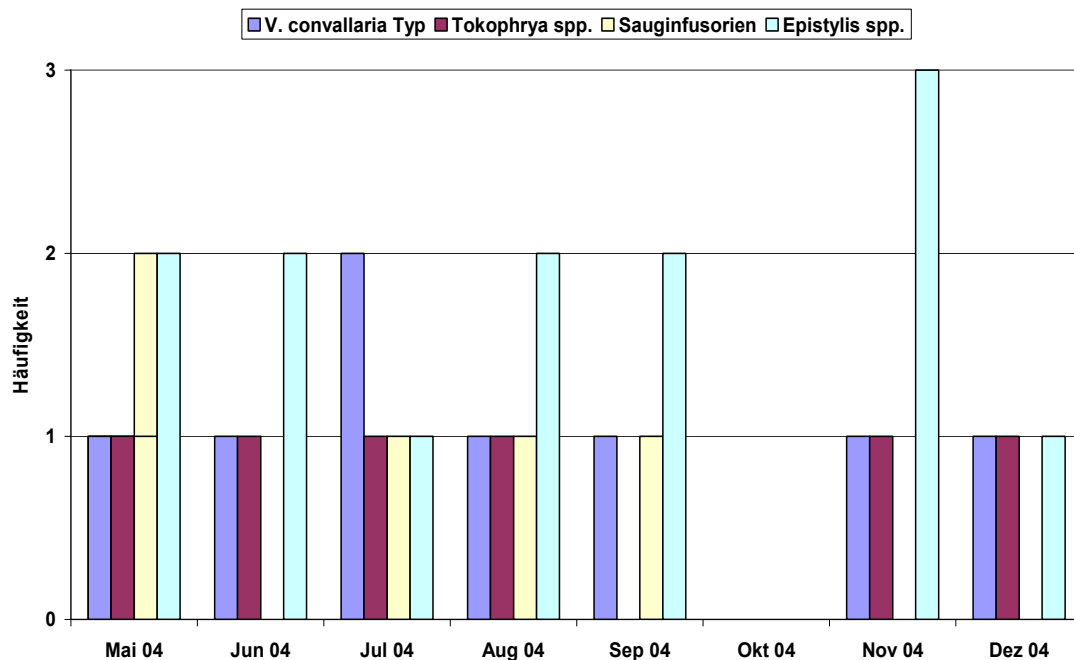


Abbildung 6-2: Häufigkeitsverteilung der festsitzenden Protozoen im Jahr 2004

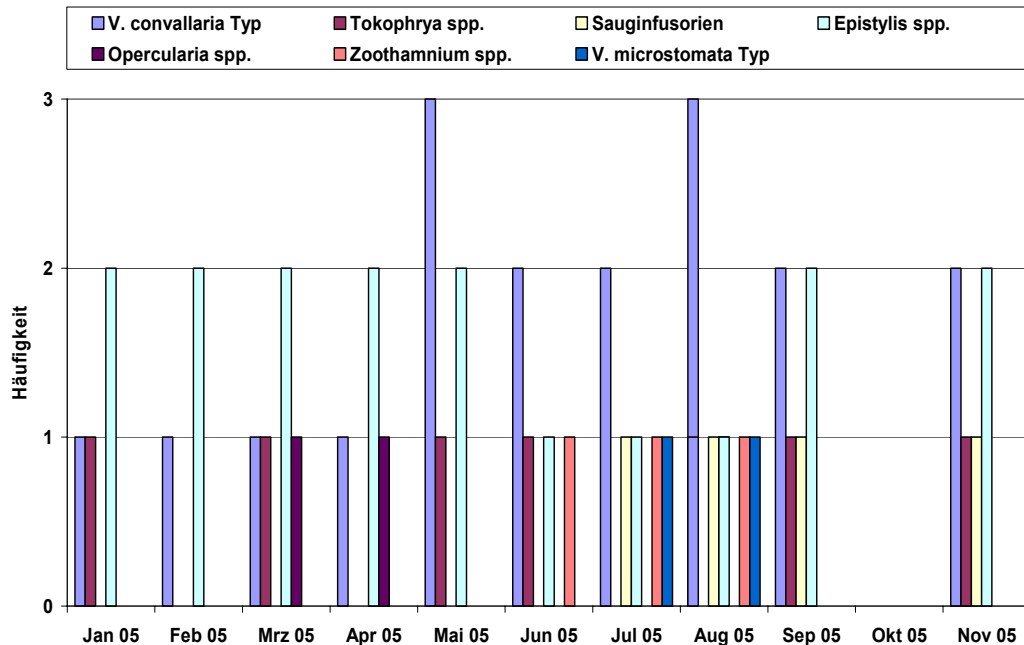


Abbildung 6-3: Häufigkeitsverteilung der festsitzenden Protozoen im Jahr 2005

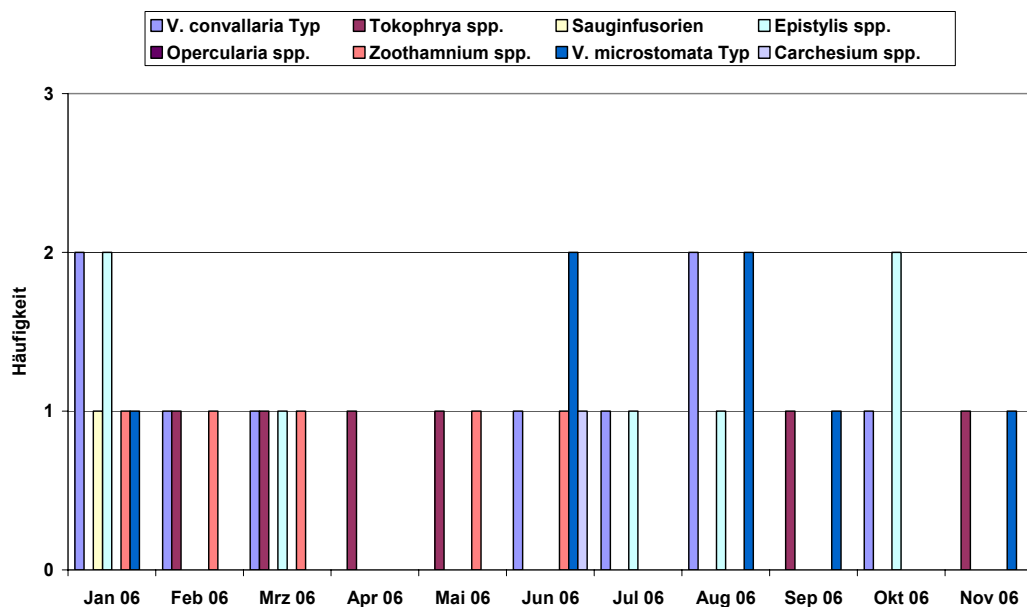


Abbildung 6-4: Häufigkeitsverteilung der festsitzenden Protozoen im Jahr 2006

Während 2004 zu Beginn des Betriebs des GKW Nordkanal als Membranbelebungsanlage nur vier Spezies zu beobachten waren (Abbildung 6-2), erhöht sich ihre Anzahl im Sommer des Jahres 2005 deutlich (Abbildung 6-1, Abbildung 6-3). Immer nachzuweisen ist *Epistylis spp.* Ein Indikator für deutlich unter 0,15 kg/kg TS*d liegende BSB₅-Schlammbelastungen, Toleranz gegenüber hohen und niedrigen O₂-Gehalten sowie typisches Protozoon in denitrifizierenden, stabil betriebenen Anlagen. *Epistylis spp.* wird aber auch beschrieben als Protozoon, das bei Massenentwicklung in Biofilmen Verstopfungen hervorrufen kann. Insbesondere die Angabe einer Toleranz gegenüber höheren BSB₅-Schlammbelastungen ist im Zu-

sammenhang mit dem Betrieb einer Membranbelebungsanlage, die mit einer mittleren CSB-Schlammbelastung von 0,11 kg CSB/kg TS*d betrieben wird, bemerkenswert.

Da das GKW Nordkanal in der Vergangenheit und zu Beginn des Betriebes als Membranbelebungsanlage in den Wintermonaten durch Blähschlamm Bakterien verursachte verfahrenstechnische Störungen aufwies, wurde den Fadenbakterien bei der Auswertung des mikroskopischen Bildes besondere Beachtung geschenkt. In Abbildung 6-5 bis Abbildung 6-7 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

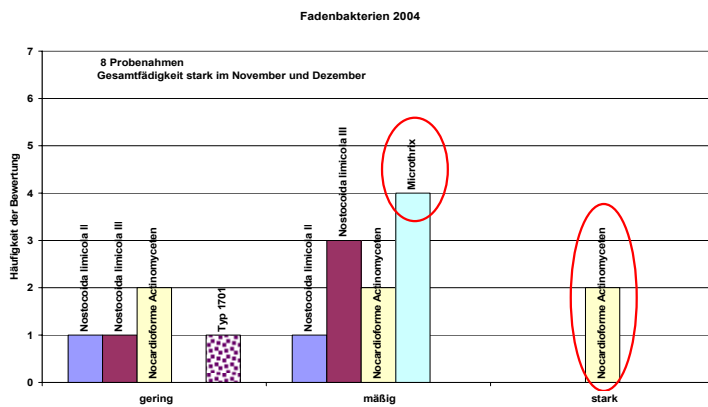


Abbildung 6-5: Häufigkeit der Fadenbakterien im Belebtschlamm des GKW Nordkanal im Jahr 2004

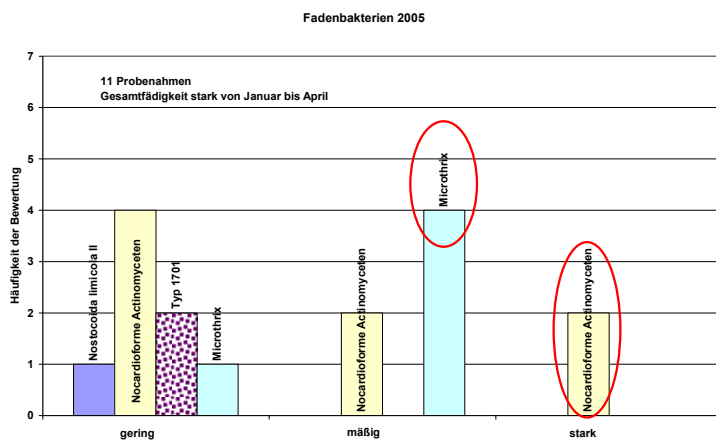


Abbildung 6-6: Häufigkeit der Fadenbakterien im Belebtschlamm des GKW Nordkanal im Jahr 2005

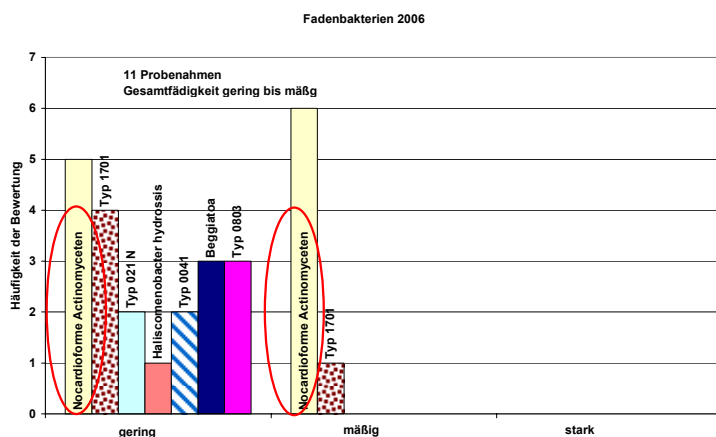


Abbildung 6-7: Häufigkeit der Fadenbakterien im Belebtschlamm des GKW Nordkanal im Jahr 2006

Über den Versuchszeitraum nimmt die Fädigkeit des Belebtschlammes in der Membranbelebungsanlage deutlich ab. Dies zeigt sich in der sinkenden Anzahl von Befunden mäßiger bis starker Fädigkeit. Es trifft insbesondere zu für die in dieser Kläranlage in der Vergangenheit typischen Fadenbildner *Microthrix parvicella* und *Nocardioforme Actinomyceten*, die in 2004 und 2005 mäßig bis stark in Erscheinung traten. Beide Spezies werden in Zusammenhang gesetzt mit dem Auftreten hydrophober Substrate im Zulauf von Kläranlagen wie Fette, Öle und/oder langkettige Fettsäuren Lemmer (2000). Auch die Struktur der Belebtschlammflocke verändert sich im Laufe des Untersuchungszeitraumes von „vernetzt“ nach „klein“ oder „groß“, was ein deutliches Zeichen für eine abnehmende Fädigkeit ist.

In der Membranbelebungsanlage ließ sich im Übergang 2004 nach 2005 die typische Zunahme des Fadenbildners *Microthrix parvicella* detektieren. Zu dieser Zeit herrschten in den Monaten November 2004 bis April 2005 Temperaturen unter 15 °C im Belebungsbecken, was das Auftreten von *Microthrix* in besonderem Maße begünstigt. Im Jahresübergang 2005/2006 war diese kalte Periode 2 Monate kürzer, aber *Microthrix* ließ sich während des gesamten Jahres 2006 nur im Monat August bei hohen Wassertemperaturen mit geringer Häufigkeit nachweisen.

Auffällig ist 2006 das geringe Auftreten von Fadenbildnern, die vorher nicht detektiert werden konnten. Auf welchen Einfluss in der Verfahrenstechnik oder der Zusammensetzung des zulaufenden Abwassers dieses zurückgeführt werden könnte, ist nicht bekannt.

Neben Protozoen und Bakterien treten in Belebtschlammanlagen in Abhängigkeit von der Schlammbelastung verschiedenen Mehrzeller auf. Sie sind immer Indikatoren für eine niedrige Schlammbelastung sowie ein hohes Schlammalter, da sie im Verhältnis zu Protozoen eine wesentlich verlängerte Generationszeit besitzen und sich nur bei hohem Schlammalter vermehren können. Anderenfalls würden sie zu frühzeitig mit dem Überschussschlamm dem System entzogen. In der Tabelle 6-1 sind die Häufigkeitsverteilungen der verschiedenen Mehrzeller im Versuchszeitraum aufgelistet.

Tabelle 6-1: Häufigkeitsverteilung der Mehrzeller im Belebtschlamm des GKW Nordkanal

Organismen	1-5 Organismen			5-10 Organismen		
	2004	2005	2006	2004	2005	2006
Rotaria spp.	8	8	9		2	
Cephalodella spp.	5			1		
Colurella spec.		1				
Weitere Rädertiere		3	7			
Aelosoma spp.	2	4	1		1	
Bärtierchen	2	3	3			
Nematoden		6	6			

Einige Vertreter der im Belebtschlamm nachgewiesenen Mehrzeller sind in Abbildung 6-8 bis Abbildung 6-11 dargestellt.

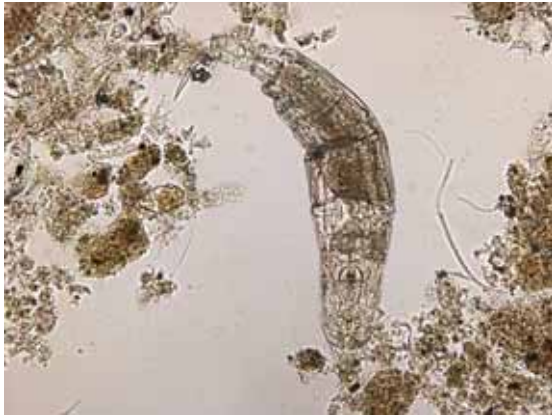


Abbildung 6-8: Rotaria spp.

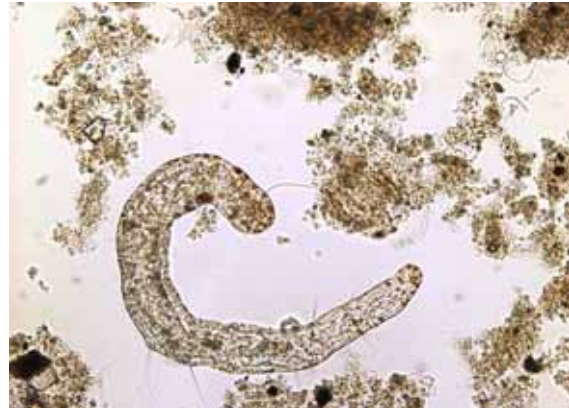


Abbildung 6-9: Aelosoma spp.

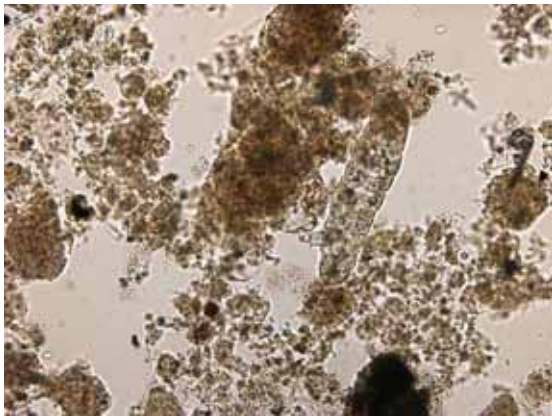


Abbildung 6-10: Bärtierchen



Abbildung 6-11: Nematode

6.1.2 Direkte mikroskopische Erfassung aktiver Mikroorganismen durch Vitalfärbungen

Gebräuchliche Methoden der Zellzahlbestimmung geben bei ökologischen Untersuchungen keine Auskunft darüber, ob die erfassten Mikroorganismen physiologisch aktiv sind. Die Zahl der stoffwechselaktiven Mikroorganismen in Boden, Wasser oder anderen Kompartimenten liegt erheblich höher als die Zahl der mit Standardmethoden der Lebendzellzahlbestimmung gefundenen Organismen. Dem gegenüber befindet sich oft eine Vielzahl der bei der Zellzahlbestimmung gezählten Zellen in einem Ruhezustand und sind stoffwechselphysiologisch inaktiv. Daher sind eine Reihe von Färbemethoden entwickelt worden, die es ermöglichen, lebende, stoffwechselaktive Mikroorganismen direkt mikroskopisch zu erfassen und sie von toten bzw. inaktiven Zellen zu unterscheiden (Vitalfärbungen). Da fluoreszierende Zellen erheblich besser zu erkennen und zu zählen sind als nichtfluoreszierende, verwendet man zum Nachweis fluoreszierende Farbstoffe. Im Rahmen der Untersuchungen des Belebtschlammes der Kläranlage Nordkanal wurden die Farbstoffe Acridin-Orange (AO), Fluoresceindiacetat (FDA) und Propidiumiodid (PI) eingesetzt.

Färbungen mit Acridin-Orange

Da Acridin-Orange bei Bindung an die Nukleinsäuren RNS und DNS in unterschiedlicher Weise fluoresziert, sollten bei Vorliegen eines hohen RNS/DNS-Verhältnisses und überwiegend orangefarbener Fluoreszenz Rückschlüsse auf die Aktivität eines Belebtschlammes möglich sein. Die Auswertung erfolgt softwaregestützt über mikroskopische Aufnahmen einer Videokamera. Exemplarisch ist in Abbildung 6-12 das Bild einer Acridin-Orange-Färbung dargestellt.

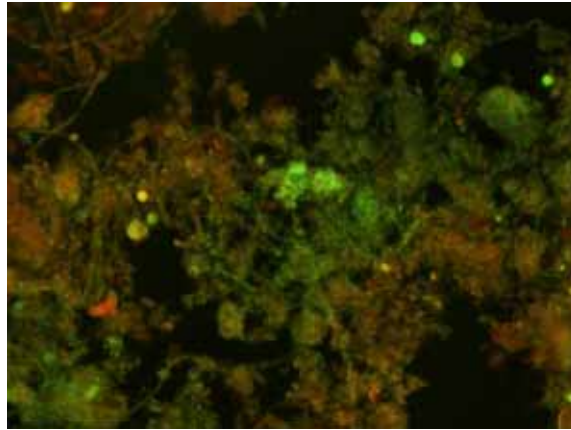


Abbildung 6-12: Acridin-Orange-Färbung des Belebtschlammes des GWK Nordkanal (grün: DNS, orange: RNS)

Eine grafische Auswertung der Acridin-Orange-Färbungen über den Untersuchungszeitraum ist in Abbildung 6-13 aufgetragen.

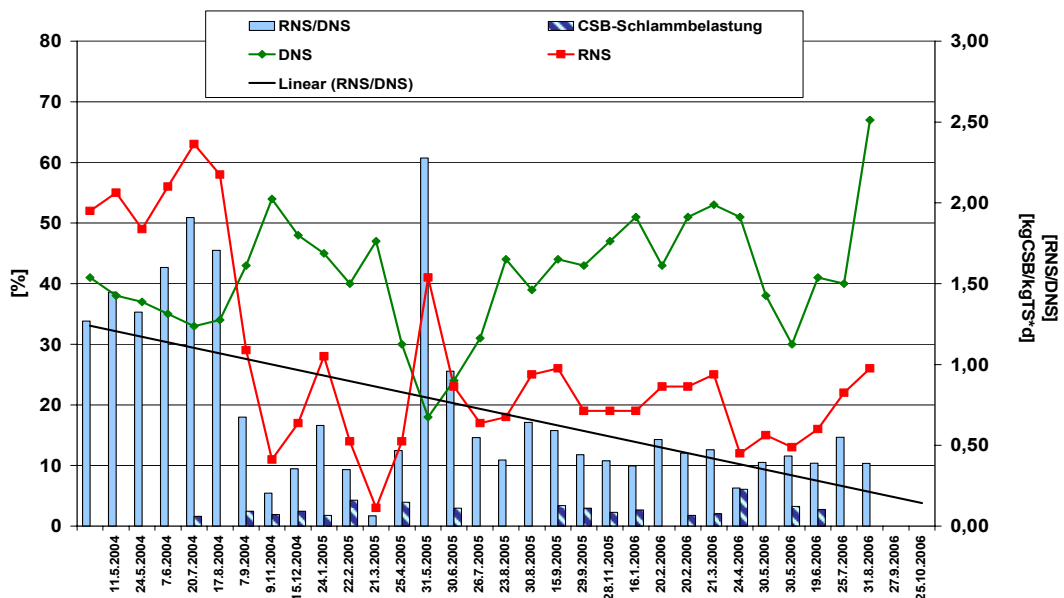


Abbildung 6-13: Darstellung der DNS- und RNS-Färbungen über den Versuchszeitraum

Wie aus der Abbildung 6-13 ersichtlich, sinkt bei Auswertung des RNS/DNS-Verhältnisses mit Andauer des Betriebszeitraumes die Aktivität des Belebtschlammes ab. Es lässt sich

keine Korrelation zu den insgesamt extrem niedrigen CSB-Schlammbelastungen oder anderen Parametern ableiten.

Färbung mit Fluoreszeindiactetat und Propidiumiodid

Fluoreszeindiactetat ist ein Derivat des Fluoreszeins und wird zum Nachweis lebender, stoffwechselaktiver Mikroorganismen eingesetzt. Das FDA diffundiert passiv durch die Cytoplasmamembranen in die Zellen und wird dort durch Enzyme zum fluoreszierenden Farbstoff hydrolysiert. Der umgewandelte Farbstoff wird in intakten Zellen zurückgehalten, so dass diese Zellen unter Fluoreszenzlicht gelbgrün fluoreszieren. Inaktive Zellen (ohne Enzymaktivität) zeigen daher keine Fluoreszenz. Propidiumiodid kann nur in Zellen mit geschädigter Plasmamembran eindringen und reagiert dort mit den Nucleinsäuren unter Ausbildung einer roten Fluoreszenz.

Das Ergebnis der Färbungen mit diesen beiden Farbstoffen ist in der Abbildung 6-14 dargestellt. Ähnlich wie bei der Färbung mit Acridinorange zeigt sich auch bei der Fluoreszeindiactetatfärbung eine Abnahme der Zahl intakter Zellen, während die Anzahl der Zellen mit geschädigter Plasmamembran über den Versuchszeitraum gleich bleibt. Es lässt sich kein Bezug zu dem gängigen Schlammparameter Glühverlust herstellen, der zur Angabe des organischen Anteils getrockneter Belebtschlämme herangezogen wird.

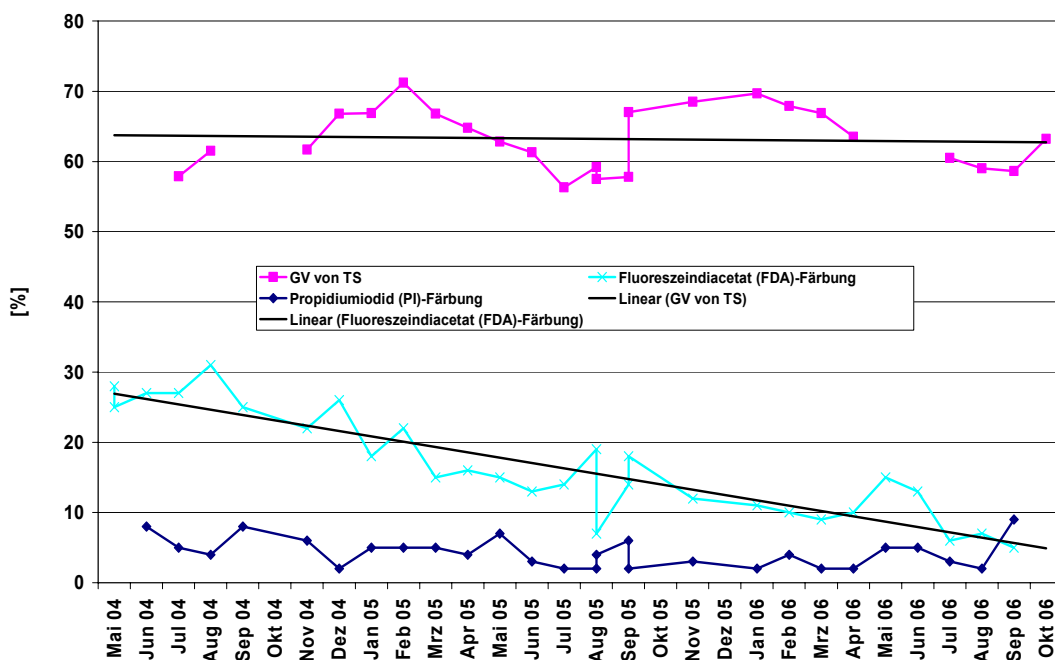


Abbildung 6-14: Darstellung der FDA und PI-Färbungen über den Versuchszeitraum in Bezug zum Glühverlust des untersuchten Belebtschlammes

6.1.3 Nachweis funktioneller Mikroorganismengemeinschaften

Die im Rahmen der Untersuchungen zum Nachweis von Ammonium und Nitrit oxidierenden Bakterien eingesetzten Gensonden machen sich die Tatsache zunutze, dass Bakterien un-

verwechselbare Zellmarker besitzen, die typisch für einzelne Bakterienarten und/oder funktionelle Gruppen sind. Der Nachweis der Ammonium- und Nitritoxidierer sollte einen Hinweis auf das Nitrifikationspotential der Anlage liefern. Nach Durchführung der Analyse leuchten Ammoniumoxidierer rot und Nitritoxidierer grün, so dass die Auswertung video- und computergestützt direkt unter dem Mikroskop erfolgen kann.

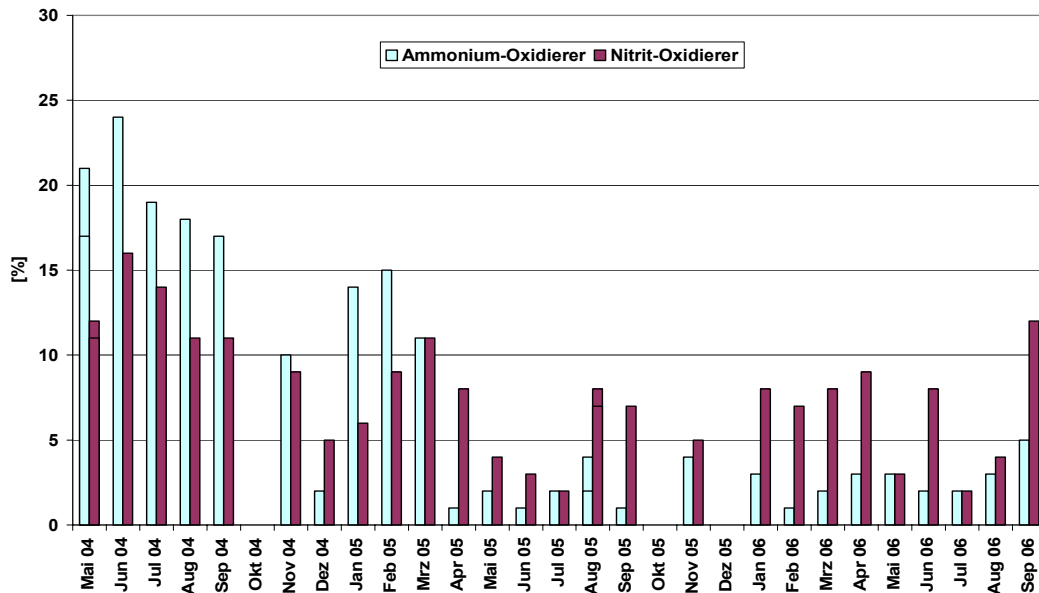


Abbildung 6-15: Prozentuale Anteile der Ammonium- und Nitritoxidierer im untersuchten Belebtschlamm

Die Ergebnisse geben den prozentualen Anteil der jeweiligen Nitrifikanten in der Belebtschlammprobe an (Abbildung 6-15). Die ersten Monate hoher Aktivität sowohl von Ammonium wie auch von Nitrit oxidieren Bakterien korrespondieren mit den Befunden der Färbungen mit Acridin-Orange, die in der gleichen Zeit einen hohen RNS-Anteil aufweisen (Abbildung 6-13), und Fluoreszeindiacetat mit vielen intakten Zellen (Abbildung 6-14). Im weiteren Verlauf der Untersuchungen sinkt die Aktivität der Ammoniumoxidierer beträchtlich und liegt ab April 2005 immer deutlich unter dem Anteil an Nitritoxidierern im Belebtschlamm.

6.1.4 Zusammenfassung der mikrobiologischen Untersuchungen des Belebtschlammes des GKW Nordkanal

Die mikroskopischen Untersuchungen der Fauna und Flora des Belebtschlammes weisen die Membranbelebungsanlage Nordkanal als Anlage mit extrem niedriger CSB-Schlammbelastung und hoher Betriebsstabilität aus. Dies reflektiert sich auch in der im Laufe des Untersuchungszeitraumes zu beobachtenden rückgängigen Fädigkeit. Zwar sind die Fadenbildner der für die alte Anlage typischen Gruppe der *Nocardioformen Actinomyceten* weiterhin nachzuweisen, doch hat die Häufigkeit ihres Auftretens mit der Bewertung „stark“ stetig abgenommen. Der Bezug des Auftretens dieser Fadenbildner zur Zusammensetzung des Abwassers lässt erwarten, dass ein vollständiger Rückgang dieser Fadenbakterien erst dann eintreten wird, wenn sich die Qualität des Abwassers grundlegend ändert.

Die Auswertung der Vitalfärbungen zeigt in den ersten Monaten des Betriebs der Membranbelebungsanlage bei allen Untersuchungen hohe Aktivität an. Man muss diese Zeit als Phase der Etablierung der Biozönose des Belebtschlammes bezeichnen, bis sich augenscheinlich bei bestehenden stabilen Betriebsverhältnissen und wenn keine gravierenden verfahrenstechnischen Änderungen vorgenommen werden ein Gleichgewichtszustand einstellt.

6.2 Charakterisierung des Belebtschlammes und Permeates des GWK Nordkanal

6.2.1 Tendenzen in der Entwicklung der EPS- und Metallkonzentrationen im Belebtschlamm des GWK Nordkanal

Die gebundenen EPS im Belebtschlamm der KA Nordkanal zeigen jahreszeitliche Schwankungen mit höheren EPS-Gehalten pro g Trockenmasse in der kalten Jahreszeit und geringeren Konzentrationen bei hohen Temperaturen (Abbildung 6-16). Dies kann durch die Stresssituation für Mikroorganismen im Winter bedingt sein, da solche Situationen zur erhöhten EPS-Bildung führen können.

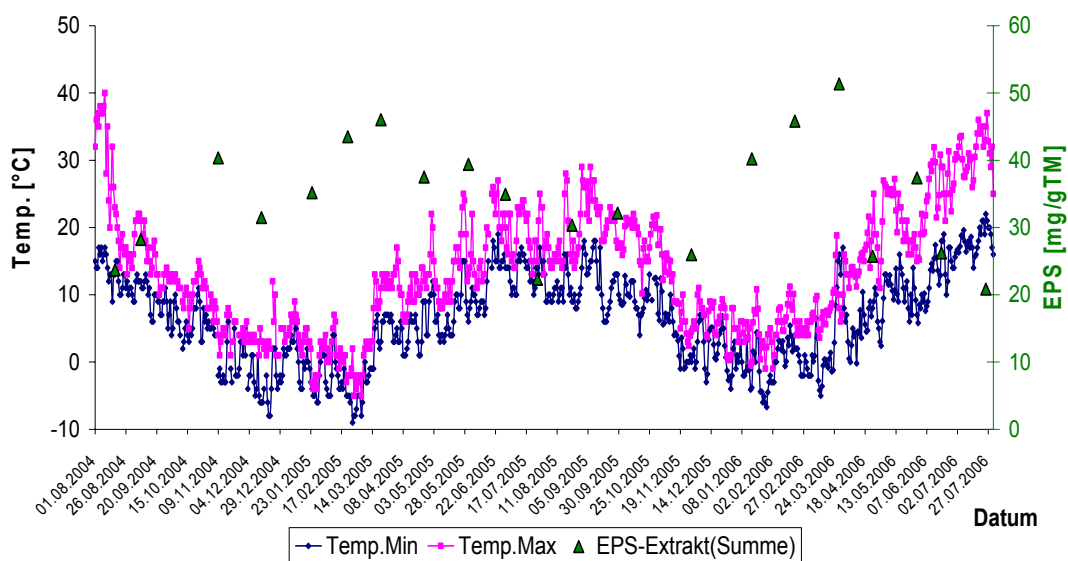


Abbildung 6-16: Summe der gebundenen EPS im Belebtschlamm der KA Nordkanal (Protein, Huminsäuren und Kohlenhydrate) im Vergleich mit der Lufttemperatur.

Den höchsten Anteil der gebundenen EPS bilden Huminsäuren mit einem Mittelwert (der gesamten Proben 2004-2006) von 17.3 ± 5.7 mg/g Trockenmasse, gefolgt von Proteinen mit 8.9 ± 3.2 mg/g TM und Kohlenhydraten mit 6.4 ± 1.7 mg/g TM. Für ca. die Hälfte der Proben wurden als weitere Bestandteile der EPS-Matrix der Gehalt an DNA und Uronsäuren mitbestimmt. DNA war mit einem Mittelwert von 0.7 ± 0.4 mg/g TM nur in unbedeutenden Mengen vorhanden. Uronsäuren sind eine spezielle Art von Polysacchariden, denen eine wichtige Rolle in der EPS-Matrix von Biofilmen zugesprochen wird (Jahn et al., 1998; Froelund et al., 1995; Rougeaux et al., 1996). Die Konzentration an Uronsäuren betrug 2.6 ± 1.1 mg/g TM.

Die beschriebene Verteilung der einzelnen EPS-Komponenten wird in (Abbildung 6-17) im Boxplot deutlich, in welchem außerdem die Medianwerte und die jeweiligen 25 % bzw. 75 % Quantile ersichtlich sind.

Der Metallgehalt im Belebtschlamm der KA Nordkanal variiert ebenfalls über die Beobachtungsdauer, wobei die Schwankungen hauptsächlich auf den Gehalt an Eisen zurückzuführen sind, während Calcium, Magnesium und Aluminium mit wenigen Ausnahmen kaum Veränderungen zeigen (Abbildung 6-18).

Fettsäuren können in Lipiden und als Bestandteil von Huminsäuren ebenfalls in EPS vorkommen. Für einige der Proben aus Nordkanal wurden Fettsäuren über GC-MS bestimmt. Deren Anteil beträgt im Extrakt (gebundene EPS) 0.5 – 9.7 %, im Überstand (gelöste EPS) 0.8 – 5.5 % und im Permeat 0.6 – 5.8 % der Gesamt-EPS. Es wurden gesättigte Fettsäuren mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C9 bis C22 (gerade und ungerade C-Zahl) erfasst sowie zusätzlich die ungesättigten C16- und C18-Fettsäuren mit einer Doppelbindung, da deren Auftreten in den Proben aus Nordkanal beobachtet wurde. Es stellte sich heraus, dass von allen getesteten Fettsäuren die C16- und C18-Verbindungen den größten Anteil darstellen. Diese sind für EPS bakteriellen Ursprungs nicht untypisch; so wurde beispielsweise bei *Thiobacillus ferrooxidans* Stearinsäure (C18:0) mit 55 Gew. % als größter Anteil der Lipidfraktion gefunden (Wingender et al. 1999) und bei *P. aeruginosa* Palmitinsäure (C16:0) mit 57% (Lengeler et al., 1999). Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass in Nordkanal der größte Teil detektierter Fettsäuren bakteriellen Ursprungs ist, dass aber zusätzlich weitere Fettsäuren als Bestandteil von Huminsäuren eine Rolle spielen können. Ob dieser relativ geringe Anteil von Fettsäuren an den EPS eine spezielle Bedeutung für das Membranfouling hat, konnte innerhalb des gegebenen Untersuchungszeitraums für Nordkanal nicht festgestellt werden. Es wurde nur eine EPS-Probe von Membranen auf Lipide untersucht: der Anteil an Fettsäuren betrug 7 % an den Gesamt-EPS.

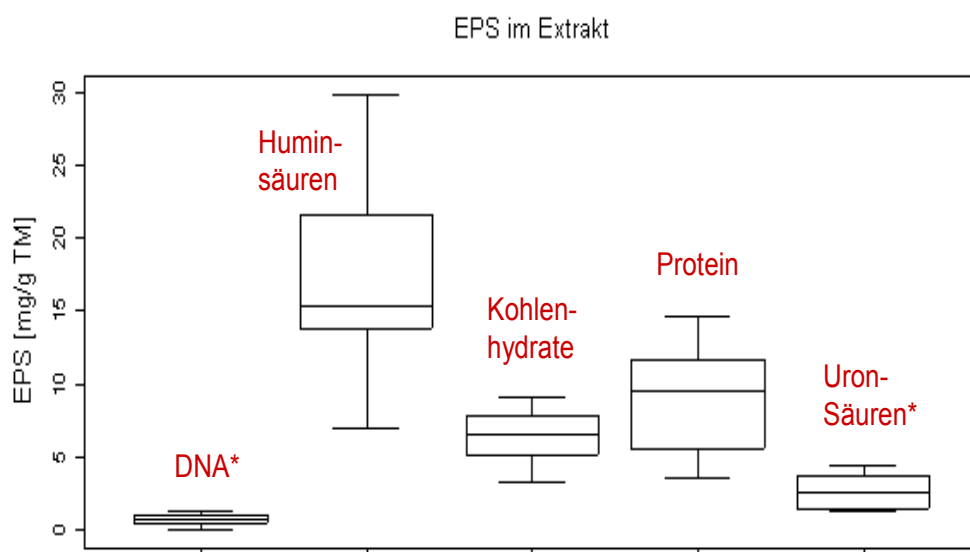


Abbildung 6-17: Boxplot der einzelnen EPS-Bestandteile im Extrakt des Belebtschlammes des GKW Nordkanal. (* Uronsäuren und DNA wurden nur bei einem Teil der Proben bestimmt).

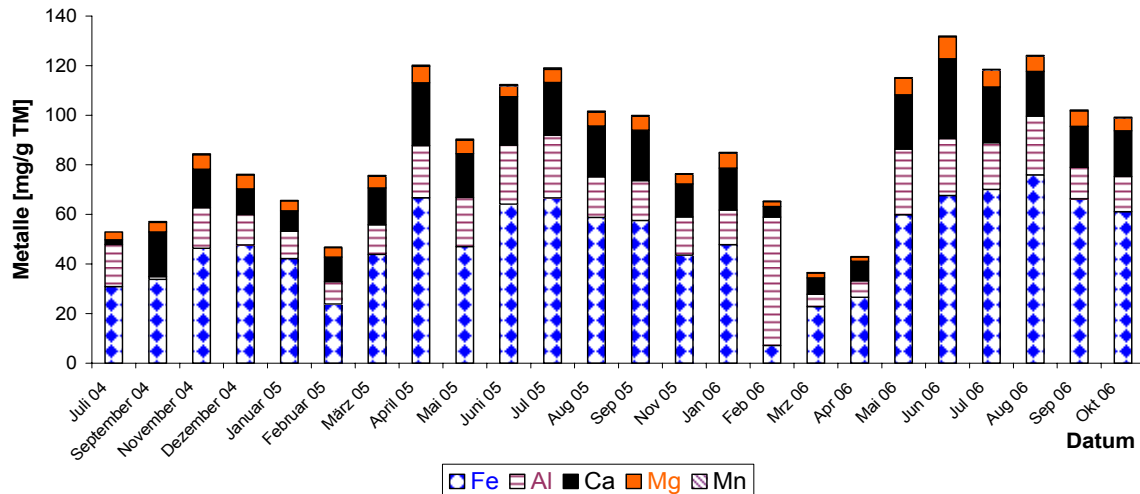


Abbildung 6-18: Metalle im Belebtschlamm der KA Nordkanal. Die Bestimmung erfolgte nach Säureaufschluss des getrockneten Schlamm-Pellets.

Es muss berücksichtigt werden, dass in Abbildung 6-18 die Metalle erfasst sind, die im gesamten Schlamm vorkommen, also sowohl gebunden an der Flocke als auch gelöst in der flüssigen Phase oder auch intrazellulär in Zellen. Wird der Vergleich mit den im Belebtschlammüberstand (Abbildung 6-22) und Membran-Permeat (Abbildung 6-23) vorhandenen Metallen gezogen, so ergibt sich, dass Ca und Mg vollständig gelöst vorliegen und auch die Membran passieren, während Fe und Al nur gebunden an den Flocken vorliegen. Für alle entnommenen Proben wurden im Labor die Trockenmasse und Glühverlust bestimmt.

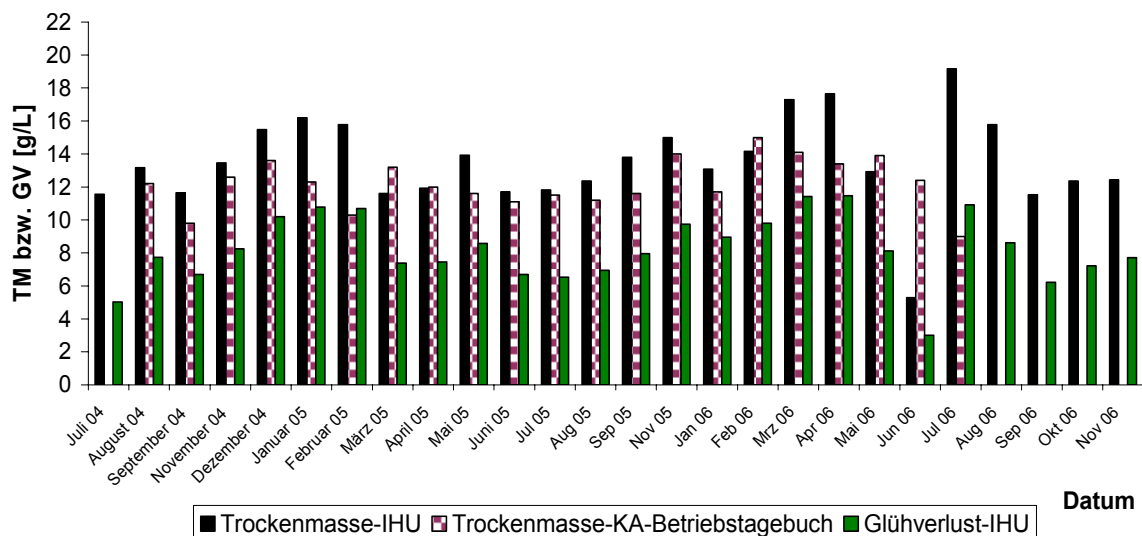


Abbildung 6-19: Trockenmasse und Glühverlust des Belebtschlammes des GKW Nordkanal, Ergebnisse der am IHU gemessenen Proben.

Die Ergebnisse vom IHU sind in Abbildung 6-19 im Vergleich zu den TM-Werten der Sondenmessung in Nordkanal (Daten Betriebstagebuch) dargestellt. Die große Diskrepanz der TM im Juni 2006 erklärt sich durch die Probenahme bei Stillstand der Straße, was zur Sedimentation der Schlammflocken führte.

Gelöste EPS im Überstand des Belebtschlammes der KA Nordkanal bestehen zum größten Teil aus Huminsäuren (24.8 ± 10.9 mg/L). Einen geringeren Anteil tragen Proteine (2.4 ± 4.1 mg/L) und Kohlenhydrate (3.6 ± 2.9 mg/L) dazu bei. Auffällig ist, dass ab April 2006 die Proteinkonzentration immer unterhalb der Nachweisgrenze von 0.1 mg/L lag. Es wurde im Überstand keine jahreszeitlich bedingte Schwankung der EPS-Konzentration beobachtet (Abbildung 6-20).

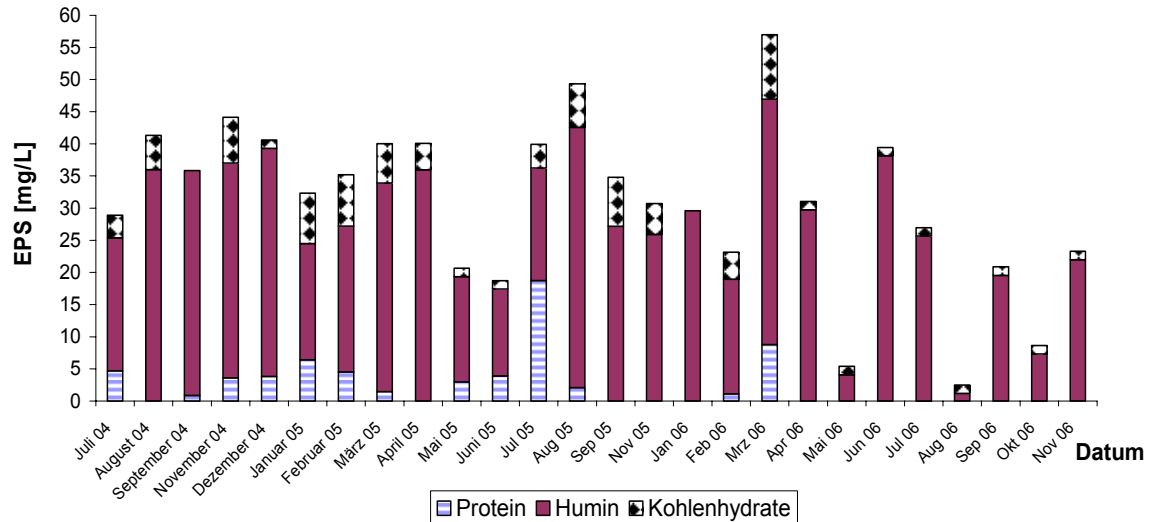


Abbildung 6-20: Gelöste EPS im Belebtschlammüberstand der KA Nordkanal im Beprobungszeitraum 2004-2006. Die auffällig hohe Proteinkonzentration im Juli 2005 wurde zur Kontrolle nochmals gemessen und bestätigt.

Die gelösten Huminsäuren passieren die Membran und sind in vergleichbaren Konzentrationen (16.2 ± 8.8 mg/L) im Permeat wieder zu finden. Dagegen wurden Proteine mit einer Ausnahme (Dez. 2004) nie und Kohlenhydrate selten im Permeat detektiert (Abbildung 6-21).

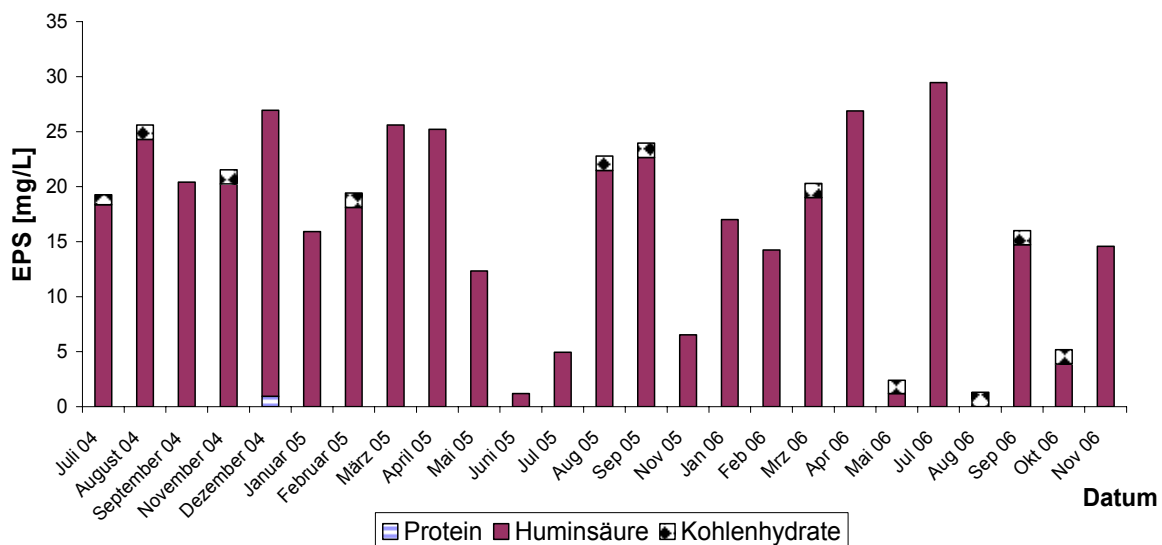


Abbildung 6-21: Gelöste EPS im Permeat der Membranen Nordkanal im Beprobungszeitraum 2004-2006.

Die gelöst vorliegenden Metalle Calcium und Magnesium kommen sowohl im Überstand als auch im Permeat in vergleichbaren Konzentrationen vor, was einen weitgehend ungehinderten Transport dieser Metalle durch die Membranen impliziert (Abbildung 6-22 und Abbildung 6-23). Diese Ergebnisse können für die KA Nordkanal nicht die in der Literatur gängige Meinung bestätigen, dass bivalente Kationen im Belebtschlammüberstand, insbesondere Ca^{2+} eine entscheidende Rolle beim Fouling spielen.

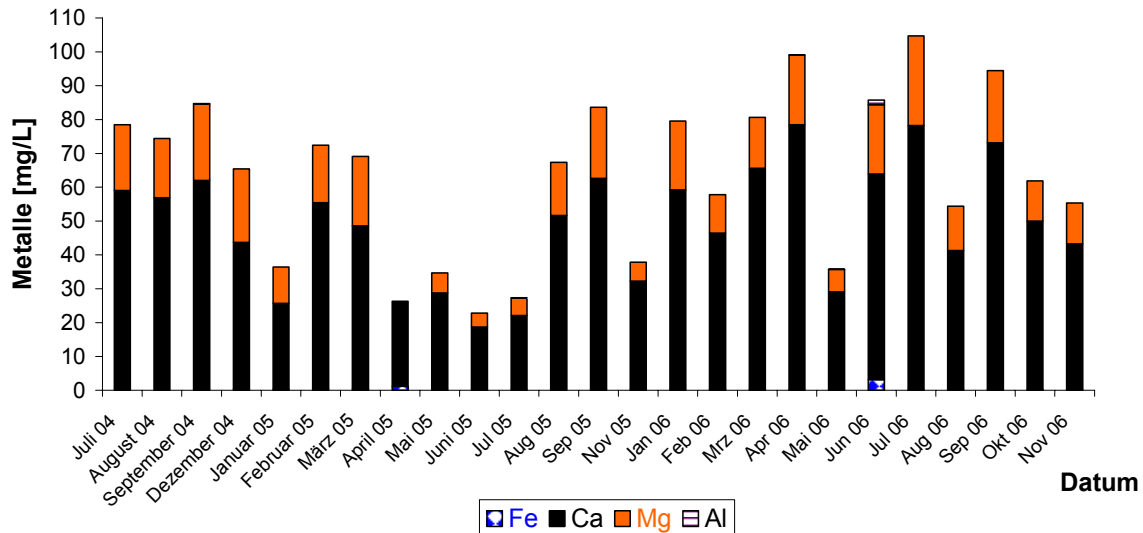


Abbildung 6-22: Gelöste Metalle im Belebtschlammüberstand der KA Nordkanal im Beprobungszeitraum 2004-2006.

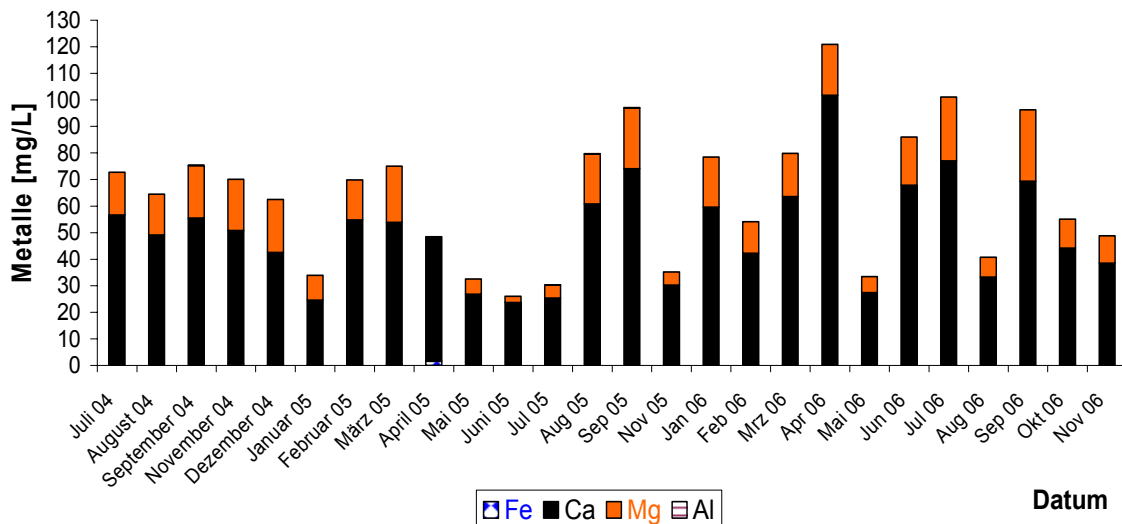


Abbildung 6-23: Gelöste Metalle im Permeat der Membranen Nordkanal im Beprobungszeitraum 2004-2006.

Die Anwendung der FT-IR zum qualitativen Nachweis verschiedener EPS in den Proben wurde getestet. Es wurde das Vorkommen der bereits über photometrische Methoden nachgewiesenen Substanzklassen bestätigt (Amidbanden für Proteine, Polysaccharidbanden für

Kohlenhydrate, Fettsäuren als Bestandteil von Lipiden sowie in Huminsäuren), Abbildung 6-24. Die Intensitäten der FT-IR Banden nahmen in folgender Reihenfolge ab: Extrakt (gebundene EPS des Belebtschlammes) > Überstand (gelöste EPS) > Permeat > Membranextrakt (gebundene EPS der gefaulten Membranen). Die hier dargestellten Proben enthielten Proteinase-Inhibitor, um den Abbau von Proteinen zu verhindern.

Wurde dieser Inhibitor nicht zugegeben, so waren für alle Proben außer für den Extrakt sehr viel weniger spezifische Banden zu sehen, was auf den schnellen Abbau von gelösten Substanzen hindeutet. Da sich der über 2,5 Jahre beprobte Schlamm des GKW Nordkanal hauptsächlich hinsichtlich der Konzentrationen an EPS je nach Jahreszeit unterschied, die FT-IR jedoch vor allem qualitative Aussagen liefert, wurde diese Methode zugunsten der anderen Analyseverfahren nicht weiter intensiv durchgeführt.

Die Messung von insgesamt 14 Einzelproben (jeweils Extrakt, Überstand und Permeat) der KA Nordkanal zeigte eine geringe Heterogenität der FT-IR Spektren, da in allen Proben die gleichen Substanzklassen zu finden waren. Die Unterschiede im EPS-Gehalt wurden viel deutlicher aufgelöst anhand der anderen quantitativen Methoden. Dies gilt ebenso für die Bestimmung der Foulants auf den Membranen, deren umfassende Analyse mit anderen Methoden als FT-IR gelang (siehe Kapitel 4).

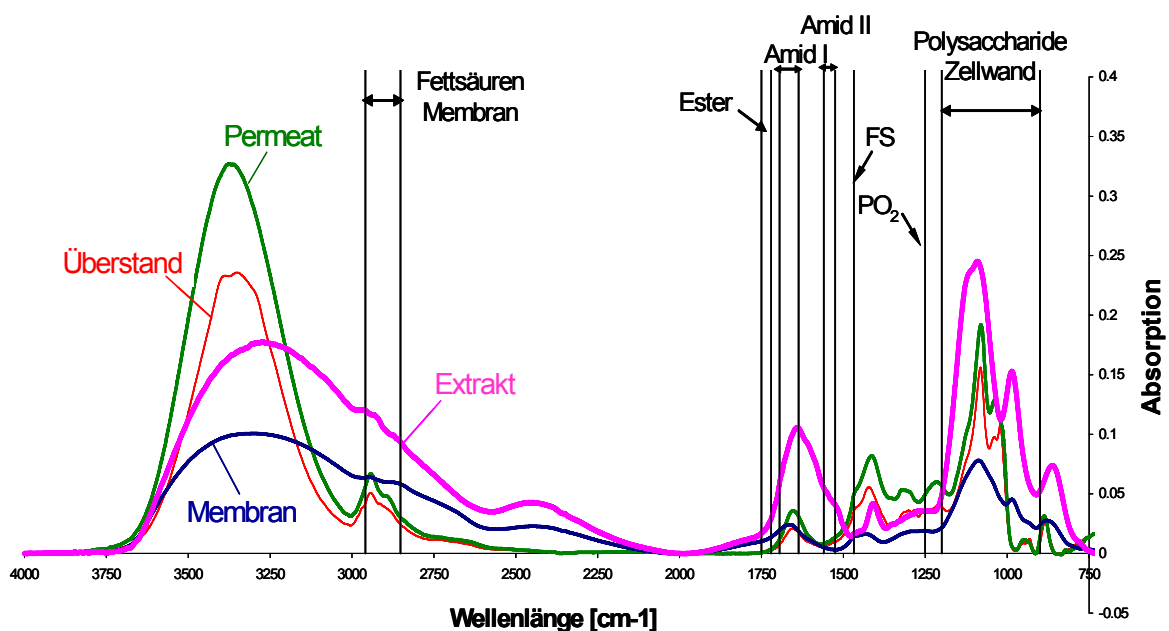


Abbildung 6-24: FT-IR Spektren von Proben der KA Nordkanal im Vergleich: EPS aus Permeat, Belebtschlammüberstand und Extrakt (gebundene EPS des Belebtschlammes) sowie ein Membranextrakt. Die charakteristischen Bereiche für typische Substanzklassen sind eingezeichnet.

6.2.2 Tendenzen in der Entwicklung charakteristischer Schlammparameter des GKW Nordkanal

Der Schlammindex ISV [mL/g] wird für konventionelle Belebungsanlagen als Parameter zur Beurteilung des Absetzverhaltens des Schlammes eingesetzt. Im Arbeitsblatt 131 der ATV-DVWK zur Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen (DWA, 2000) werden Richtwerte

für den Schlammindex vorgegeben, die eine Beurteilung des Absetzverhaltens des Schlammes ermöglichen. In Tabelle 6-2 sind die Richtwerte für den Schlammindex nach DWA wiedergegeben.

Tabelle 6-2: Richtwerte für den Schlammindex nach DWA, 2000

Reinigungsziel	ISV (ml/g)	
	Gewerblicher Einfluss	
	günstig	ungünstig
Ohne Nitrifikation	100 - 150	120 – 180
Nitrifikation + Denitrifikation	100 - 150	120 – 180
Schlammstabilisierung	75 - 120	100 - 150

Auch wenn für Membranbelebungsanlagen die Absetzbarkeit des Schlammes auf den ersten Blick keine wichtige Schlammeneigenschaft darstellt, ist die Ermittlung des ISV für belebte Schlämme aus Membranbelebungsanlagen für die Charakterisierung solcher Schlämme interessant, da es ein sehr einfaches Untersuchungsverfahren darstellt. Daneben können so auch Vergleiche zu Schlämmen aus konventionellen Belebungsanlagen gezogen werden.

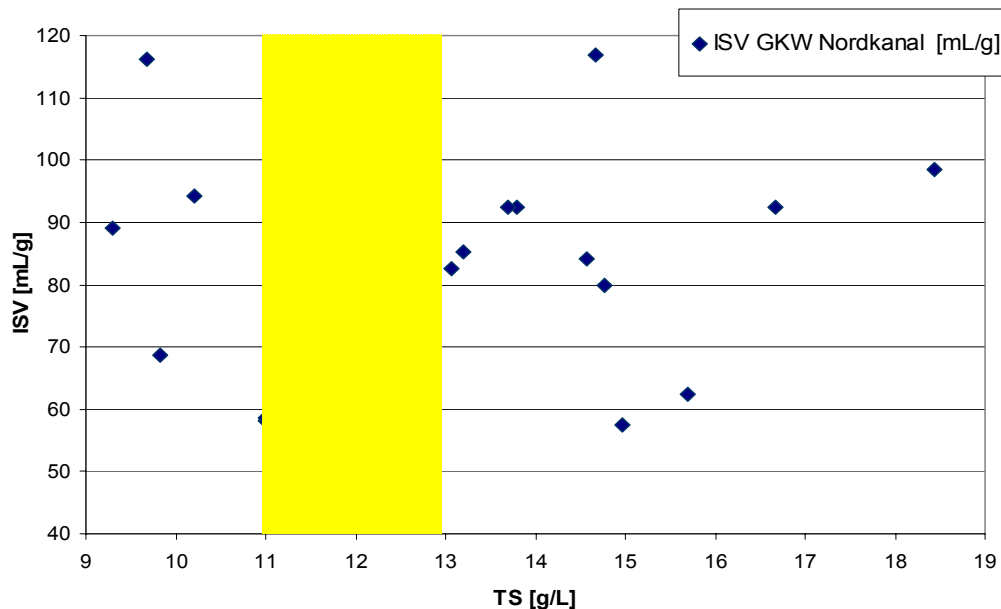


Abbildung 6-25: Absetzverhalten des belebten Schlammes des GKW Nordkanal anhand des Schlammindex (ISV) [mL/g]

In Abbildung 6-25 sind Ergebnisse zum Schlammindex des GKW Nordkanal graphisch dargestellt. Für das konventionelle Belebungsverfahren mit Trockensubstanzgehalten von 2,5 bis 5 g/L liegt der ISV unter normalen Bedingungen zwischen 80 und 120 mL/g. Ein ISV über 120 mL/g deutet auf einen Schlamm mit schlechten Absetzeigenschaften hin.

Bei Betrachtung der Versuchsergebnisse wird deutlich, dass der ISV der belebten Schlämme des GKW Nordkanal in fast allen Fällen deutlich unter 120 mL/g liegt und damit eine gute Absetzbarkeit zeigt. Der ISV bewegt sich dabei unabhängig vom Trockensubstanzgehalt in dem Bereich von rund 60 – 110 mL/g, wobei die meisten Messwerte um 90 mL/g zu finden sind. Das gilt daher auch für den Bereich des Trockensubstanzgehaltes von 11 – 13 g/L, der einen typischen Betriebszustand in Membranbelebungsanlagen wiedergibt und daher in Abbildung 6-25 gelb markiert wurde. Der maximale ISV von 117 mg/L wurde bei einem recht hohen Trockensubstanzgehalt von 14,7 g/L, der kleinste ISV bei einem TS-Gehalt von 12,9 g/L gemessen.

In Abbildung 6-26 sind die Ergebnisse der Untersuchung der Capillary Suction Time (CST, kapillare Fließzeit) für den belebten Schlamm des GKW Nordkanal dargestellt. Dieses Verfahren wird zur Beurteilung der Entwässerbarkeit von Klärschlämmen eingesetzt und wurde im vorliegenden Projekt zur Charakterisierung von Schlämmen aus Membranbelebungsanlagen verwendet.

Nach einem Arbeitsbericht des ATV/BDE/VKS-Fachausschusses (ATV, 1992) existiert eine Tabelle, mit der die Entwässerbarkeit von Schlämmen bewertet werden kann (Tabelle 6-3).

Tabelle 6-3: Stufen der Entwässerbarkeit für den CST-Wert (ATV, 1992)

(für TR von rund 2 – 6%)	CST [s]
gut entwässerbar	< 80
mittelmäßig entwässerbar	80 – 400
schlecht entwässerbar	> 400

Nach ATV (1992) werden nur Schlämme bewertet, die einen Trockenrückstand von rund 2 – 6% aufweisen, da es sich um die Beurteilung von Klärschlämmen handelt. Die Schlämme der Membranbelebungsanlagen und damit auch des GKW Nordkanal weisen geringere TR-Gehalte von rund 1,2% auf und liegen damit unterhalb der unteren Grenze der festgelegte Stufen der Entwässerbarkeit. Alle bekannten Klassierungen für den CST beziehen sich auf Schlämme mit höheren Trockensubstanzgehalten, wobei als Obergrenze des Verfahrens ein TR-Gehalt von 10%, als Untergrenze 1% vorgegeben wird. Die Schlämme aus Membranbelebungsanlagen liegen innerhalb dieser Grenzen, so dass das Verfahren auf die Schlämme anwendbar ist. Da eine Klassierung für diesen Bereich der belebten Schlämme aus Membranbelebungsanlagen derzeit nicht vorliegt, soll hier versucht werden, Erkenntnisse bezüglich der Entwässerbarkeit von Schlämmen aus Membranbelebungsanlagen zu gewinnen.

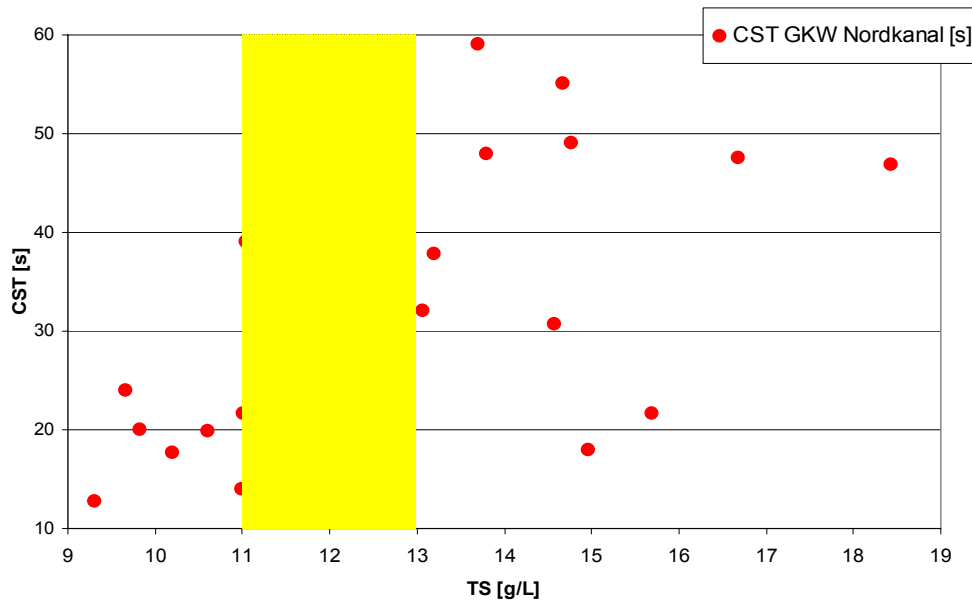


Abbildung 6-26: Entwässerbarkeit des belebten Schlammes des GKW Nordkanal anhand der Capillary Suction Time (CST) [s]

Die untersuchten Belebtschlämme des GKW Nordkanal weisen alle CST-Werte unterhalb von 60 s auf, wobei der für MBR interessante Bereich für einen Trockensubstanzgehalt von 11 bis 13 g/L eindeutig CST-Werte unterhalb von 40 s aufweist. Für Klärschlämme mit einem TR-Gehalt von mindestens 2% wird ein Schlamm mit einem CST-Wert < 80 s als gut entwässerbar bezeichnet.

Für die Untersuchung der Viskosität wurden Messungen mit einem Rotationsviskosimeter nach dem Searle-Prinzip durchgeführt (RC 20, Firma rheotec). Rotationsversuche können mit diesem Gerät durch die Vorgabe der Schergeschwindigkeit (CSR) oder alternativ durch Schubspannungsvorgabe (CSS) vorgenommen werden. In den hier durchgeführten Versuchen wurde mit Vorgabe der Schubspannung gearbeitet. Bei einem Gerät, welches nach dem Searle-Prinzip arbeitet, dreht sich der Innenzylinder, der Außenzylinder bleibt unbewegt. Bei dem hier verwendeten Messgerät wird die Probe in einen Doppelspalt zwischen zwei coaxialen Zylindern gefüllt. Der Doppelspalt entsteht durch einen über den inneren Zylinder gestülpten Hohlzylinder. Durch Rotation des Hohlzylinders wird die Probe in dem Doppelspalt auf Scherung beansprucht.

Die Schergeschwindigkeit im Rotationsviskosimeter wurde bei den hier ausgewerteten Versuchen von 0 bis auf einen Schergradienten von 1000 s^{-1} gesteigert. Dabei wurde die Anfangsviskosität zu Beginn zunächst bei rund 35 s^{-1} ermittelt. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit Literaturwerten zu erhalten, wurde die Anfangsviskosität im weiteren Projektverlauf bei 42 s^{-1} bestimmt.

Die hier untersuchten Schlämme wiesen Trockensubstanzgehalte von ca. 9 bis ca. 18 g/L auf, wobei die meisten Untersuchungen für einen Bereich von 11 – 13 g/L stattgefunden haben. In Abbildung 6-27 ist der Schubspannungsverlauf für verschiedenen Trockensubstanzgehalte aufgetragen.

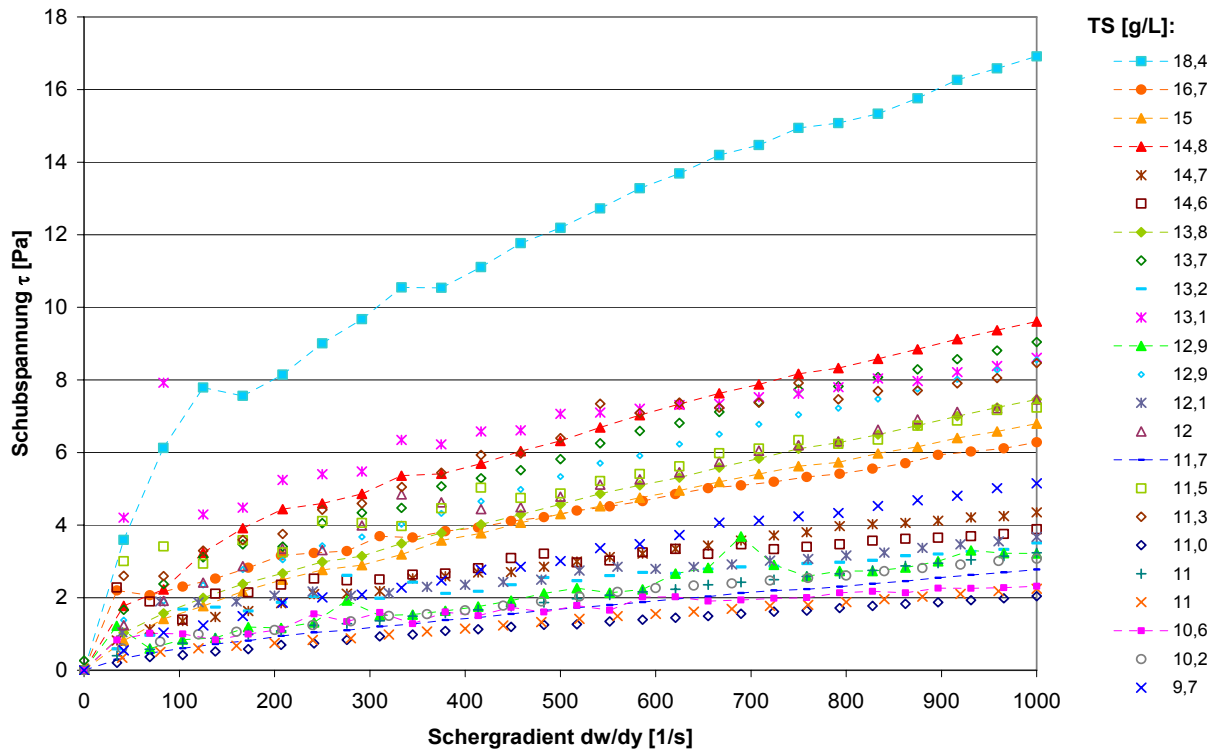


Abbildung 6-27: Schubspannung des belebten Schlammes des GWK Nordkanal als Funktion des Schergradienten für verschiedene Trockensubstanzgehalte.

Dabei fällt auf, dass ein höherer Trockensubstanzgehalt nicht immer auch zu einer höheren Schubspannung geführt hat. Von der Tendenz ist zwar eine Steigerung der Schubspannung bei zunehmendem TS-Gehalt zu erkennen, eine Regel kann hier aber nicht abgeleitet werden. Sicher kommt hier auch zum Tragen, dass das GWK Nordkanal erst kurz vor Beginn der Untersuchungen in Betrieb gegangen ist. Im Laufe der hier untersuchten Jahre befand sich die Anlage im Einfahrprozess. Die Etablierung der Biozönose und des belebtem Schlammes, sowie Änderungen im Betriebsprozess, dürften zu Unregelmäßigkeiten in den Untersuchungsergebnissen geführt haben (siehe auch Kapitel 6.1.4).

Nach Rosenberger et al. (2002) wurde eine nicht-lineare Regression entwickelt, mit der die scheinbare Viskosität von Schlämmen aus Membranbelebungsanlagen berechnet werden kann. Der Berechnungsansatz lautet wie folgt:

$$\eta_s = \exp(2 TS^{0,41}) \cdot (dw/dy)^{(-0,23 \cdot TS^{0,37})} \quad (\text{Rosenberger et al., 2002}).$$

Dabei stellt dw/dy den Schergradienten dar. Für die untersuchten Schlämme aus dem GWK Nordkanal wurden die gemessenen Viskositäten der berechneten Regression gegenübergestellt (Abbildung 6-28). Auch wenn mit den Messwerten nicht der komplette Bereich der verschiedenen Trockensubstanzgehalte abgedeckt werden kann, wird eine gute Übereinstimmung mit dem Berechnungsansatz deutlich.

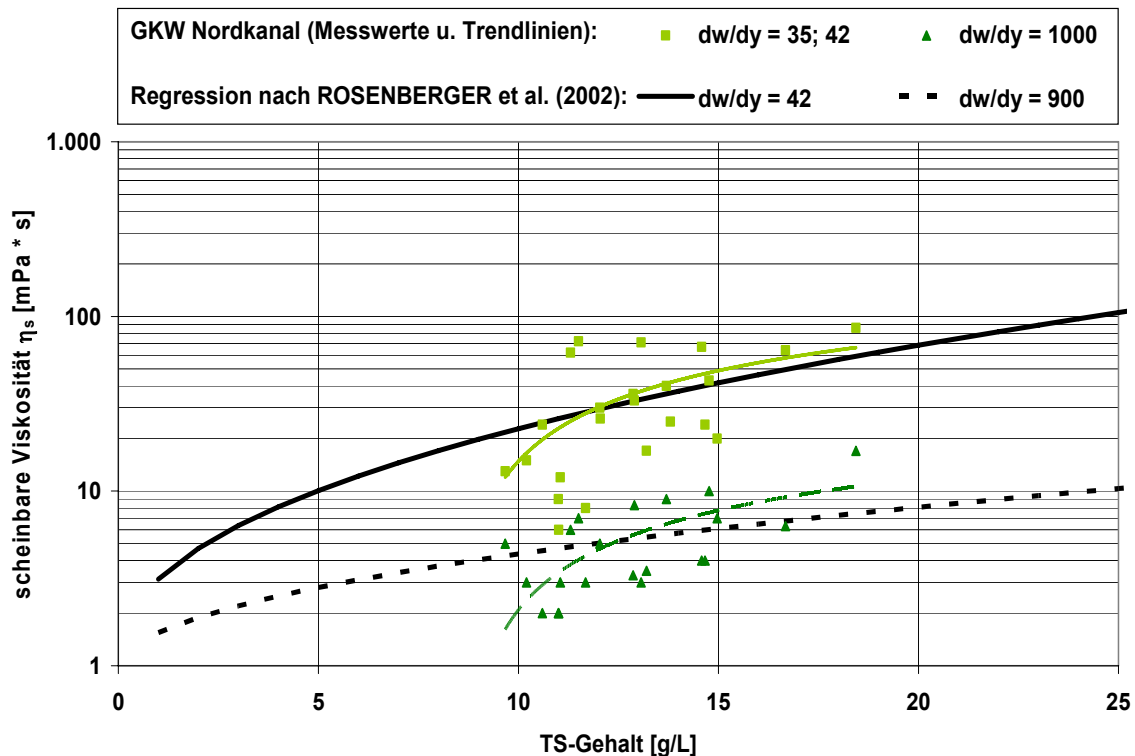


Abbildung 6-28: Scheinbare Viskosität des belebten Schlammes des GKW Nordkanal im Vergleich zur Regression nach Rosenberger et al. (2002).

6.3 Korrelationen mit charakteristischen Parametern der Filtrierbarkeit

Im vorliegenden Kapitel sollen eventuell vorhandene Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Parametern der Filtrierbarkeit herausgearbeitet werden. Folgende charakteristische Parameter der Filtrierbarkeit bzw. Parameter, die in engem Zusammenhang mit der Filtrierbarkeit von Schlamm stehen wurden in dem vorliegenden Projekt untersucht:

- Entwässerbarkeit (Capillary Suction Time (CST)) [s],
- Filtrationsindex (FI_{15}) [-],
- Absetzverhalten (Schlammindex (ISV) [mL/g],
- Viskosität [$\text{Pa} \cdot \text{s}$].

Im Folgenden wird zusammengestellt, welche Korrelationen zwischen den Parametern der Filtrierbarkeit und weiteren untersuchten Parametern, wie Schlamminhaltsstoffen und mikrobiologischen Parametern festgestellt werden konnten.

Zunächst wird die Temperaturabhängigkeit näher untersucht. Aus den zur Verfügung stehenden Daten ist lediglich die Lufttemperatur, nicht aber die Temperatur im Belebungsbecken vor und zum Zeitpunkt der Probenahme bekannt. Daher muss von der Lufttemperatur auf die Schlammtemperatur zurück geschlossen werden. Für die Herausarbeitung jahreszeitlicher Schwankungen ist die Datenlage aber ausreichend.

In Abbildung 6-29 und Abbildung 6-30 wurde die Lufttemperatur vergleichend zum Schlammvolumenindex (ISV) und zur Entwässerbarkeit (CST) des belebten Schlammes auf-

getragen. Abgesehen von wenigen Ausreißern, scheint der ISV und der CST bei niedrigen Temperaturen zu- und bei höheren Temperaturen abzunehmen. Damit lässt sich beim belebten Schlamm eine bessere Entwässerbarkeit in den warmen Sommermonaten verbunden mit einem besseren Absetzverhalten feststellen. Eine Verschlechterung des Absetzverhaltens des belebten Schlammes wird auch in der Literatur für die kältere Jahreszeit beschrieben. So wird eine Zunahme des Schlammindezes vor allem auf das verstärkte Wachstum von *Microthrix parvicella* bei Temperaturen unter 15°C zurückgeführt (Kunst et al., 2000). Diese Bakterienart wird als der Hauptverursacher von Bläh- und Schwimmschlamm gesehen und kann bei massivem Anwachsen Schlammindezes von bis zu 500 mL/g verursachen.

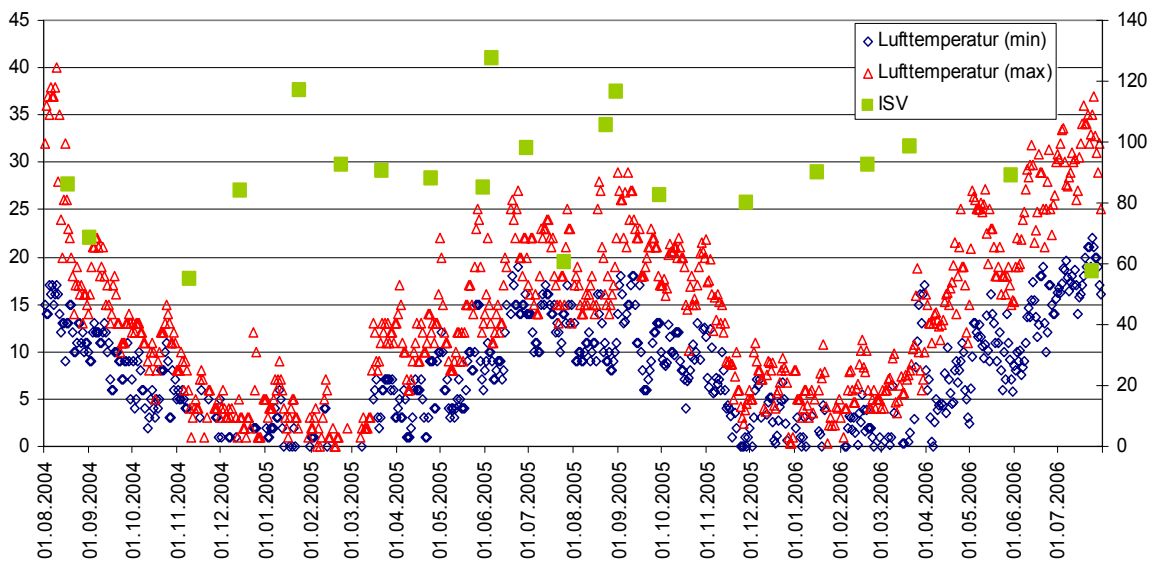


Abbildung 6-29: Lufttemperatur (min. und max.) im Vergleich zum Schlammindeks (ISV) des belebten Schlammes des GWK Nordkanal

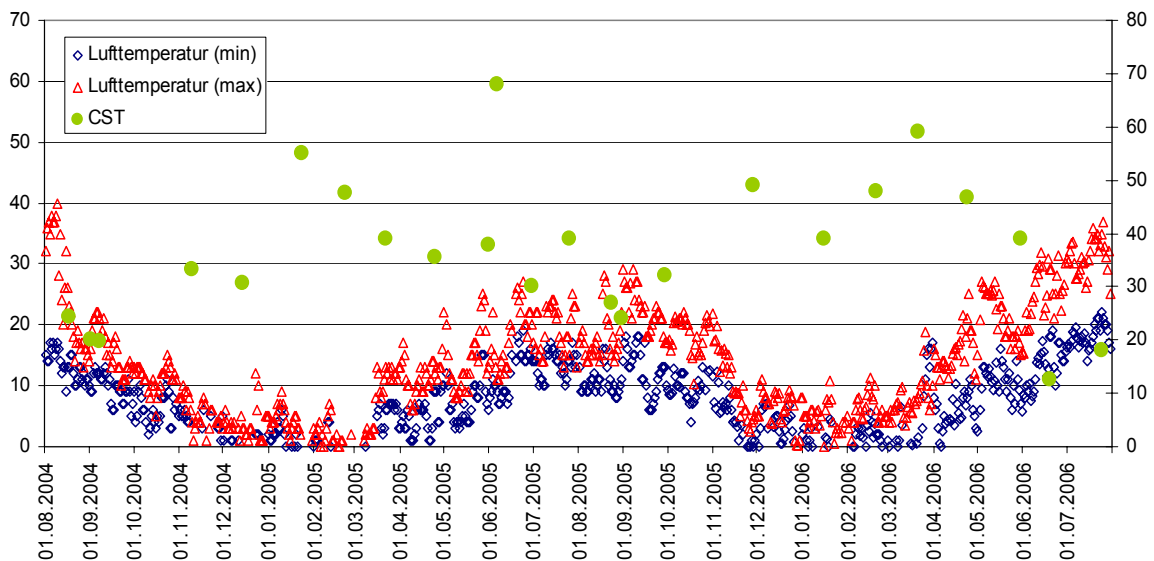


Abbildung 6-30: Lufttemperatur (min. und max.) im Vergleich zur Capillary Suction Time des belebten Schlammes des GWK Nordkanal

Ein weiterer wichtiger Parameter bezüglich der Filtrierbarkeit von belebtem Schlamm ist der Filtrationsindex FI_{15} . Der FI_{15} ist ein Parameter der zur direkten Beurteilung der Filtrierbarkeit belebter Schlämme eingesetzt wird. Schlämme werden als schlecht filtrierbar bezeichnet, wenn der FI_{15} einen Wert kleiner als 0,25 -0,5 aufweist, wohingegen Werte größer als 0,5 bis (maximal) 1,0 als besser bis gut filtrierbar gelten. Der Wert 0,25 wurde in der Abbildung 6-31 mittels einer blauen Linie dargestellt und zusammen mit den CST-Werten des belebten Schlammes des GKW Nordkanal aufgetragen. Werden die Ergebnisse des FI_{15} mit dem CST-Werten in Korrelation gesetzt, wird deutlich, dass ein schlechter filtrierbarer Schlamm tendenziell auch einen höheren CST-Wert aufweist. Umso geringer der CST-Wert erscheint, umso höher stellt sich in Abbildung 6-31 auch der Filtrationsindex dar. Damit deutet eine gute Entwässerbarkeit des Schlammes auf eine bessere Filtrierbarkeit desselben hin.

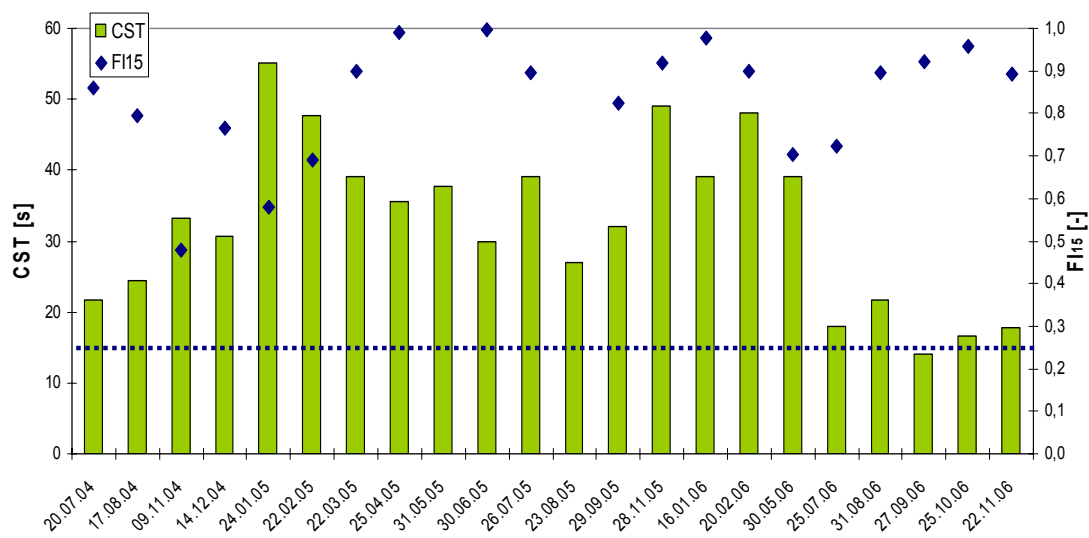


Abbildung 6-31: Capillary Suction Time des Belebtschlammes der KA Nordkanal im Vergleich zum Filtrationsindex FI_{15} über den Probenahmezeitraum von 2004-2006

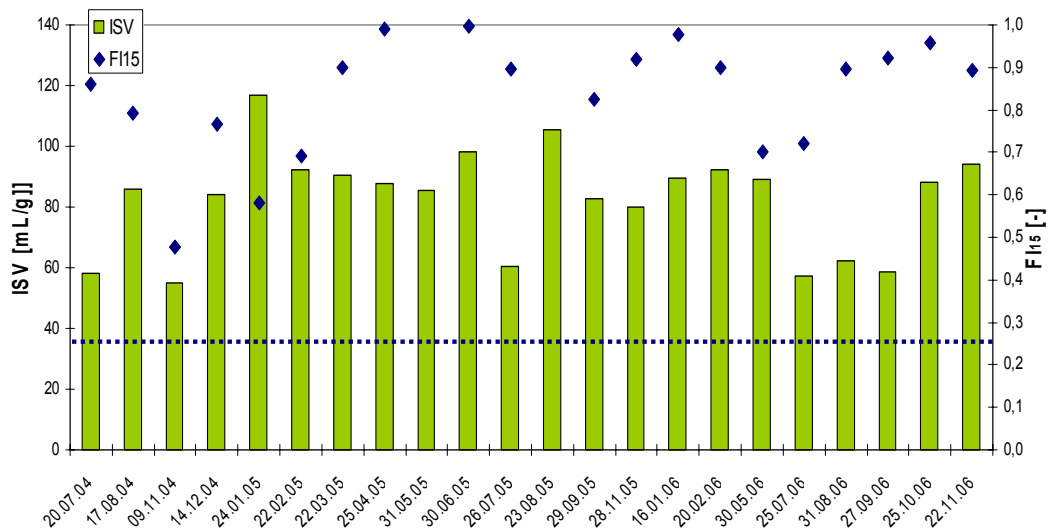


Abbildung 6-32: Schlammindex (ISV) des Belebtschlammes der KA Nordkanal im Vergleich zum Filtrationsindex FI_{15} über den Probenahmezeitraum von 2004-2006

Inwieweit das Absetzverhalten des belebten Schlammes eine Rolle für die Filtrierbarkeit spielt, lässt sich hier nicht eindeutig feststellen. Tendenziell scheint eine eher gute Filtrierbarkeit (hoher FI_{15}) mit einem schnellen Absetzen des belebten Schlammes, also einem geringem Schlammindeks (ISV) einherzugehen (Abbildung 6-32).

Eine weitere Korrelation ergibt sich beim Vergleich der EPS-Konzentrationen mit dem FI_{15} (Abbildung 6-33). Es zeigt sich eine schlechtere Filtrierbarkeit des Schlammes mit höheren EPS-Gehalten, also in der kalten Jahreszeit (niedrigere FI_{15} -Werte); Umgekehrtes gilt für höhere FI_{15} -Werte.

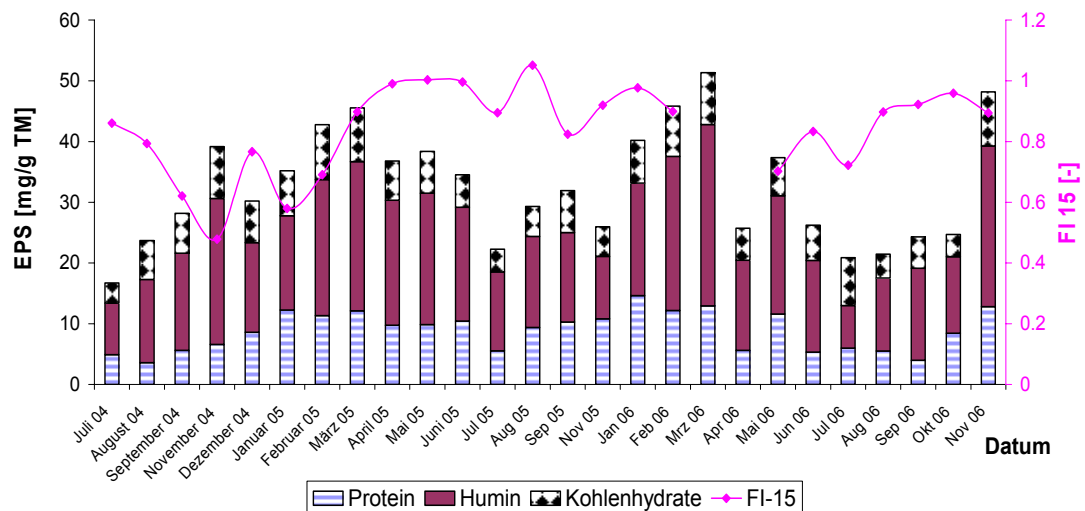


Abbildung 6-33: Gebundene EPS aus dem Belebtschlamm der KA Nordkanal im Vergleich zum Filtrationsindex FI_{15} über den Probenahmezeitraum von 2004-2006. Für März und April 2006 liegen keine FI_{15} -Werte vor.

7 Screening (Charakterisierung) kommunaler Belebtschlämme hinsichtlich foulingbildender Substanzen

Mit dem Ziel, die Ergebnisse des Monitoring des GKW Nordkanal zu bewerten wurden folgende zusätzliche Membranbelebungsanlagen beprobt:

- MBR Seelscheid
- MBR Rödingen
- MBR Simmerath
- MBR Eilendorf

Tabelle 7-1: Daten der Vergleichsanlagen Seelscheid, Rödingen, Simmerath und Eilendorf

	Seelscheid	Rödingen	Simmerath	Eilendorf
Membrantyp	Kubota® Plattenmodule	ZENON® Hohlfasermodule	PURON® Hohlfasermodule	PURON® Hohlfasermodule
Membranfläche	12.480 m ²	5.280 m ²	1.000 m ²	5,22 m ²
Abwasserart	häuslich (mit geringen gewerblichen Anteilen)	kommunal	kommunal (mit über 70% Fremdwasser)	kommunal (mit 30% gewerblichem Anteil)

7.1 Vergleich der EPS- und Metallkonzentrationen

Um die Ergebnisse der KA Nordkanal in Relation zu setzen, wurden EPS aus dem Belebtschlamm von vier zusätzlichen Kläranlagen mit Membranfiltration ermittelt. Die Analysen wurden für zwei separate Probenahmen aus jeder KA durchgeführt und zeigen, dass die gemessenen Konzentrationen gebundener Proteine, Huminsäuren, Kohlenhydrate, DNA und Uronsäuren der Vergleichsanlagen in der gleichen Größenordnung liegen wie die Werte der KA Nordkanal (Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2).

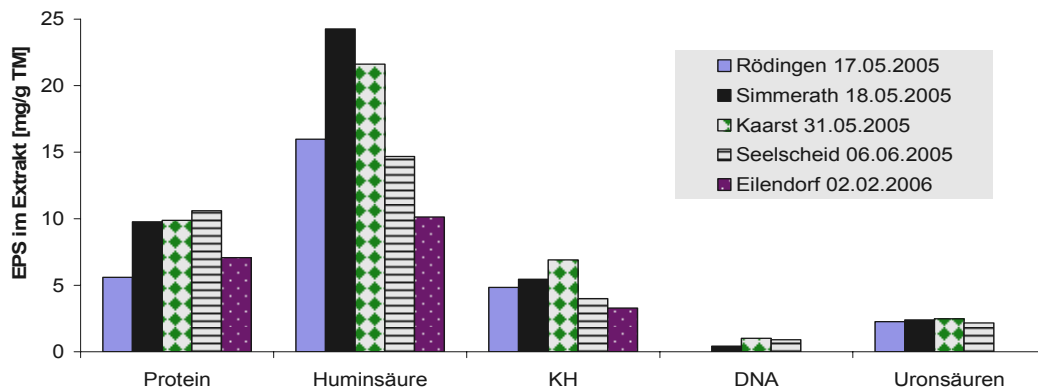


Abbildung 7-1: Gebundene EPS im Belebtschlamm der Kläranlagen im Vergleich zur KA Nordkanal. Für den Schlamm aus Eilendorf wurden DNA- und Uronsäurekonzentrationen nicht getestet.

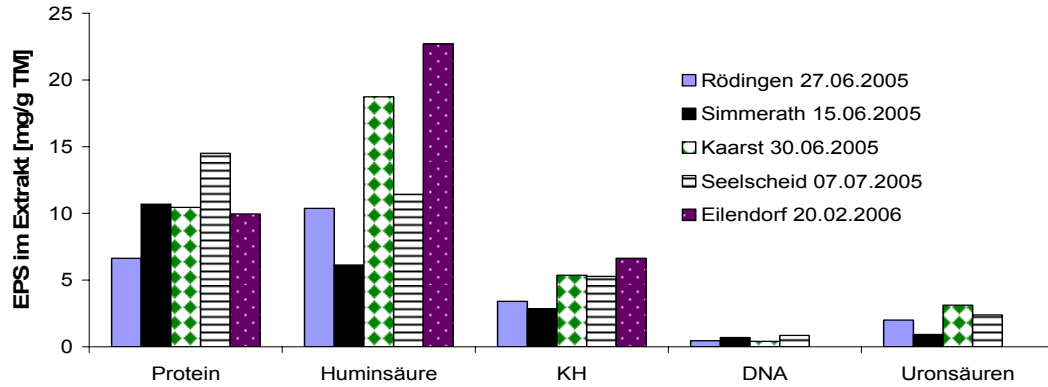


Abbildung 7-2: Gebundene EPS im Belebtschlamm verschiedener Kläranlagen im Vergleich zur KA Nordkanal. Für den Schlamm aus Eilendorf wurden DNA- und Uronsäurekonzentrationen nicht getestet.

Der Vergleich von im Belebtschlamm vorhandenen Metallen zeigt, dass in allen untersuchten Anlagen nur geringe Mengen Magnesium und Mangan vorkommen. Calcium und Aluminium sind in allen Schlämmen in vergleichbaren Konzentrationen vorhanden, aber Eisen ist nur in den Anlagen Rödingen, Kaarst und Eilendorf das vorherrschende Metall (Abbildung 7-3 und Abbildung 7-4).

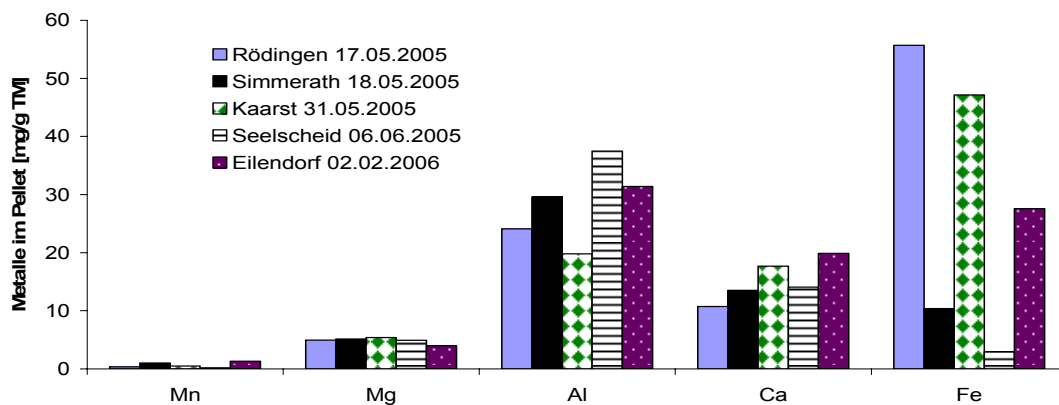


Abbildung 7-3: Metalle im Belebtschlamm verschiedener Kläranlagen im Vergleich mit Kaarst in der ersten Versuchsreihe.

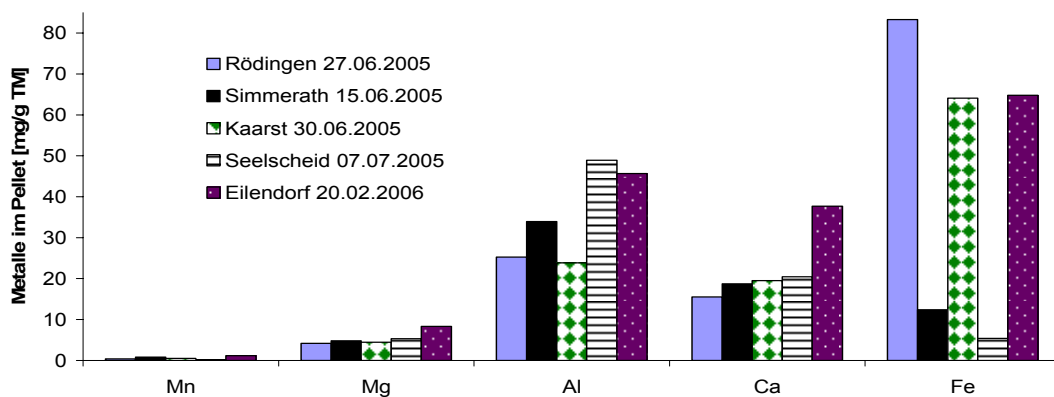


Abbildung 7-4: Metalle im Belebtschlamm verschiedener Kläranlagen im Vergleich mit Kaarst in der zweiten Versuchsreihe.

7.2 Vergleichende Betrachtung der Standardparameter

Die Ergebnisse der Untersuchung des Absetzverhaltens der Belebtschlämme der Vergleichsanlagen mittels des Schlammindexes ISV ergaben kein einheitliches Bild (Abbildung 7-5). Der ISV von Simmerath, Seelscheid und Eilendorf bewegte sich eher oberhalb der Werte von Kaarst, während der Schlamm aus Rödingen mit einem ISV von weniger als 70 mL/g ein sehr gutes Absetzverhalten zeigt.

Da alle Proben, mit Ausnahme einer Probe aus Eilendorf, in der warmen Jahreszeit genommen wurden (Mai – Juli), lässt sich die Abweichung nicht durch eventuelle jahreszeitliche Schwankungen erklären. Hier scheinen Unterschiede zwischen den Schlämmen der verschiedenen Anlagen zu bestehen. Hier ist interessant, dass keine der Vergleichsanlagen ähnliche Werte zur KA Nordkanal aufweist. Dabei ist zu beachten, dass für die Vergleichsanlagen Rödingen, Seelscheid und Eilendorf nur jeweils zwei Proben untersucht wurden. Für Simmerath liegt nur ein Untersuchungsergebnis vor. Eine Aussage lässt sich daher aus dem Vergleich der Daten nicht sicher ziehen.

Unterschiede können eventuell aus den unterschiedlichen Anlagengrößen, Membranmodultypen, Schlammbelastungen, Abwasserzusammensetzungen und der Belüftung herrühren.

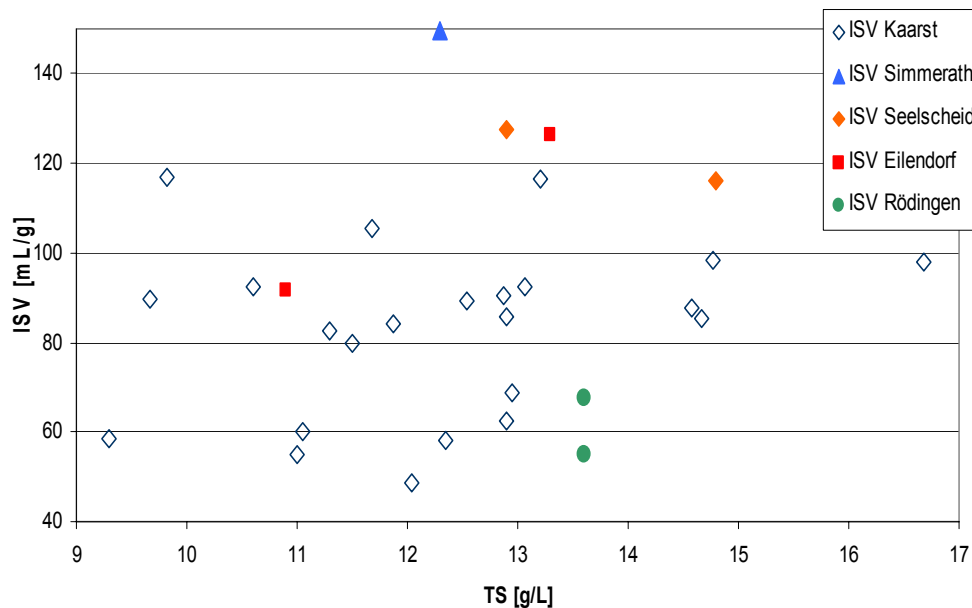


Abbildung 7-5: Absetzverhalten des belebten Schlammes der Vergleichsanlagen und des GKW Nordkanal anhand des Schlammindexes ISV [mL/g]

In Abbildung 7-6 wurde die Messwerte des ISV als Balkendiagramm aufgetragen, um einen Vergleich mit den minimalen und maximalen ISV-Werten des GKW Nordkanal und damit den Unterschied zu den Vergleichsanlagen deutlicher zu machen.

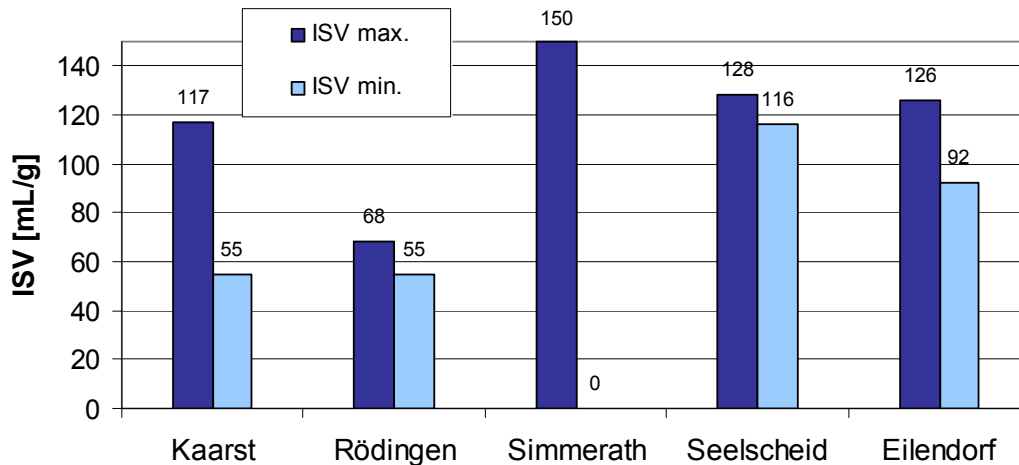


Abbildung 7-6: Maximale und minimale Werte des Schlammindexes ISV [mL/g] für die Vergleichsanlagen

In Abbildung 7-7 werden die Ergebnisse der Capillary Suction Time (CST) wiedergegeben. Dabei fällt auf, dass Schlämme mit gutem Absetzverhalten eine gute Filtrierbarkeit (niedriger CST-Wert) und Schlämme mit einem eher hohen ISV auch einen vergleichbar hohen CST-Wert aufweisen.

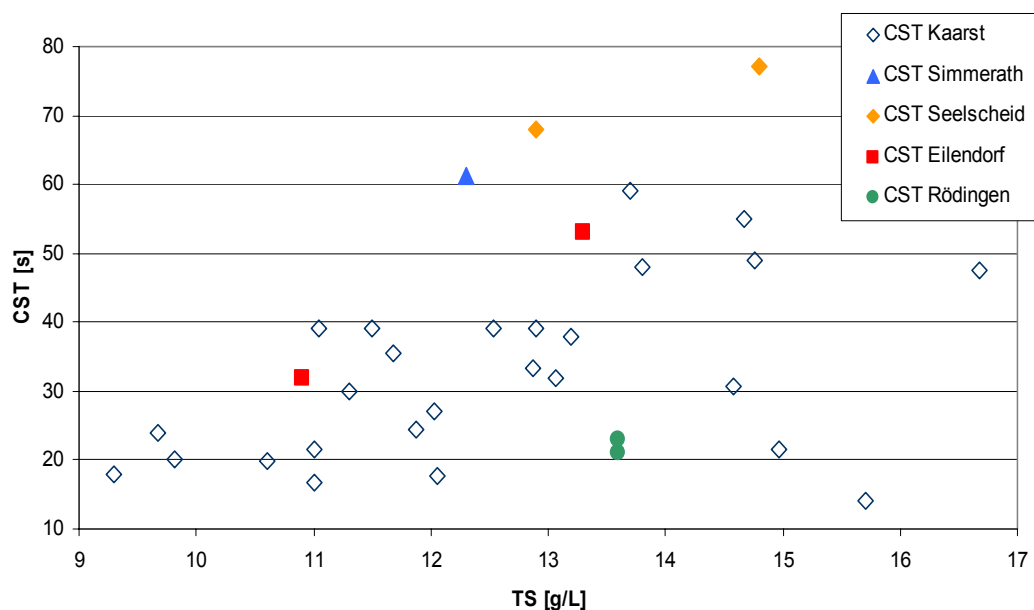


Abbildung 7-7: Filtrierbarkeit des belebten Schlammes der Vergleichsanlagen und des GWK Nordkanal anhand der Capillary Suction Time (CST) [s]

Neben dem Schlammindex und der Entwässerbarkeit wurde auch die Viskosität der Schlämme der Vergleichsanlagen untersucht. Von einer Diskussion sowie einer graphischen Darstellung der Untersuchungsergebnisse wird aufgrund der geringen Datenmenge abgesehen.

7.3 Versuch zur Unterscheidung der Belebtschlämme des GKW Nordkanal und vier weiterer Anlagen mit Hilfe der Mustererkennung (pattern recognition) unter Einsatz eines FIA-Screenings mit massenspektrometrischer Detektion (FIA/MS)

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens wurde für die Überstände des belebten Schlammes ein FIA/MS-Screening (Fließinjektionsanalyse, flow injection analysis) zum Zweck der Unterscheidung der Schlämme unter Einsatz der Mustererkennung durchgeführt. Untersucht wurden die Schlämme des Gruppenklärwerkes Nordkanal in Kaarst, der Membranbelebungsanlagen in Simmerath, Rödingen und Seelscheid sowie zweier Membranbelebungs-Anlagen mit unterschiedlichen Schlammaltern (15 d und 30 d), die mit dem kommunalen Abwasser der Kläranlage Aachen-Soers beschickt wurden. Die Ergebnisse der Untersuchung der Referenzanlagen werden hier schon mit aufgeführt, da die Thematik des FIA/MS-Screenings nur an dieser Stelle des Berichtes behandelt wird. Eine Zusammenstellung der beprobten Anlagen sowie der Probenahmezeitpunkte befindet sich in Tabelle 7-2. Auf die oben erwähnten Referenzanlagen wird in Kapitel 8.3 näher eingegangen.

Tabelle 7-2: Beprobte Anlagen und Zeitpunkte der Probenahmen für die Durchführung des FIA/MS-Screenings

beprobte Anlage	Datum
Simmerath	18.05.2005
Simmerath	15.06.2005
Rödingen	17.05.2005
Seelscheid	06.06.2005
Seelscheid	07.07.2005
GKW Nordkanal	31.05.2005
GKW Nordkanal	30.06.2005
GKW Nordkanal	30.08.2005
Referenzanlage (15 d)	23.05.2005
Referenzanlage (30 d)	23.05.2005
Referenzanlage (15 d)	20.06.2005
Referenzanlage (30 d)	20.06.2006
Referenzanlage (15 d)	30.08.2005
Referenzanlage (30 d)	30.08.2005

Ziel war es zu überprüfen, ob das FIA/MS-Screening und die Vorgehensweise des Vergleichs der dabei erhaltenen „Übersichtsspektren“ eine geeignete Methode darstellt, evtl. vorhandene foulingverursachende Substanzen im Belebtschlamm einer Membranbelebungsanlage als solche zu erkennen und ggf. sogar zu identifizieren.

Angestrebt wurde vor allem ein Abgleich von Ergebnissen der Fließinjektionsanalyse mit anderen, bereits bekannten Foulingparametern, um so Korrelationen zwischen diesen und den FIA/MS-Daten erkennen zu können.

7.3.1 Das allgemeingültige Verfahrensschema der Fließinjektionsanalyse

Bei der Fließinjektionsanalyse (FIA) wird die Probenlösung durch eine Injektion in einen kontinuierlichen Lösungsmittelstrom dem Detektor zugeführt. I. d. R. wird bei der FIA/MS ein bei der HPLC gebräuchliches Injektionsventil benutzt, mittels dessen Hilfe der in einem Lösungsmittel gelöste Analyt bzw. wie hier, die Mischung dieser Stoffe in den Lösungsmittelstrom eingebracht und mit diesem Stroms pfropfenartig weiter in den Detektor (Massenspektrometer) transportiert wird, um dort ionisiert zu werden.

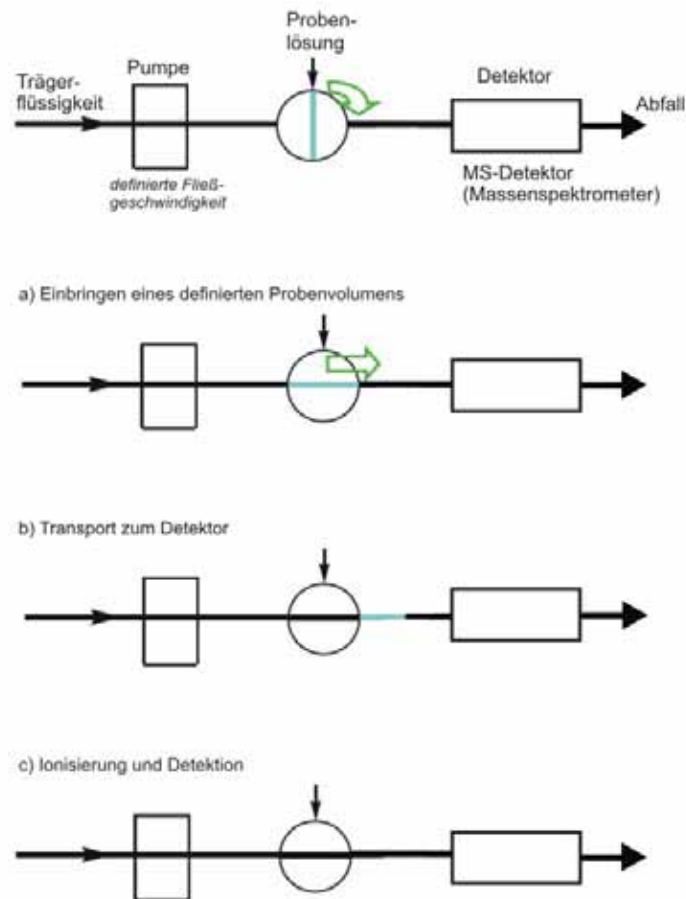


Abbildung 7-8: Fließinjektionsanalyse (FIA) (flow injection analysis) mit MS-Detektion, modifiziert (Janiak, 2006)

Erläuterung zum Verfahren:

- automatisierte Serien-Analysemethode
- Einbringen eines definierten Probenvolumens in den Strom der Flüssigkeit, die kontinuierlich zum Detektor (Massenspektrometer; MS) transportiert wird
- Lösung (Desorbat) des auf C18-Festphasenextraktionsmaterial (C18-SPE) angereicherten Probenmaterials, welches im Abwasser vorhanden war
- Trägerstrom transportiert Probe in Richtung Detektor
- Inhaltsstoffe werden mit Hilfe des APCI-Interfaces (atmospheric pressure chemical ionisation) ionisiert und mittels MS-Detektor detektiert.

Dabei ist zu beachten, dass beim Einsatz von FIA/MS unter den Bedingungen der Fließinjektionsanalyse mit massenspektrometrischer Detektion (FIA/MS) und den stark matrixbelasteten Extrakten von Abwässern das Auftreten von Ionisierungsunterdrückungsreaktionen nicht ausgeschlossen werden kann.

7.3.2 Ergebnisse

Beispiel GKW Nordkanal:

Der Schlamm des GKW Nordkanal wurde dreimal zur Beprobung herangezogen und die Inhaltsstoffe des Schlammwassers mittels APCI-FIA/MS im positiven wie negativen Ionisierungsmodus untersucht, wobei die Ionen mit m/z 150 – 1050 Da registriert wurden. Die erhaltenen FIA/MS-Spektren, welche die Molekül- bzw. Moleküladduktionen der ionisierbaren Stoffe enthielten, werden im Folgenden (Abbildung 7-9) gezeigt:

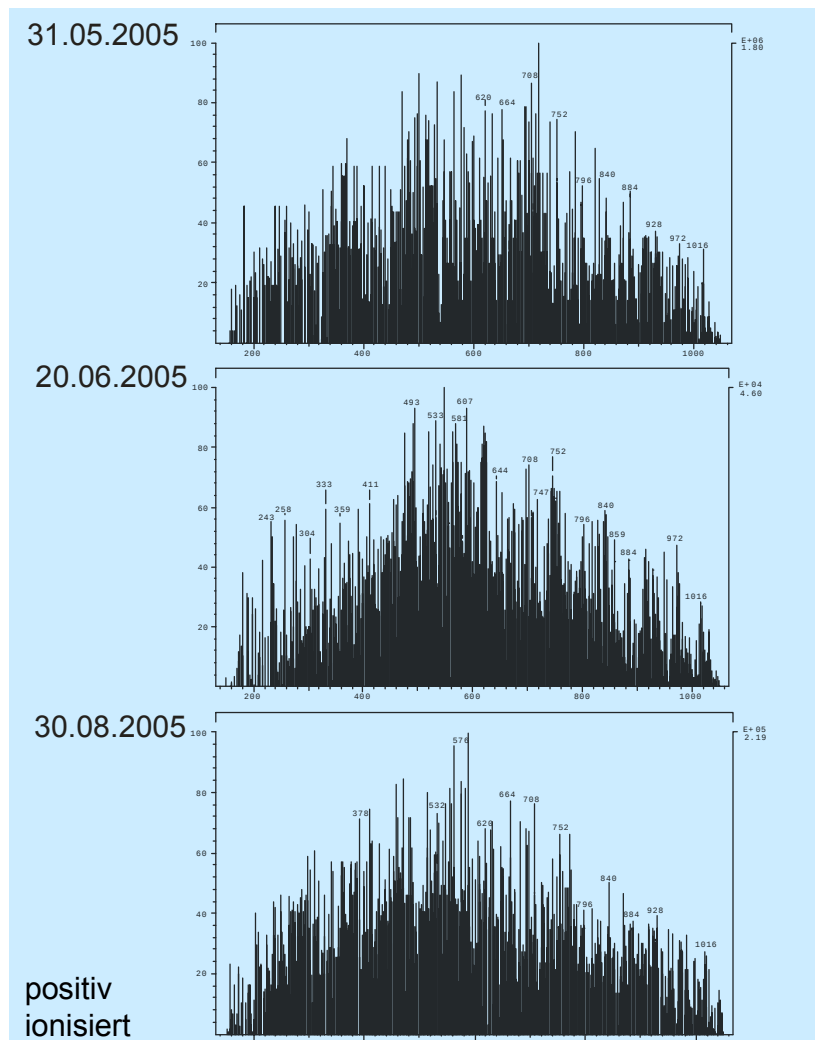


Abbildung 7-9: FIA/MS-Spektren dreier positiv mittels APCI (atmospheric pressure chemical ionisation) ionisierter Eluate (APCI-FIA/MS(+)) dreier Schlammwässer aus dem Membranbioreaktor des GKW Nordkanal nach C18-SPE-Anreicherung. Probenahme erfolgte zu unterschiedlichen Zeiten (s. Abbildungen)

Die Spektren des Probenmaterials (Anreicherungsfaktor 100) in positiver Ionisierung zeigen, dass im aufgenommenen Bereich jede Ionenmasse (m/z) belegt und somit mindestens ein Ion dieses Stoffes mit definierter Ionenmasse im Spektrum vorhanden ist. Aufgrund der geringen Auflösung des für die FIA/MS eingesetzten Triple-Quadrupol-Massenspektrometers (TSQ) kann dabei nicht ausgeschlossen werden, dass sich hinter einzelnen Signalen auch mehrere isobare Molekülionen - und ganz zu schweigen von isomeren Molekülionen - verbergen. Die Intensität der Molekülionen und somit ihre Konzentration im Probenmaterial wird durch ihre Signalhöhe im FIA/MS-Spektrum angezeigt.

Werden die drei positiv aufgenommenen FIA/MS-Spektren der Schlammwässer der MBR-Anlage des GKW Nordkanal betrachtet, so wird eine Gaußverteilung der Ionen um ein Intensitätsmaximum zwischen m/z 400 - 600 erkennbar. Ionen mit $m/z < 150$ bzw. > 1.050 sind im Probenmaterial nicht mehr in nennenswerter Konzentration vorhanden – oder aber, was nicht prinzipiell ausgeschlossen werden kann, werden nicht ionisiert.

Werden die drei positiv aufgenommenen FIA/MS-Spektren der MBR-Anlage des GKW Nordkanal verglichen, so kann mit Hilfe des Verfahrens der Mustererkennung (pattern recognition) und ohne weitere mathematische Aufbereitungsschritte keine offensichtlichen Unterschiede zwischen den FIA/MS-Spektren erkannt werden. Werden nämlich die Einzelspektren betrachtet, so kann in keinem dieser positiv aufgenommenen Spektren eine unmittelbar erkennbare Strukturierung entdeckt werden, die Rückschlüsse auf definierte Inhaltsstoffe zuließe.

Eventuell ließen sich noch Polyethylenglykolether-Verbindungen entdecken, die durch $\Delta m/z$ 44 äquidistante Ionenmassen charakterisiert sind und eventuell nichtionischen Tensiden vom Typ der Alkylether-Ethoxylate (AEO) oder deren Metaboliten, dem Polyethylenglykol (PEG) bzw. in terminaler Position an Alkyl- bzw. Polyetherkette oxidierter Produkte, zugeordnet werden könnten (z.B. m/z 708, 752, 796, 840, 884). Sie dominieren jedoch nicht die positiven FIA/MS-Spektren und sind deshalb nur schwer erkennbar.

Die negativ aufgenommenen FIA/MS-Spektren dieser Materialien, deren positive Spektren (vgl. Abbildung 7-9) zuvor gezeigt wurden, enthalten eine klare Strukturierung (vgl. Abbildung 7-10), die abwassercharakteristische Inhaltsstoffe erkennen lässt. Ansonsten war eine weitgehende Belegung der negativen Ionenmassen, ähnlich, jedoch nicht so intensiv wie in den positiv ionisierten Spektren, erkennbar. Diese geringeren Intensitäten negativ ionisierbarer Stoffe können normalerweise bei der Bestimmung von Abwasserextrakten kommunaler Kläranlagen beobachtet werden.

Die die Strukturierung ausmachenden Ionen in den negativen Spektren stammen von einem Homologengemisch der linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS) mit $\Delta m/z$ 14 äquidistanten Ionenmassen mit m/z 283, 297, 311, 325, 339 und 353. Die um $\Delta m/z$ 14 unterschiedlichen Ionenmassen sind bedingt durch die gesättigten Alkylketten mit unterschiedlicher Kohlenstoffzahl (Methylengruppierungen; - CH_2 -) am aromatischen Benzolsulfonsäure-Grundgerüst. Sonstige Signale im Spektrum können nicht zugeordnet werden.

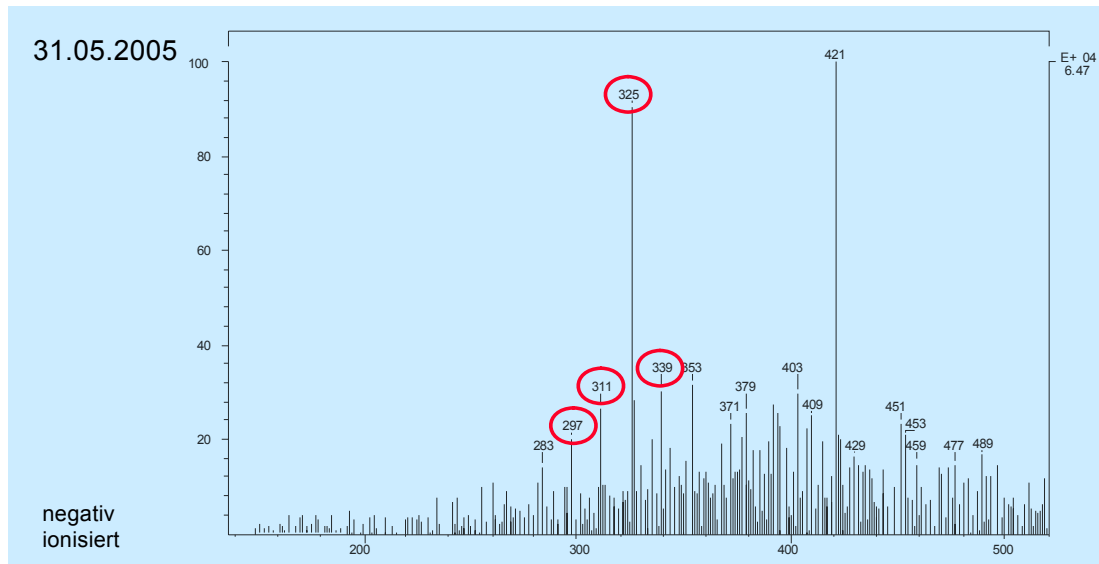


Abbildung 7-10: FIA/MS-Spektrum eines negativ mittels APCI (atmospheric pressure chemical ionisation) ionisierten Eluates (APCI-FIA/MS(-)) eines Schlammwassers aus dem Membranbioreaktor des GKW Nordkanal nach C18-SPE-Anreicherung

Vergleich der Schlämme des GKW Nordkanal und Seelscheid:

Schlämme der Membrananlagen des GKW Nordkanal und Seelscheid wurden zur Beprobung entnommen. Die Inhaltsstoffe der Schlammwässer wurden nach C18-SPE-Anreicherung und Desorption mittels Methanol einer APCI-FIA/MS Untersuchung im positiven Ionisierungsmodus unterworfen, wobei die Ionen im Bereich von m/z 150 – 1050 Da registriert wurden.

Die erhaltenen FIA/MS-Spektren der beiden Schlammwässer aus unterschiedlichen Anlagen werden im Folgenden (Abbildung 7-11) gezeigt und enthalten die Molekül- bzw. Moleküladuktionen der ionisierbaren Stoffe. Dabei wird erkennbar, dass das mit dem Schlammwasser der KA Seelscheid im APCI-FIA/MS(+)-Modus registrierte Übersichtsspektrum anders als des Spektrum des Schlammwasser-Extraktes aus dem GKW Nordkanal Ionen mit geringerem (< 150 Da) und größerem (> 1050 Da) m/z Verhältnis enthielt. Der Schlammwasser-Extrakt des GKW Nordkanal enthielt nur Ionen zwischen m/z 150 und 1050 Da. Darüber hinaus waren im Abwasser des GKW Nordkanal Ionen mit Ionenmassen von m/z 300-450 Da vermehrt vertreten, während im Übersichtsspektrum des Schlammwassers der MBR Seelscheid die Ionen mit m/z -Verhältnissen 700 bis 1050 wiederum stärker vertreten waren. D.h., da die Aufarbeitung der Abwässer und Gewinnung der Extrakte immer unter identischen Bedingungen erfolgte, erscheint so eine Unterscheidung der Schlammwasserextrakte möglich.

Diese Vorgehensweise müsste jedoch durch die Untersuchungen größerer Probenzahlen und weiterer Probenahmen an unterschiedlichen Anlagen statistisch noch abgesichert werden.

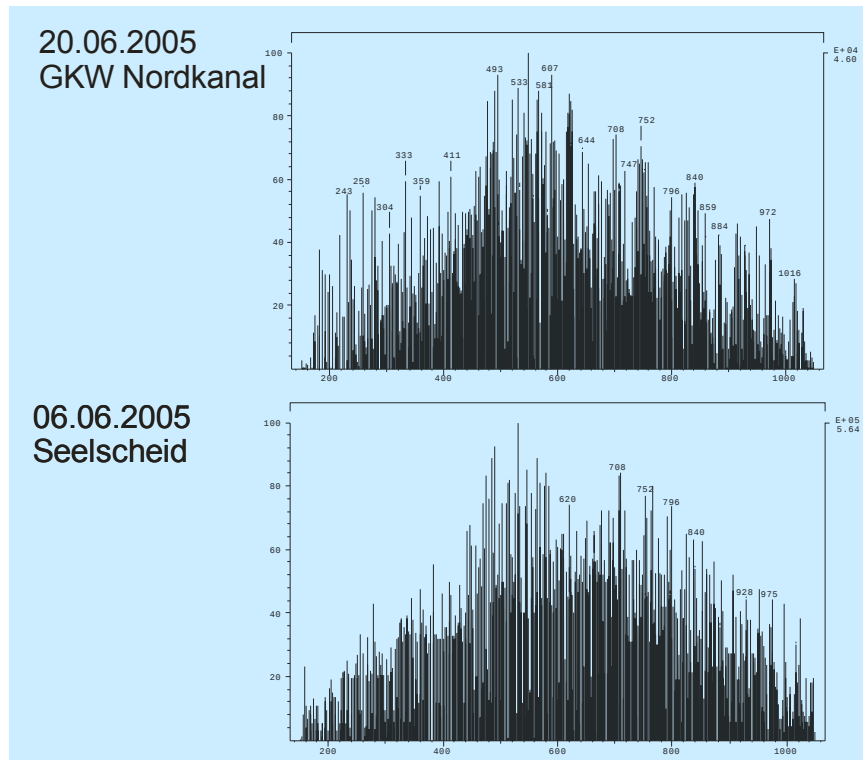


Abbildung 7-11: Vergleich und Unterscheidung von unterschiedlichen MBR-Anlagen mittels Mustererkennung von Schlammwasser-Inhaltsstoffen unter Verwendung der FIA/MS-Spektren der positiv ionisierten Eluate (APCI-FIA/MS(+)) der C18-SPE-angereicherten Schlammwässer aus den untersuchten Membranbioreaktoren (GKW Nordkanal bzw. KA Seelscheid) nach

Vergleich von Schlämmen der Referenzanlagen mit unterschiedlichen Schlammaltern (15 bzw. 30 d), betrieben auf der KA Aachen-Soers (2005)

Beim Vergleich zweier MBR-Anlagen, die mit Abwässern identischer Zusammensetzung, jedoch mit unterschiedlichen Schlammaltern (Schlammalter 15 d bzw. 30 d) betrieben wurden, wurde wie zuvor erläutert vorgegangen: Schlämme beider Membrananlagen wurden zur Beprobung entnommen. Die Inhaltsstoffe der Schlammwässer wurden nach C18-SPE-Anreicherung und Desorption mittels Methanol einer APCI-FIA/MS Untersuchung im positiven Ionisierungsmodus unterworfen, wobei die Ionen im Bereich von m/z 150 – 1050 Da registriert wurden und nun in der Abbildung 7-12 dargestellt sind.

Bei diesen Proben treten so gut wie keine augenfälligen Unterschiede in ihren Mustern (pattern) ionisierbarer Inhaltsstoffe auf. Einen sehr geringen Unterschied erkennt man in den Intensitäten der Ionen der Referenzanlage mit dem Schlammalter von 15 d im Bereich 300 – 450 Da. Diese erscheinen ausgeprägter zu sein als die der Referenzanlage mit den 30 d-Schlammalter in demselben Bereich.

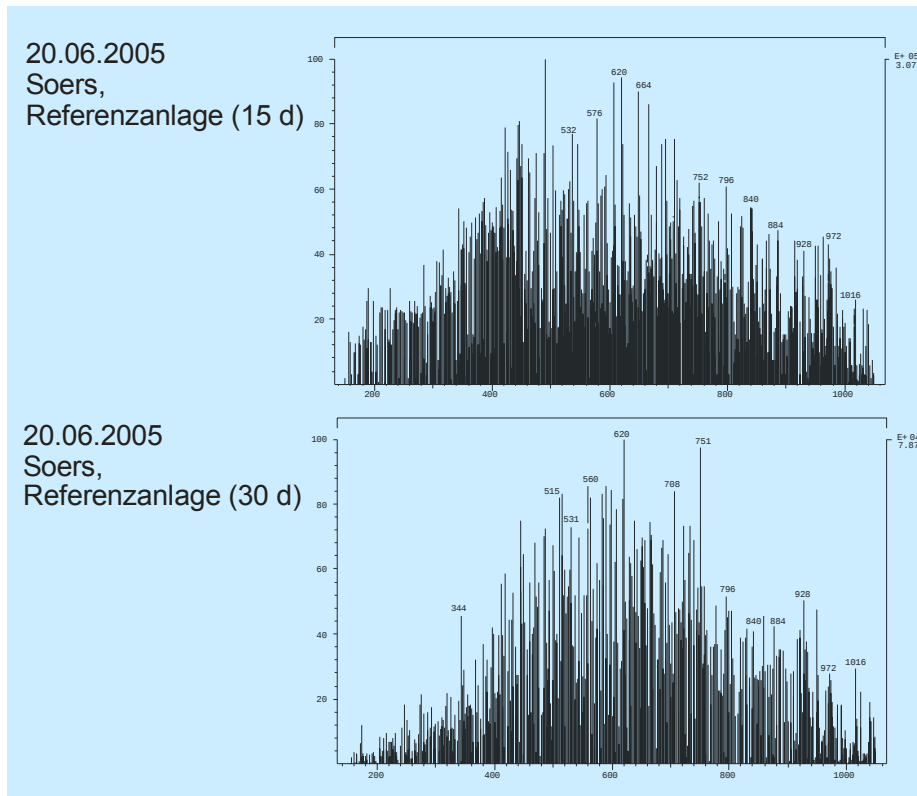


Abbildung 7-12: Vergleich und Versuch der Unterscheidung von MBR-Anlagen, die mit identischem Abwasser versorgt, jedoch mit Schlämmen unterschiedlicher Schlammalter betrieben wurden, unter Einsatz der Mustererkennung. FIA/MS-Spektren der positiv ionisierten Eluate (APCI-FIA/MS(+)) der Schlammwässer nach C18-SPE-Anreicherung. Schlammwässer entstammten Membranbioreaktoren, die mit Abwasser der KA Aachen-Soers gespeist wurden, jedoch bei Einstellung unterschiedlicher Schlammalter von 15 d bzw. 30 d betrieben wurden

Zusammenfassung der Ergebnisse:

1. Ionisierbare Stoffe waren in allen Überständen nur in geringen Konzentrationen vorhanden und zeigten bei positiver Ionisierung eine symmetrische Gauß-Verteilung um die Ionenmasse m/z 600 Da.
2. Die Mengen negativ ionisierbarer, mittels MS-detektierbarer Stoffe waren in allen Proben deutlich geringer als die Mengen positiv ionisierbarer Stoffe.
3. Die im positiven Modus ionisierten Proben zeigten durchgängig keine auffälligen, aus der statistisch nach Gauß-verteilten Menge ionisierbarer Stoffe, herausragenden Signale. Einige wenige, mit $\Delta m/z$ 44 äquidistante Ionenmassen, die in den Gauß-verteilten Ionenschaaren vorhanden waren, aber nicht herausragten, wären bei Verwendung von HPLC-Trennung vor der MS-Detektion auftrennbar und evtl. mittels MS/MS identifizierbar gewesen. Der Screening Ansatz, d. ohne LC-Trennung, durchgeführt mit einem niederauflösenden MS vermag diese Informationen nicht zu liefern. Anders bei den negativ im Screening-Verfahren ionisierten Proben: Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) tauchten mit ihrer typischen, $\Delta m/z$ 14 äquidistanten Ionenmassen-Schar bei m/z 297, 311, 325 und 339 mehrfach auf und konnten aufgrund des besseren Analyt:Matrix-Verhältnisses mittels MS/MS im FIA-Modus identifiziert werden.

4. Die Unterschiede bei der durchgeführten Untersuchung unterschiedlicher bzw. unterschiedlich betriebener Anlagen sind nicht augenfällig, vielmehr weisen alle Proben ähnliche, für Schlammwässer belebter Schlämme typische Spektren auf. Das Vorhandensein der anthropogen eingetragenen und nicht eliminierten LAS gibt keinerlei Auskünfte zu charakteristischen Unterschieden bei den Schlämmen, wie man es z.B. bei den unterschiedlichen Fettsäuremustern für unterschiedliche Belebtschlämme nach deren Extraktion mittels lipophiler Lösungsmittel finden würde.

Schlussfolgerungen

Das Ziel, unter Verwendung eines FIA/MS-Screenings und des Vergleichs der dabei erhaltenen „Übersichtsspektren“ foulingverursachende Substanzen im Schlamm bzw. Schlammwasser einer Membranbelebungsanlage erkennen und diese ggf. sogar identifizieren zu können, konnte nicht realisiert werden. Der Grund hierfür war in der viel zu geringer Anzahl untersuchter Proben zu suchen, die mindestens um den Faktor 10 hätte größer sein müssen und darüber hinaus auch noch mit Hilfe der **PCA (Prizipal Component Analysis)** hätte ausgewertet werden müssen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Untersuchungen mittels FIA-Screening ohne eine erhebliche Steigerung der Probenzahlen für den Aspekt des Foulings keine interessanten Ergebnisse zu ergeben versprochen, sich dies bei den Untersuchungen schon frühzeitig darstellte, wurde diese Art der Vorgehensweise im weiteren Projektverlauf nicht weiter verfolgt. Diese Art der Untersuchung ist aufgrund des eingesetzten Detektors „Massenspektrometer“ sehr kostenintensiv. Der Ansatz des FIA-Screenings mit deutlich größerer Probenzahl und unter Einsatz der PCA-Analyse für die so erhaltenen komplexen Datensätze sollte in einem weiteren Projekt gesondert und unter Berücksichtigung der bis jetzt ermittelten Aspekte noch gezielter eingesetzt werden.

Letztendlich kann anhand der Probenmaterialien zu einer Relevanz von Stoffen für oder gegen ein Foulingverhalten so überhaupt keinerlei Aussage getroffen werden. Hierzu wären zum einen Schlämme und Abwässer von Anlagen mit einer Tendenz zum Fouling und andererseits Probenmaterial von Anlagen ohne Foulingtendenz miteinander zu vergleichen gewesen. Beide nebeneinander aber wurden nicht untersucht.

7.4 Mikrobiologische Untersuchung der Belebtschlämme im Vergleich zum GWK Nordkanal

Im Verlaufe des Projektes sollte mittels vergleichender mikrobiologischer Untersuchungen ermittelt werden, ob das mikroskopische Bild sowie die Aktivitätsparameter der Biomasse in den einzelnen Anlagen Ähnlichkeiten aufweisen.

7.4.1 Vergleich des mikroskopischen Bildes

Für die Untersuchungen wurden 30 Präparate des GWK Nordkanal, und jeweils zwei von den Membranbelebungsanlagen in Eilendorf, Simmerath, Rödingen und Seelscheid ausgewertet. Untersuchungen mit nur jeweils zwei Präparaten haben keine starke Aussagekraft für eine Auswertung, da nur längerfristig andauernde Untersuchungen mit einer deutlich höheren Probenanzahl Rückschlüsse erlauben. Aus diesem Grunde wurde auf die Auswertung des mikroskopischen Bildes verzichtet.

7.4.2 Direkte mikroskopische Erfassung aktiver Mikroorganismen durch Vitalfärbungen

Auch wenn ebenfalls eine starke Diskrepanz zwischen der Probenanzahl aus den verschiedenen Membranbelebungsanlagen zu verzeichnen ist, sollen die Ergebnisse der Vitalfärbungen und der stoffwechselphysiologischen Untersuchungen hier betrachtet werden.

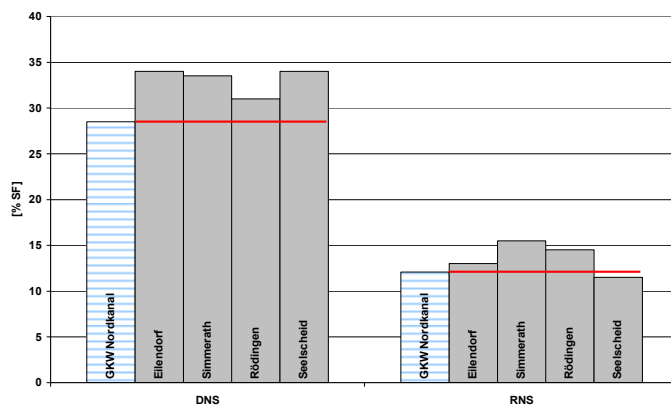


Abbildung 7-13. Vergleich der DNS- und RNS-Färbungen

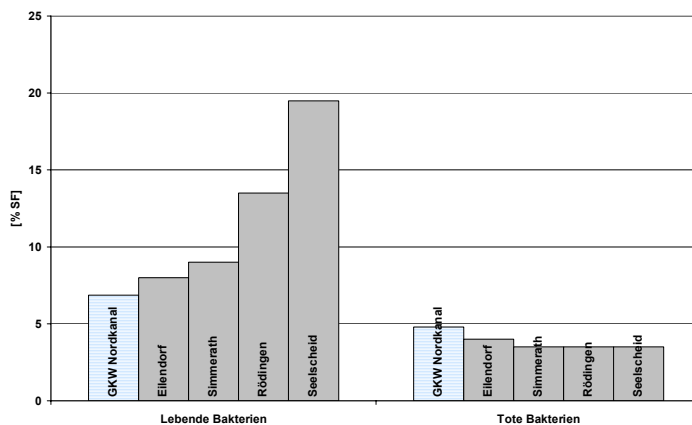


Abbildung 7-14: Nachweis lebender und toter Bakterien

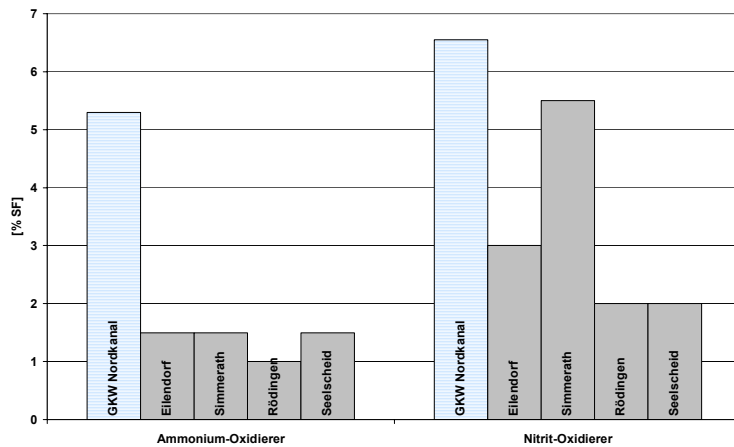


Abbildung 7-15: Prozentuale Anteile der Ammonium- und Nitritoxidierer

Das Verhältnis des DNS-Gehaltes zum RNS-Gehalt aller Anlagen liegt in einem ähnlichen Größenverhältnis (Abbildung 7-13). Anders ist dieses bei der Bestimmung der Anzahl lebender und toter Bakterienmasse (Abbildung 7-14). Hier fällt insbesondere die Kläranlage Seelscheid auf, die einen großen Anteil lebender Bakterienmasse aufweist. Dieser ist ähnlich hoch, wie zu Beginn des Betriebes des GKW Nordkanal. Die Anlage Seelscheid wurde im August 2004 in Betrieb genommen. Die Probenahmen erfolgten im Juni und Juli 2005. Ob die Anzahl der lebenden Bakterien im Verlauf des Betriebes abgenommen hat, wie dies auch in den Referenzanlagen der Fall war, ist nicht bekannt. Ein Bezug zum gewählten Membrantyp (Plattenmembranen/Hohlfasermembranen) ist ohne zusätzliche Untersuchungen ebenfalls nicht herzustellen. Wie im GKW Nordkanal so ist auch in den untersuchten Referenzanlagen der Anteil der Nitritoxidierer höher, als der Anteil der Ammoniumoxidierer. Allerdings in unterschiedlichem Verhältnis, wie aus der Tabelle 7-3 abzulesen ist.

Tabelle 7-3: Verhältnis des Anteils der Ammoniumoxidierer zu den Nitritoxidierern im Gensonden-Test

Kläranlage	NH ₄ -Oxidierer/NO ₂ -Oxidierer
GKW Nordkanal	0,81
Eilendorf	0,50
Simmerath	0,27
Rödingen	0,50
Seelscheid	0,75

Hier ist insbesondere der im Verhältnis zu den Ammoniumoxidierern große Anteil an Nitrit oxidierenden Bakterien auffällig. Leider kann aufgrund der geringen Probenanzahl kein Bezug auf anderer Parameter oder verfahrenstechnischen Besonderheiten der Anlage Simmerath genommen werden.

8 Einfluss von Betriebsparametern auf die Leistungsfähigkeit von Membranen

Um den Einfluss unterschiedlicher Betriebsparameter gezielt zu untersuchen wurden innerhalb des Projektes insgesamt vier Pilotanlagen betrieben:

- 1) ZENON®-Pilotanlage
- 2) PURON®-Pilotanlage
- 3) PURON®-MBR-Pilotanlage
- 4) Kubota®/PURON®-Referenzanlagen.

Die Pilotierung mit den Anlagen 1) und 2) erfolgte zeitlich nacheinander im Bypass zum GKW Nordkanal. Beide Anlagen wurden als reine Belebtschlammfiltration betrieben und verwendeten den Belebtschlamm der großtechnischen Kläranlage Nordkanal (keine eigenen biologische Reinigungsstufe). Die Pilotanlage 3) wurde als MBR mit eigener biologischer Stufe betrieben und nutzte als Zulauf den Ablauf der Vorklärung der konventionellen Belebungsanlage Eilendorf. Zusätzlich wurden im Jahr 2005 und im Jahr 2006 jeweils zwei Referenzanlagen auf der Kläranlagen Aachen Soers betrieben. Es handelt sich hierbei um labor-technische Membranbioreaktoren, die mit dem Zulauf zur Biologie der KA Soers beschickt wurden. Die Anlagen wurden jeweils mit unterschiedlichen Schlammaltern betrieben. Mit Hilfe dieser fünf Pilotanlagen konnten unterschiedliche Fragestellungen bearbeitet werden:

- Einfluss der Vorbehandlung (Schlammsiebung, konventionelle Vorklärung)
- Einfluss des verwendeten Modultyps (ZENON®, PURON®)
- Einfluss des Fluxniveaus
- Einfluss der Luftblasenüberströmung
- Einfluss der Ausbeute (Variation der Rückspülzyklen)
- Einfluss der Flockungsmitteldosierung zur Phosphorfällung
- Einfluss des Schlammalters

8.1 Beschreibung der verwendeten Pilotanlagen

Die Untersuchungen in der prozessorientierte Ebene des Projektes wurden im Wesentlichen mithilfe von Pilotanlagen zur Belebtschlammfiltration durchgeführt.

8.1.1 ZENON®-Pilotanlage

Die gemietete Versuchsanlage der Firma ZENON befindet sich in einem DIN-Container und wurde auf dem Gelände des Gruppenklärwerkes Nordkanal in Kaarst betrieben. Die eigentliche Filtration des Belebtschlammes findet in einem externen PP-Behälter statt, in dem ein ZeeWeed-Membranmodul ZW500 mit einer Membranfläche von 60 m² eingetaucht ist. Zwei Exzentrerschneckenpumpen fördern den Belebtschlamm aus der Nitrifikation der Kläranlage Nordkanal in die beschriebene Filtrationseinheit und wieder zurück in das Belebungsbecken.

Dieses Pumpenspiel wird über zwei Schwimmerschalter im Filtrationstank gesteuert. Die Regelung der Schlammumpen erfolgt über Frequenzumrichter. Der Schlammzulaufvolumenstrom wird auf das 7-fache des Permeatvolumenstromes eingeregelt, um so eine übermäßige Aufkonzentrierung des Belebtschlammes im Filtrationstank zu verhindern. Eine Permeatpumpe saugt das biologisch gereinigte Wasser aus dem Schlamm durch die Membranfasern und fördert dieses Permeat in einen Sammelbehälter mit einem Volumen von 200 L. Die Permeatvorlage dient unter anderem zur zyklischen Rückspülung der Hohlfasermembranen während des Anlagenbetriebes. Neben der Rückspülung findet eine zyklische Luftpulung statt. Die Erfassung folgender Messwerte ist möglich:

- Transmembrandruck
- Temperatur und pH-Wert im Filtrationstank
- Permeatvolumenstrom
- Zulaufvolumenstrom



Abbildung 8-1: ZENON®-Pilotanlage

Beim Betrieb der Versuchsanlage lassen sich folgende Parameter variieren:

- Zulauf- bzw. Ablaufvolumenstrom
- Permeatvolumenstrom
- Rückspülvolumenstrom
- Filtrations- und Rückspüldauer
- Luftpulsintervalle

Tabelle 8-1: Standardparametereinstellung ZENON®-Pilotanlage GWK Nordkanal

Parameter	Einheit	Standardeinstellung
Filtrationszeit	[s]	400
Rückspülzeit	[s]	30
Permeatflux	[L/m ² h]	20
Schlammzulauf	[m ³ /h]	7 - 8
TS	[g/L]	10 - 12
Belüftungszeit ON/OFF	[s]	12/12

Der Betrieb der ZENON®-Pilotanlage war anfänglich von erheblichen Betriebschwierigkeiten gekennzeichnet. Dabei mussten vor allem Sicherheitsvorkehrungen nachgerüstet werden, die auf die speziellen Standortbedingungen zurückzuführen sind. Die eigentliche Inbetriebnahme der Pilotanlage verlängerte sich dadurch und es konnte erst ab dem 13. Monat nach Projektbeginn mit dem eigentlichen Betrieb der Anlage begonnen werden. Dennoch wurden in der Inbetriebnahmephase Betriebserfahrungen gewonnen, die für den weiteren Projektverlauf als sehr günstig zu bewerten sind, da sie die Grundlage für ein stabiles Betreiben der Pilotanlage unter den besonderen Standortbedingungen darstellen. Ab dem 13. Projektmonat wurde die Anlage mit Betriebseinstellungen betrieben, die denen der Großanlage entsprachen. (Tabelle 8-1)

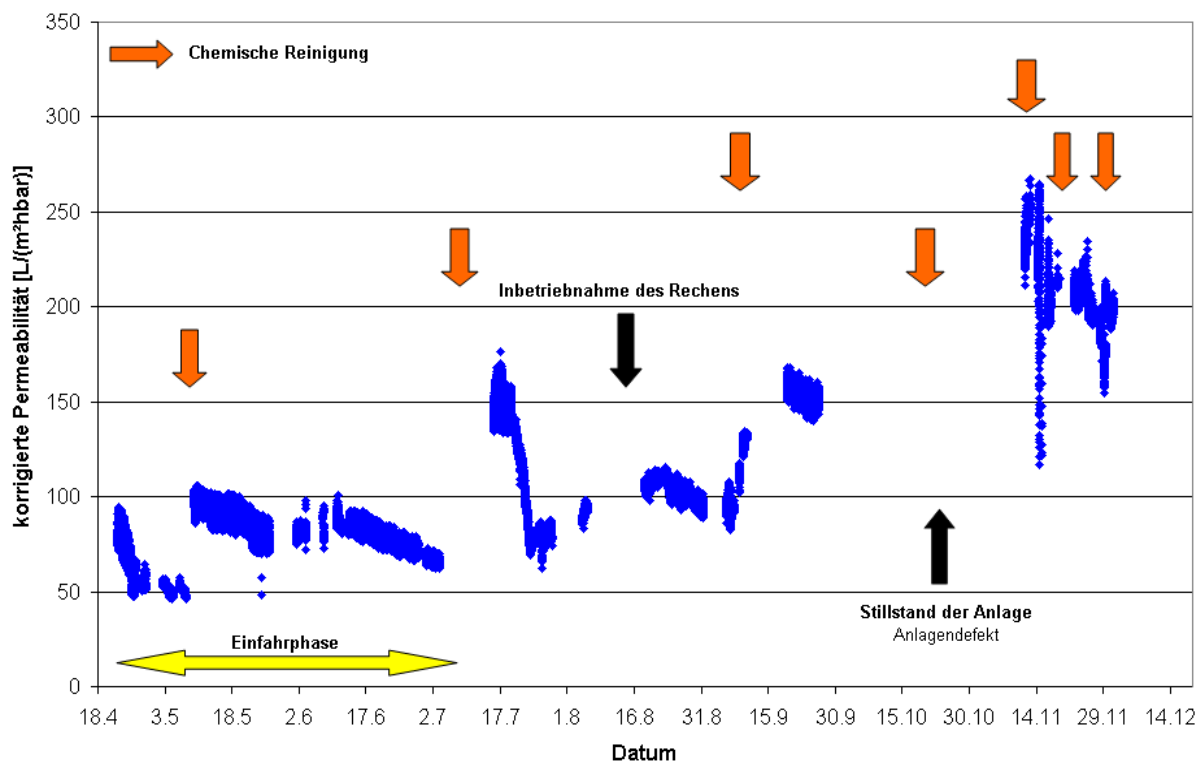


Abbildung 8-2: Permeabilitätsverlauf der ZENON®-Pilotanlage GWK Nordkanal

8.1.2 PURON®-Pilotanlage

Die Versuchsanlage der Firma Koch Membrane Systems (KMS) befindet sich ebenfalls in einem transportablen Standard-Container und wurde im Anschluss an die Untersuchungen der Pilotanlage ZENON® auf dem Gelände des Gruppenklärwerkes Nordkanal betrieben.

Die eigentliche Filtration des Belebtschlammes findet auch hier in einem externen 900 L Behälter statt, in dem zwei identische PURON®-Membranmodulreihen mit einer Membranfläche von jeweils 30 m² installiert sind. Die Membranmodulreihen setzen sich aus je 9 Membranbündel mit ca. 220 Einzelfasern zusammen. Die Membranfasern haben eine Länge von 1,8 m und einen Außendurchmesser von 2,6 mm, woraus sich eine Membranfläche von 3,33 m² pro Bündel und 30 m² pro Modulreihe ergibt.

Zwei Exzentrerschneckenpumpen fördern den Belebtschlamm aus der Nitrifikation der Kläranlage Nordkanal in die beschriebene Filtrationseinheit und wieder zurück in das Belebungsbecken. Die Schlammzulaufpumpe wird manuell mit Volumenströmen von 5-20 m³/h eingestellt, während die Schlammrücklaufpumpe, abhängig vom Füllstand im Überlaufrohr des Filtrationstankes, mithilfe eines Frequenzumrichters automatisch geregelt wird. Eine Permeatpumpe (750-3000 L/h) saugt das biologisch gereinigte Wasser, genau wie bei dem ZENON®-Modul, durch die Membranfasern aus dem Schlamm und fördert dieses in einen Sammelbehälter (CIP-Tank) mit einem Volumen von 300 L, das für die zyklische Rückspülung der Membranen benötigt wird. Neben den Rückspülungen findet zusätzlich eine zyklische Luftspülung statt, die wahlweise in konstanter oder in gepulster Form mit Luftmengen bis zu max. 70 m³/h erfolgen kann.

Die Pilotanlage ist aufgrund möglicher Lufteinschlüsse in den Leitungen und in den Membranen (Kap. 8.2.2) mit einer sog. „Ventilation“ und einer sog. „De-Aeration“ ausgestattet. Während bei der „Ventilation“, durch das Öffnen eines Ventils eine Rückspülung direkt in den Filtrationstank und nicht durch die Membran erfolgt, mit dem Ziel die Rohrleitungen zu entlüften, erfolgt bei der „De-Aeration“ durch eine Rückspülung mit anschließender Filtration mit jeweils maximalen Volumenstrom, eine Entlüftung der Membranfasern, um eventuelle Gasansammlungen aus dem System zu entfernen.

Die Datenerfassung der Versuchsanlage ermöglicht die Aufnahme folgender Messwerte:

- Absolutdruck
- Temperatur und Füllstand im Filtrationstank
- pH-Wert in der Permeatleitung
- Permeatvolumenstrom
- Zulaufvolumenstrom
- Luftvolumenstrom
- Füllstand im Überlaufrohr

Beim Betrieb der Versuchsanlage lassen sich folgende Parameter variieren:

- Zulauf- bzw. Ablaufvolumenstrom
- Permeat- bzw. Rückspülvolumenstrom
- Filtrations- und Rückspüldauer
- Luftspülmenge und Länge der Luftspülungs- und Pausenintervalle



Abbildung 8-3: PURON®-Pilotanlage

Die Inbetriebnahme der PURON®-Anlage erfolgte Ende Mai 2006. Nach einer zweimonatigen Einfahrphase stellte sich ein stabiler Betrieb auf einem Permeabilitätsniveau zwischen 100 – 150 L/(m²hbar) ein.

Tabelle 8-2: Standardparametereinstellung PURON®-Pilotanlage GKW Nordkanal

Parameter	Einheit	Standardeinstellung
Filtrationszeit	[s]	315
Rückspülzeit	[s]	20
Permeatflux	[L/m ² h]	25
Schlammzulauf	[m ³ /h]	10
TS	[g/L]	10 - 12
Belüftungszeit ON/OFF	[s]	10/15

Ziel der ersten Versuchsphase war es eine Vergleichsdatenbasis zu erschaffen, auf die die Auswirkungen zukünftiger Variationen der Betriebsparameter bezogen werden können. D.h. die Permeabilitätsentwicklung während dieser im Folgenden dargestellten Betriebszeit dient als Referenz, um Gradienten der Permeabilität infolge von Variationen der Betriebsparameter bewerten zu können. In der folgenden Versuchsphase erfolgt zunächst die Variation der einzelnen Betriebsparameter und die Critical Flux Bestimmung. Nach einem sechswöchigen Stillstand der Anlage erfolgten abschließende Untersuchungen zur Effizienz chemisch unterstützter Reinigungen.

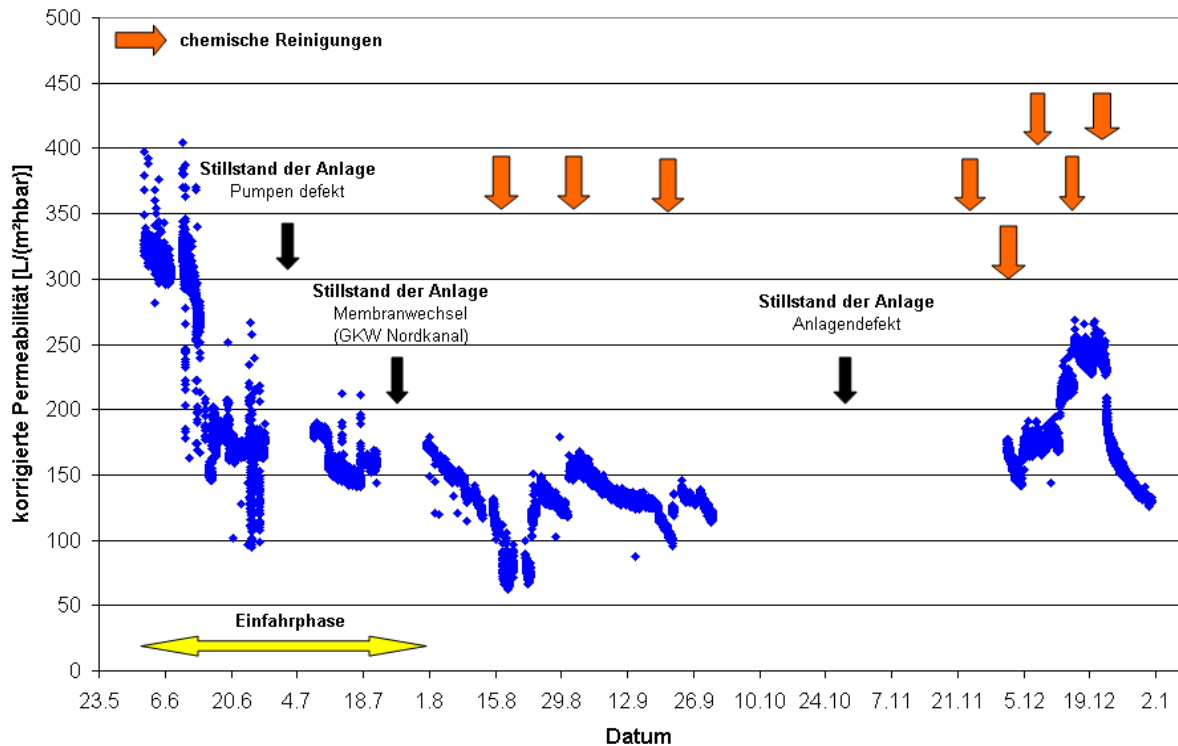


Abbildung 8-4: Permeabilitätsverlauf der PURON®-Pilotanlage GWK Nordkanal

8.1.3 PURON®-MBR-Pilotanlage

Die PURON®-MBR-Anlage steht in einem Container auf dem Gelände der vom Wasserverband Eifel-Rur (WVER) betriebenen kommunalen Kläranlage Aachen-Eilendorf (87.000 EW). Der Ablauf der Vorklärung dieser konventionellen mechanisch- biologischen Kläranlage bildet den Zulauf für den Membranbioreaktor. Sowohl das Permeat als auch der anfallende Überschussschlamm des MBR werden dem Rücklaufschlammstrom der Großkläranlage zugeführt.

Der Membranbioreaktor ist in vier Kammern unterteilt, die Membrankammer (100 L), einem Nitrifikations- und einem Denitrifikationsraum (jeweils 200 L) sowie einem Ausgleichsbehälter zu Niveauregulierung (200 L). Dieser ist im normalen Betrieb etwa zur Hälfte gefüllt; somit beträgt das Belebtschlammvolumen des MBR ca. 600 L.

Die Membrankammer verfügt über einen Überlauf in die Denitrifikationskammer. Dort erfolgt die Abwasserzugabe. Die Rezirkulation erfolgt über eine Exzentrerschneckenpumpe vom Ausgleichstank in die Membrankammer. Zusätzlich zu den bestehenden Komponenten verfügt die Anlage nach einigen Umbaumaßnahmen über eine Fällmitteldosierung zur chemischen Phosphorelimination und eine Permeatrückführung zur Zulaufverdünnung. Die Fällmittelzugabe erfolgt über eine Dosierpumpe in die Denitrifikationskammer, die Permeatrückführung erfolgt in den Ausgleichstank.

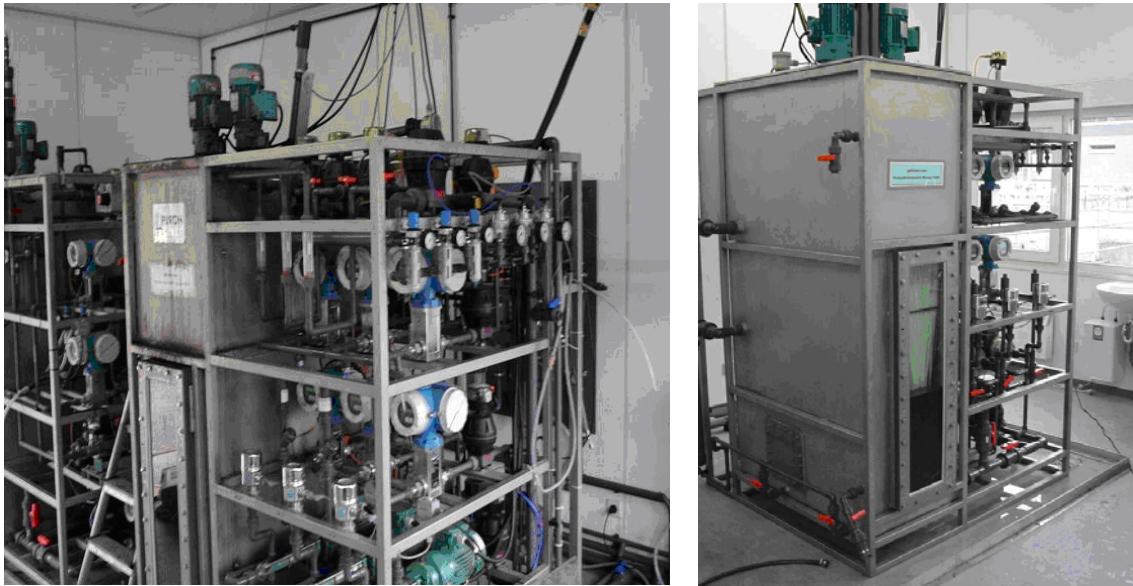


Abbildung 8-5: MBR Eilendorf

Die Filtrationsstufe der Anlage ist mit drei separaten Filtrationssträngen ausgestattet. Drei baugleiche PURON® -Membranbündel, die parallel in der gleichen Membrankammer betrieben werden, sind unabhängig voneinander regelbar. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, dass alle drei Stränge unter den gleichen äußeren Bedingungen (dieselbe Belebungsstufe, nebeneinander angeordnet) zeitgleich mit variierten Parametern betrieben werden können und anschließend direkt vergleichbar sind. Die Membranbündel setzen sich aus je 222 Einzelfasern zusammen. Die Membranfasern haben eine Länge von 1 m und einen Außendurchmesser von 2,5 mm. Daraus ergibt sich pro Strang eine Filterfläche von 1,74 m².

Beim Betrieb der Versuchsanlage lassen sich folgende Parameter variieren:

- Filtrations- und Rückspülfluss
- Filtrations- und Rückspüldauer
- Spülluftmenge
- Länge der Luftspülungs- und Pausenintervall
- Rezirkulationsvolumenstrom
- Sauerstoffgehalt Nitrifikationskammer
- Füllstand Ausgleichstank
- Automatischer Überschussschlammabzug

Der Luftvolumenstrom für die Membranspülung, die Dosierung des Fällmittels und die Permeatrückführung sind nicht in der Steuerung integriert und müssen manuell eingestellt werden.

Die Datenerfassung der Pilotanlage ermöglicht zudem folgende Messwertaufnahme:

- Sauerstoffgehalt & Temperatur in der Nitrifikationskammer
- Füllstand im Ausgleichstank
- Rezirkulationsstrom
- TS - Gehalt im Rezirkulationsstrom
- Volumenstrom jedes Filtrationsstranges
- Absolutdruck jedes Filtrationsstranges

Tabelle 8-3: Standardparametereinstellung PURON®-MBR-Pilotanlage Eilendorf

Parameter	Einheit	Standardeinstellung
Filtrationszeit	[s]	250
Rückspülzeit	[s]	30
Permeatflux	[L/m ² h]	20
TS	[g/L]	10 - 12
Belüftungszeit ON/OFF	[s]	12/24

In Abbildung 8-6 ist der Permeabilitätsverlauf des ersten Stranges der Pilotanlage dargestellt. Auf die Darstellung der anderen beiden Stränge wurde verzichtet, da sich die Gesamtverläufe der Permeabilität nur geringfügig von dem ersten Strang unterschieden.

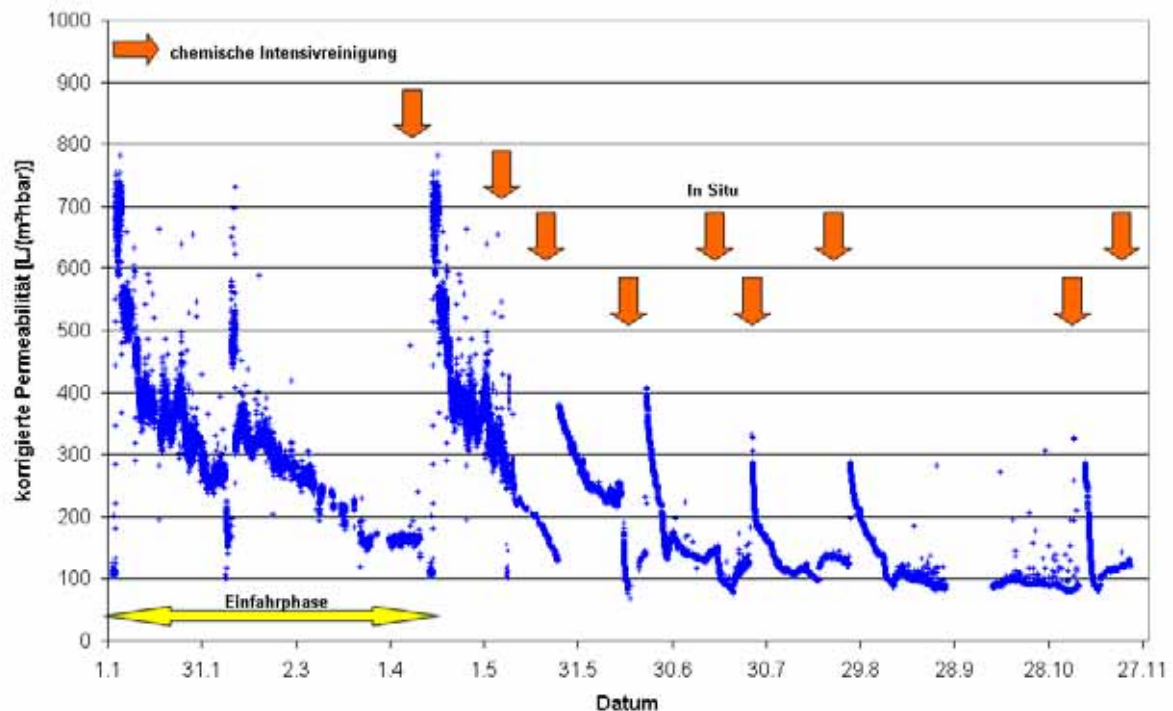


Abbildung 8-6: Permeabilitätsverlauf des ersten Stranges der PURON®-MBR-Pilotanlage Eilendorf

Nach der viermonatigen Einfahrphase stellte sich, ebenso wie bei der PURON®-Anlage in GKW Nordkanal, ein stabiles Permeabilitätsniveau bei ca. 150 L/(m²hbar) ein. Um auch längere Versuchsreihen zu ermöglichen, und in etwa gleiche Ausgangspermeabilitäten zu schaffen, wurde bei vor jedem Versuch eine Intensivreinigung durchgeführt.

8.1.4 Kubota®/PURON®-Referenzanlagen

Die labortechnischen Referenzanlagen verfügen über ein Bioreaktorvolumen von jeweils rund 260 L. Die jeweils baugleichen, aus Edelstahl gefertigten Reaktoren können durch Einsetzen einer Trennwand in eine unbelüftete Denitrifikationszone (DN) und eine belüftete Nitrifikationszone (N) im Volumenverhältnis von ca. 1:1 unterteilt werden. Hierdurch ist es möglich, die Anlagen je nach Abwasserzusammensetzung bzw. Reinigungsziel einstufig (nur belüftet) oder zweistufig (vorgeschaltete DN / nachgeschaltete N) zur gezielten Stickstoffentfernung zu betreiben. In den hier durchgeführten Versuchen wurde auf eine Unterteilung der Anlagen in belüftete und unbelüftete Zone verzichtet – die Reaktoren wurden als reine Nitrifikationszone betrieben.

Die Anlagen sind mit diversen Sonden zur Füllstands-, Temperatur-, Prozessdruck-, Sauerstoff- und pH-Wert-Messung ausgestattet. Neben den Online-Messungen (Fluss, Druck, Temperatur, Füllstand), die in einem Datenlogger gespeichert werden, werden die relevanten Betriebsgrößen zur Überwachung mittels Handmessungen täglich auf handschriftlichen Protokollen erfasst.

Für die Beschickung der Anlagen wird Abwasser aus dem Zulauf zur biologischen Stufe der KA Soers entnommen. Die Beschickung erfolgt nicht kontinuierlich sondern füllstandsgesteuert, so dass geringe Schwankungen in der Füllhöhe der Reaktoren (rund 3 cm) unvermeidbar sind.

Für die Einstellung der unterschiedlichen Schlammalter in den beiden Anlagen wurde unter Berücksichtigung des Trockensubstanzgehaltes möglichst täglich eine Überschussschlamm-entnahme durchgeführt. Der Abwasserzulauf unterliegt hinsichtlich der Nährstofffracht Schwankungen, da die Anlagen füllstandsgesteuert betrieben werden. Daher gestaltete sich die Einhaltung von unterschiedlichem Schlammalter und gleichem Trockensubstanzgehalt in den Anlagen als sehr schwierig und zeitintensiv.

8.1.5 Referenzanlagen in 2005

Die homogene Durchmischung beider Reaktoren wird durch ein Rührwerk mit einer Drehzahl von 20 min⁻¹ bzw. Belüfter gewährleistet. Zur Belüftung wird ein Seitenkanalverdichter mit einem Luftvolumenstrom von 0,5 bis 6 Nm³/h pro Anlage betrieben.

In beiden Anlagen sind zwei baugleiche Kubota-MF-Plattenmodule zur Belebtschlammabtrennung installiert. Die Belüftung wurde mittels Membranbelüftern gewährleistet, wobei die Aufströmkanäle und die Einhausung der Membranplatten unterschiedlich ausgeführt sind. Die Betriebsgrößen der beiden Referenzanlagen lagen während des Versuchszeitraumes in den in Tabelle 8-4 aufgeführten Bereichen.

Tabelle 8-4: Betriebsgrößen und Betriebsbereich der Referenzanlagen (2005)

Bioreaktor Referenzanlage (2005), 15 d und 30 d	
Betriebsgrößen	Betriebsbereich
pH	6,7 bis 8,1
Sauerstoffgehalt	> 2 mg/L
Temperatur	12 bis 20 °C
TS-Gehalt	11 g/L

Nach einer Einfahrphase von rund 6 Wochen folgte in der stationären Betriebsphase (ab Mitte Februar 2005) eine sukzessive Annäherung des Schlammalters an die Sollvorgabe von 15 bzw. 30 d durch gezielte Überschussschlamm-Entnahme.

Der Verlauf der TS-Entwicklung sowie das Schlammalter über den gesamten Versuchszeitraum für die Referenzanlagen sind in Abbildung 8-7 und Abbildung 8-8 dargestellt. Bei beiden Anlagen konnte der vorgegebene TS-Gehalt von 11 g/L im Bioreaktor nahezu über den gesamten Versuchszeitraum eingestellt werden. Der Schwankungsbereich der Schlammalter resultiert zum einen aus der zwingenden Einhaltung des Soll-TS-Gehalts im Bioreaktor bei gleichzeitiger Abnahme des Tageszulaufs (CSB-Tagesfracht) bedingt durch Membranfouling und zum anderen aus Mehrmengen bei der Probennahme, die insbesondere bei der Referenzanlage 2 um 60% über der für das Schlammalter erforderlichen Überschussschlamm-entnahme lag.

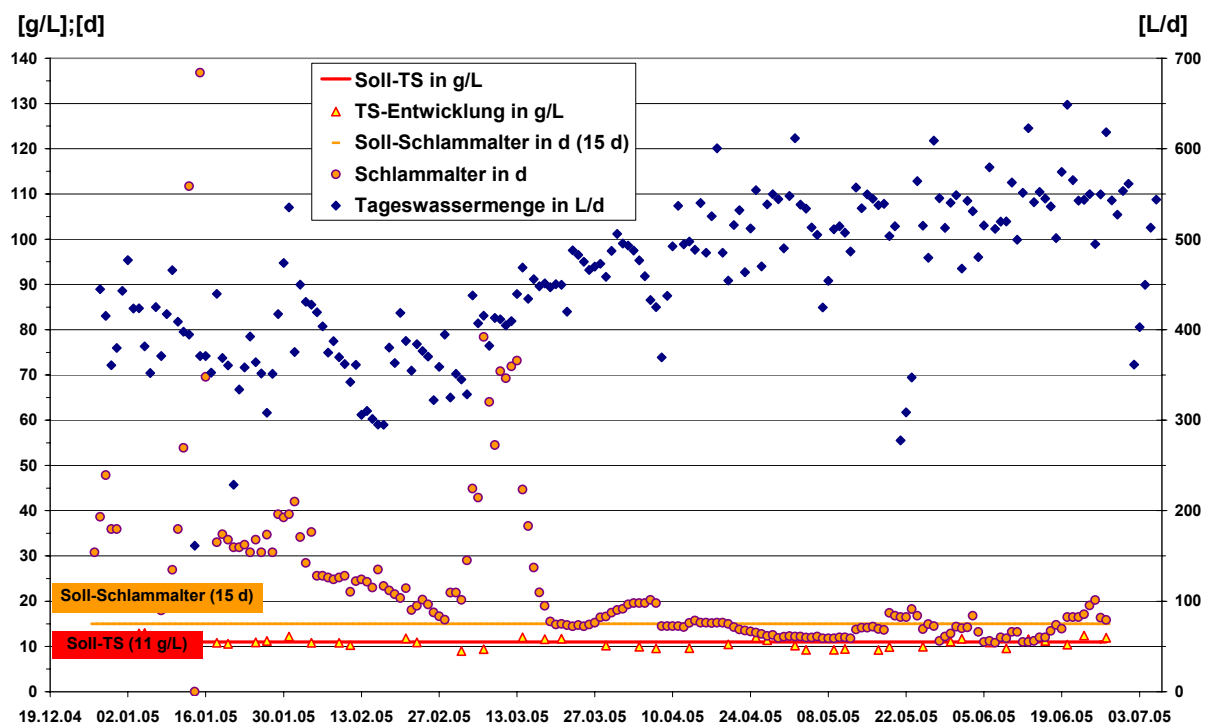


Abbildung 8-7: Trockensubstanzgehalt, Schlammalter und Tageswassermenge der Referenzanlage mit einem Schlammalter von 15 d

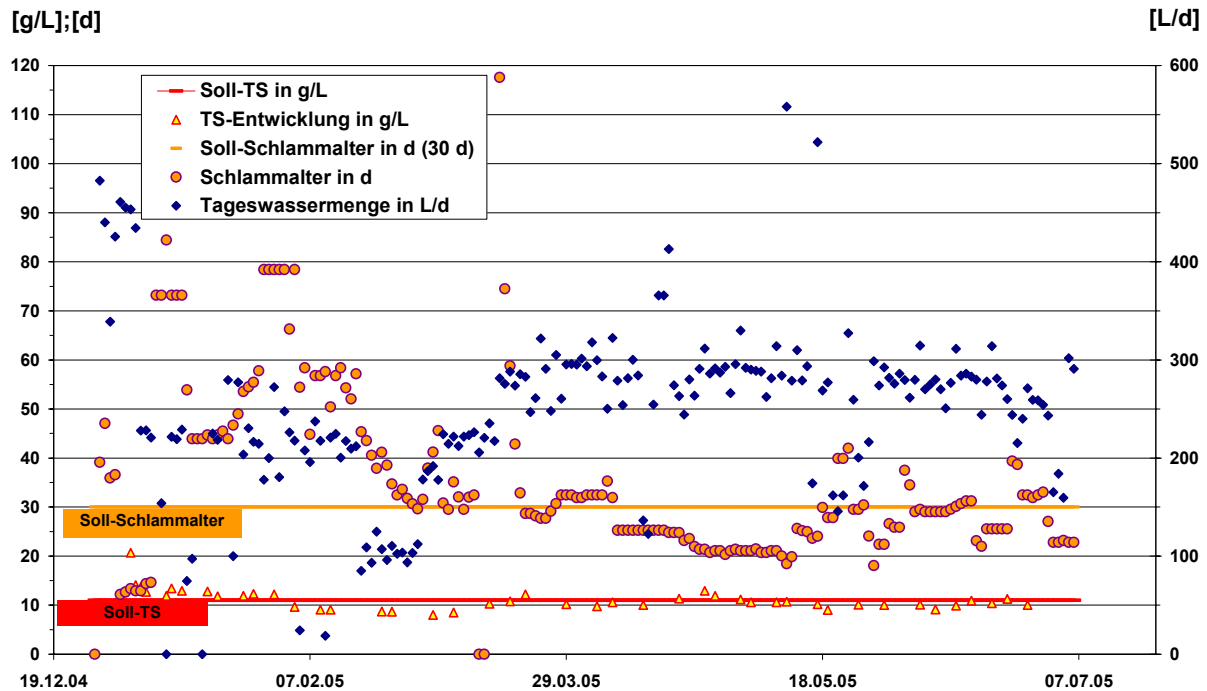


Abbildung 8-8: Trockensubstanzgehalt, Schlammalter und Tageswassermenge der Referenzanlage mit einem Schlammalter von 30 d

8.1.6 Referenzanlagen in 2006

Die Referenzanlagen wurden 2006 in leicht modifizierter Form erneut in Betrieb genommen. Zunächst wurden beide Anlagen wie in 2005 jeweils mit einem Rührwerk und einem Rohrmembranbelüfter betrieben. Da es im Laufe des Betriebes zu Problemen mit Bildung von Totzonen gab und eine ausreichende Sauerstoffsättigung im gesamten Reaktor dauerhaft gefährdet war, wurde ein Umbau der Anlagen erforderlich. Daher wurden die Rührwerke und die Rohrmembranbelüfter ausgebaut und durch Tellerbelüfter ersetzt. Eine zusätzliche Einrichtung zur Umwälzung des Reaktorinhaltes war nun nicht mehr erforderlich.

Die Betriebsgrößen der beiden Referenzanlagen lagen während des Versuchszeitraumes in den in Tabelle 8-5 aufgeführten Bereichen. Dieser Betriebsbereich wurde nach einer rund 4-monatigen Einfahrphase der Anlagen erreicht und im weiteren Betrieb beibehalten.

Tabelle 8-5: Betriebsgrößen und Betriebsbereich der Referenzanlagen (2006)

Bioreaktor Referenzanlage (2006), 15 d und 30 d	
Betriebsgrößen	Betriebsbereich
pH	> 7
Sauerstoffgehalt	0,1* bis 6,1 mg/L
Temperatur	11 bis 25 °C
TS-Gehalt	12 g/L

*kurzfristiger Wert

Für die Anfahrphase der Anlagen, in die das zeitintensive Heranzüchten des Schlammes auf einen Trockensubstanzgehalt von rund 12 g/L, bei einem Schlammalter von 15 und 30 d fiel, wurden andere Module als für den bei stabilen Verhältnissen folgenden Versuchsbetrieb verwendet. Für den stabilen Versuchsbetrieb wurden zwei für die Referenzanlagen angefertigte Module der Firma Puron eingebaut. Jedes Modul besteht aus jeweils drei Hohlfasermembranbündeln und ist mit der gleichen Belüftungseinrichtung ausgestattet. Da die Referenzanlagen mit einem unterschiedlichen Schlammalter betrieben werden sollten, aber für beide Anlagen ein Fluss von 15 L/(m²*h) vorgesehen war, wurde die aktive Membranfläche bei dem Modul der Referenzanlage mit einem Schlammalter von 30 d reduziert, in dem eines der Bündel nicht an den Permeatabzug angeschlossen wurde. Dies geschah, indem die Module bezüglich der Überströmung durch die Belüftung und bezüglich der Flüsse identisch betrieben wurden. Damit ergaben sich für den Betrieb zwischen den Referenzanlagen die in Tabelle 8-5 aufgeführte Unterschiede bezüglich Schlammalter und aktiver Membranfläche. Um einen gleichen Betrieb der Module und besonders eine vergleichbare Überströmung der Membranen durch die Belüftung zu gewährleisten, wurden die Module äußerlich identisch konstruiert. Dieser Aspekt ist wichtig für die Untersuchung des Membranfoulings.

Tabelle 8-6: Unterschiede im Betrieb zwischen den Referenzanlagen in 2006

	Referenzanlage (15 d)	Referenzanlage (30 d)
aktive Membranfläche [m²]	2,23	1,43

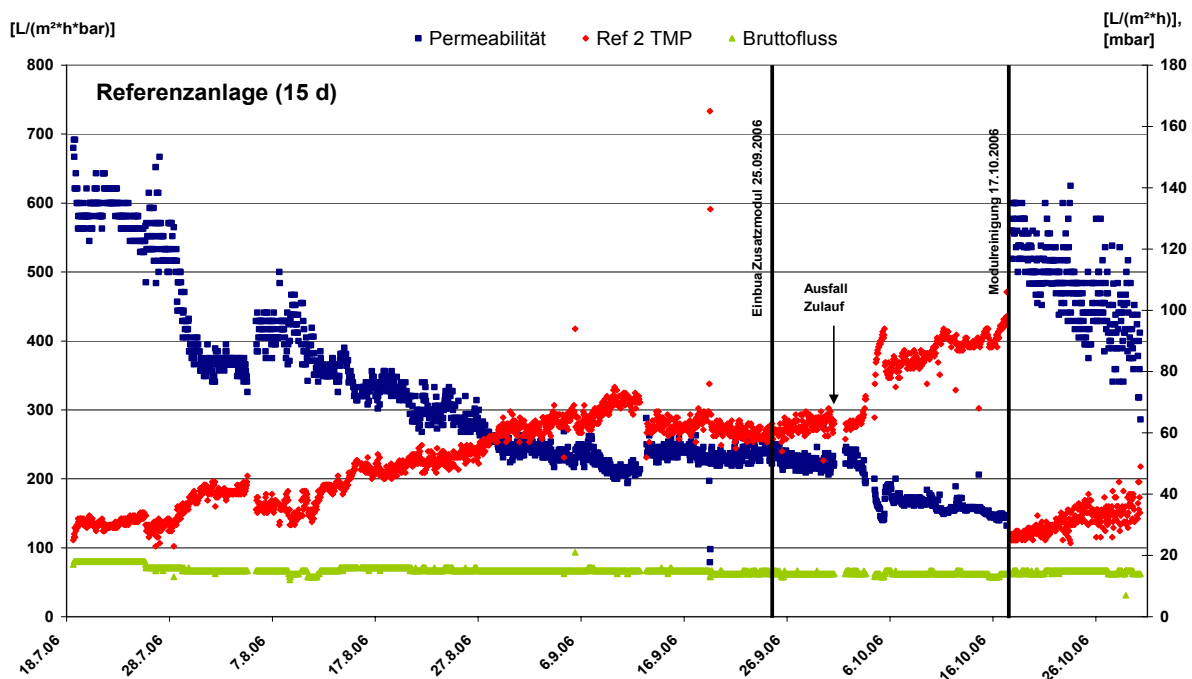
In Abbildung 8-9 und Abbildung 8-10 sind die Betriebsparameter der Referenzanlagen bezüglich Soll- und Ist-Schlammalter und Trockensubstanzgehalt sowie die Tageswassermenge dargestellt. Die beiden Graphen zeigen die Betriebswerte ab dem Einbau der neuen Puron-Module.

Am 17.10.2006 wurde bei beiden Modulen eine externe chemische Intensivreinigung verbunden mit einer Membranfaserentnahme vor und nach der Reinigung durchgeführt. Die Reinigung erfolgte in zwei Schritten mit NaOCl (1.000 ppm) und Zitronensäure (2.000 ppm) für je zwei Stunden. Gut zu erkennen ist in Abbildung 8-9 und Abbildung 8-10, dass mit der Modulreinigung am 17.10.2006 die Anfangspermeabilitäten und –flüsse nicht mehr ganz erreicht werden konnten, die Reinigung aber insgesamt die Leistung der Module erheblich steigern konnte. Vor und nach den einzelnen Reinigungsschritten wurden jeweils die Reinwasserpermeabilität und der Transmembrandruck bestimmt. Die dabei erzielten Ergebnisse werden in Tabelle 8-7 zusammengestellt. Bei Betrachtung der Werte wird deutlich, dass erst durch den zweiten Reinigungsschritt mit Zitronensäure eine nahezu identische Leistungsfähigkeit beider Module erreicht werden konnte. Nach dem ersten Reinigungsschritt mit Hypochlorit war besonders hinsichtlich der Permeabilität ein großer Unterschied von 100 L/(m²*h*bar) zwischen den beiden Modulen festzustellen.

Tabelle 8-7: Reinwasserpermeabilität und Transmembrandruck vor und nach der externen chemischen Intensivreinigung

	Permeabilität [L/(m ² *h*bar)]		Transmembrandruck [bar]	
	Ref. (15 d)	Ref. (30 d)	Ref. (15 d)	Ref. (30 d)
vor der Reinigung	123	152	0,099	0,102
nach der Reinigung mit NaOCl	387	287	0,033	0,051
nach der Reinigung mit NaOCl und Zitronensäure	359	369	0,044	0,044

In Abbildung 8-9 ist für den 25.09.2006 in der Referenzanlage (15 d) der Einbau eines Zusatzmoduls vermerkt. Der Einbau wurde erforderlich, da das Schlammwachstum im Reaktor zu gering war und daher die Zulaufkraft erhöht werden musste. Da die Puron-Module in beiden Anlagen aber weiterhin mit dem gleichen Fluss von rund 15 L/(m²*h) betrieben werden sollten, konnte der Zufluss nur durch Einbau eines zusätzlichen Moduls erhöht werden, mit dem dann auch gleichzeitig die zusätzlich auftretende Menge an Permeat abgezogen werden konnte. Als Zusatzmodul wurde ein Zenon-Modul mit einer Membranfläche von 1 m² verwendet, so dass eine Zulaufhöhung um rund 160 L/d (rund 22%) realisiert werden konnte.

**Abbildung 8-9: Ergebnisse des Betriebes für ein Schlammalter von 15 d (Datenschreiber)**

Die Entwicklung von Soll-Trockensubstanzgehalt und Soll-Schlammalter in den beiden Referenzanlagen wurde möglichst täglich kontrolliert. Trotzdem war die Einhaltung der Parameter aufgrund der schwankenden Frachten im Zulauf nicht immer exakt möglich.

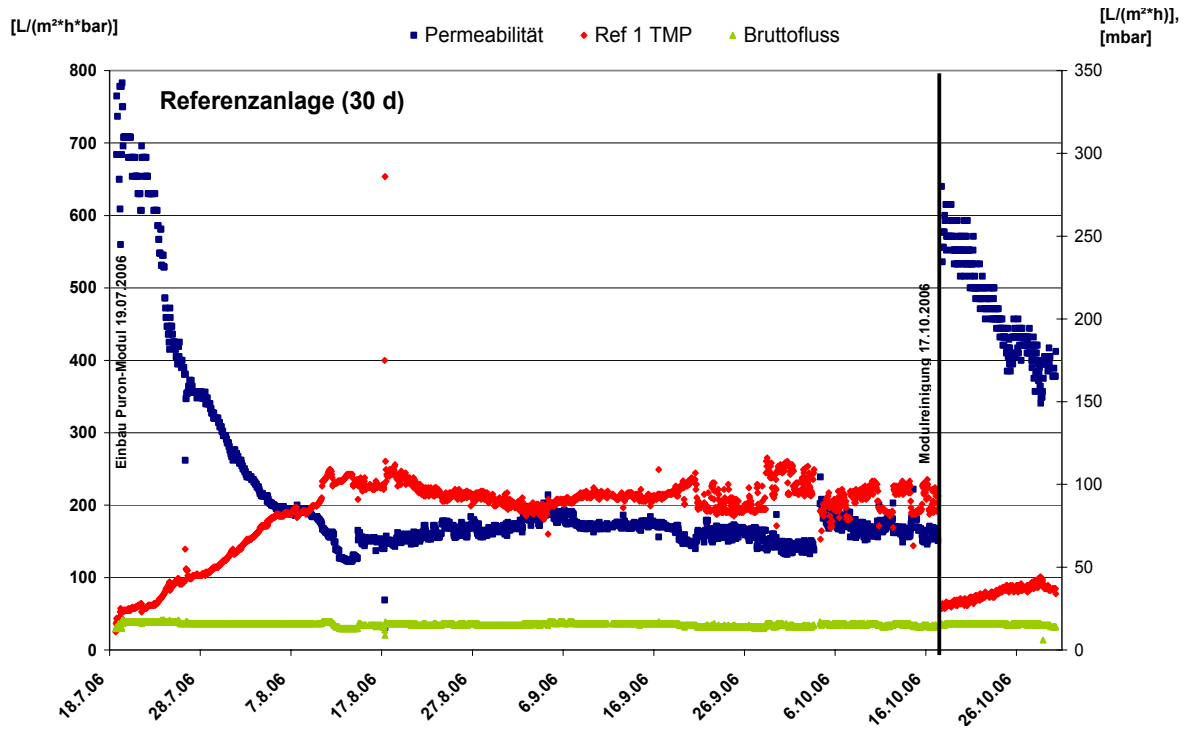


Abbildung 8-10: Ergebnisse des Betriebes für ein Schlammalter von 30 d

In Abbildung 8-11 und Abbildung 8-12 ist der Verlauf von Schlammalter und Trockensubstanzgehalt über den Versuchszeitraum dargestellt.

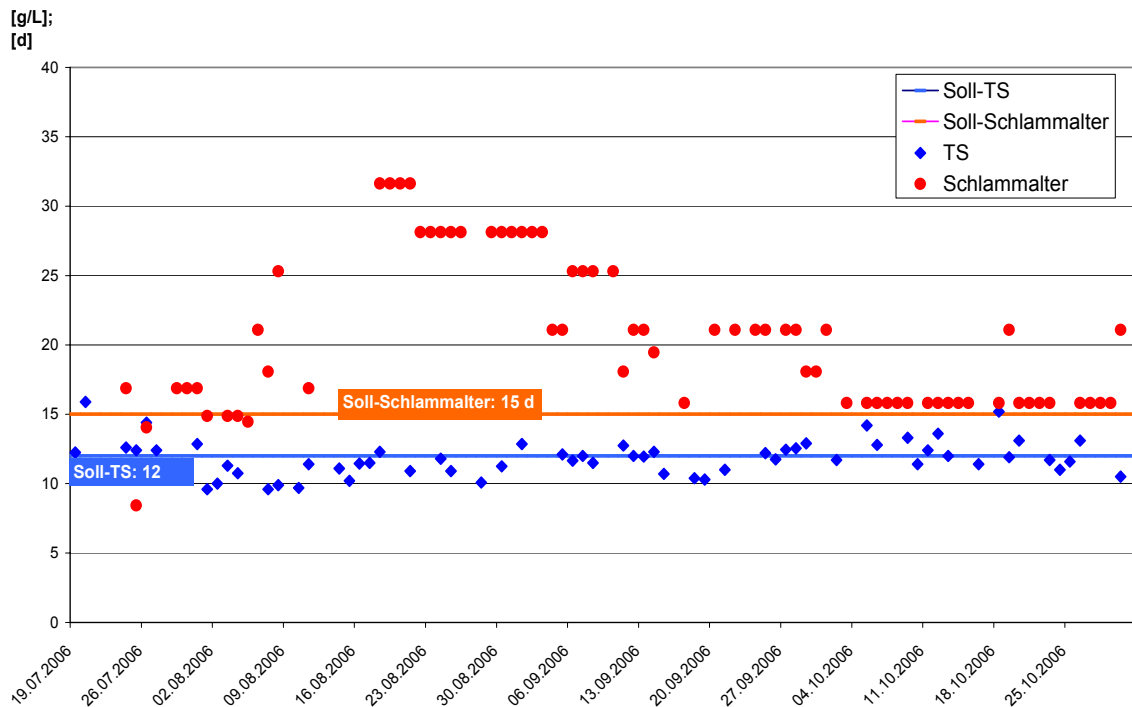


Abbildung 8-11: Schlammalter und Trockensubstanzgehalt (TS) in der Referenzanlage mit Schlammalter 15 d (Protokoll)

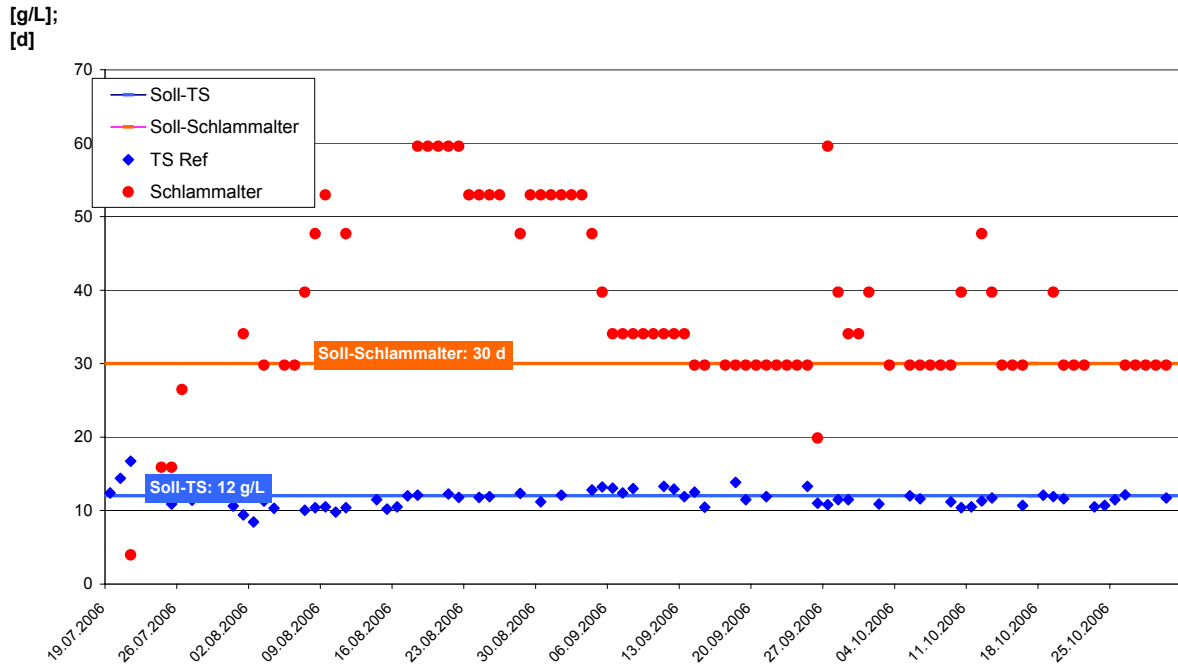


Abbildung 8-12: Schlammalter und Trockensubstanzgehalt (TS) in der Referenzanlage mit Schlammalter 30 d (Protokoll)

Dabei wird deutlich, dass vor allem im Monat August 2006 das Schlammwachstum stark verlangsamt war oder sogar ganz stagnierte. Das erklärt, warum das gewünschte Schlammalter nur begrenzt eingehalten werden konnte. Werden die Daten des Zulaufs zur biologischen Stufe der Kläranlage Soers und die aus dem Zulauf resultierenden CSB-Schlammbelastungen in den Referenzanlagen betrachtet, lässt sich das geringe Schlammwachstum im Monat August erklären.

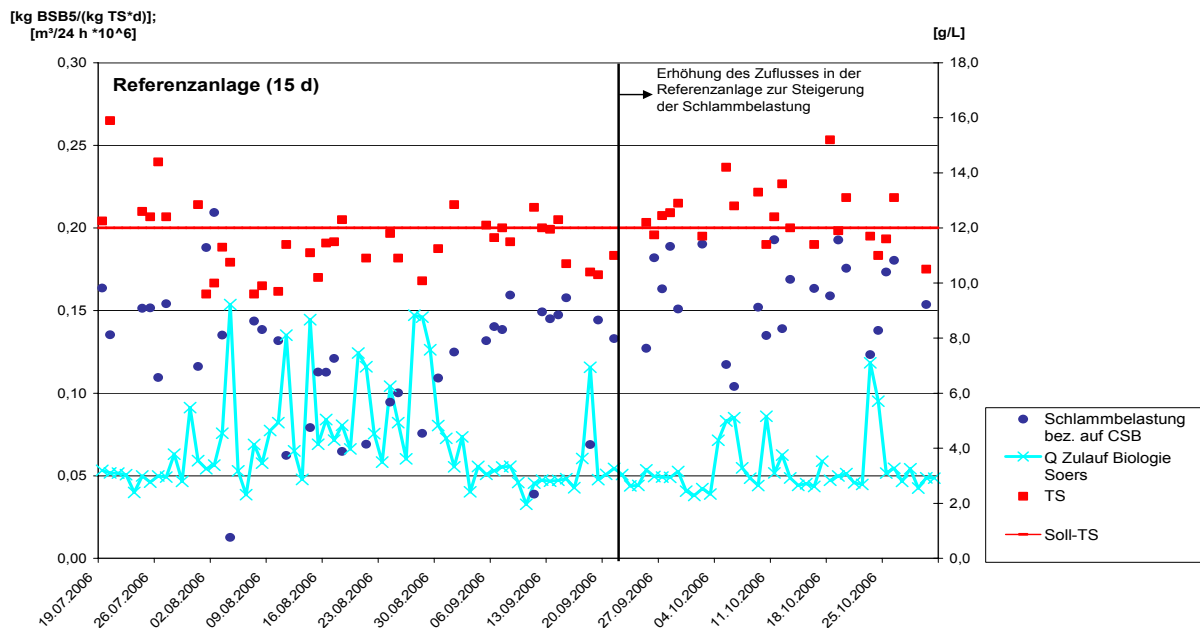


Abbildung 8-13: Schwankungen im Abwasserzulauf zur Kläranlage Aachen Soers und damit verbundene Schwankungen in der Referenzanlage (15 d) bezüglich Schlammbelastung und Schlammwachstum

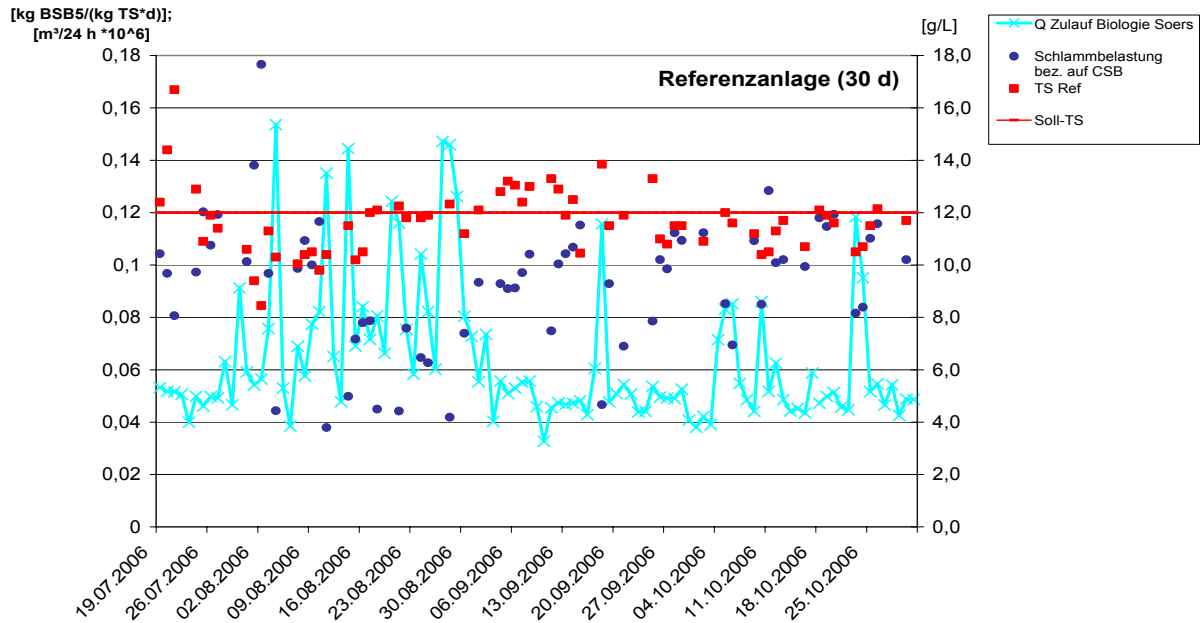


Abbildung 8-14: Schwankungen im Abwasserzulauf zur Kläranlage Aachen Soers und damit verbundene Schwankungen in der Referenzanlage (30 d) bezüglich Schlammbelastung und Schlammwachstum

In Abbildung 8-13 und Abbildung 8-14 sind die Zulaufschwankungen der Kläranlage Soers und die Schlammbelastungen in den Referenzanlagen aufgetragen. Daraus wird deutlich, dass die geringe Schlammbelastung im August 2006 ein ausreichendes Schlammwachstum verhindert hat. Das CSB:BSB₅-Verhältnis im Zulauf wurde für beide Referenzanlagen ermittelt und lag bei 1,5. Dabei ist zu beachten, dass die Daten um den Ausreißer von 2,52 bei den BSB₅-Werten für die Berechnung bereinigt wurden.

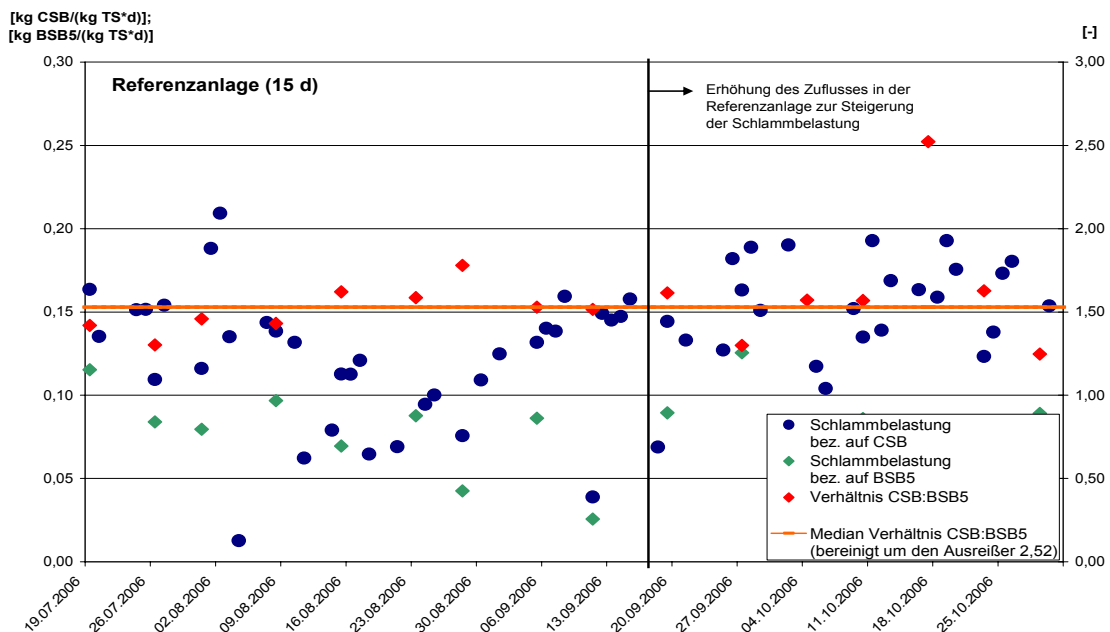


Abbildung 8-15: Schlammbelastung bezogen auf CSB und BSB₅ sowie das Verhältnis CSB:BSB₅ für ein Schlammalter von 15 d

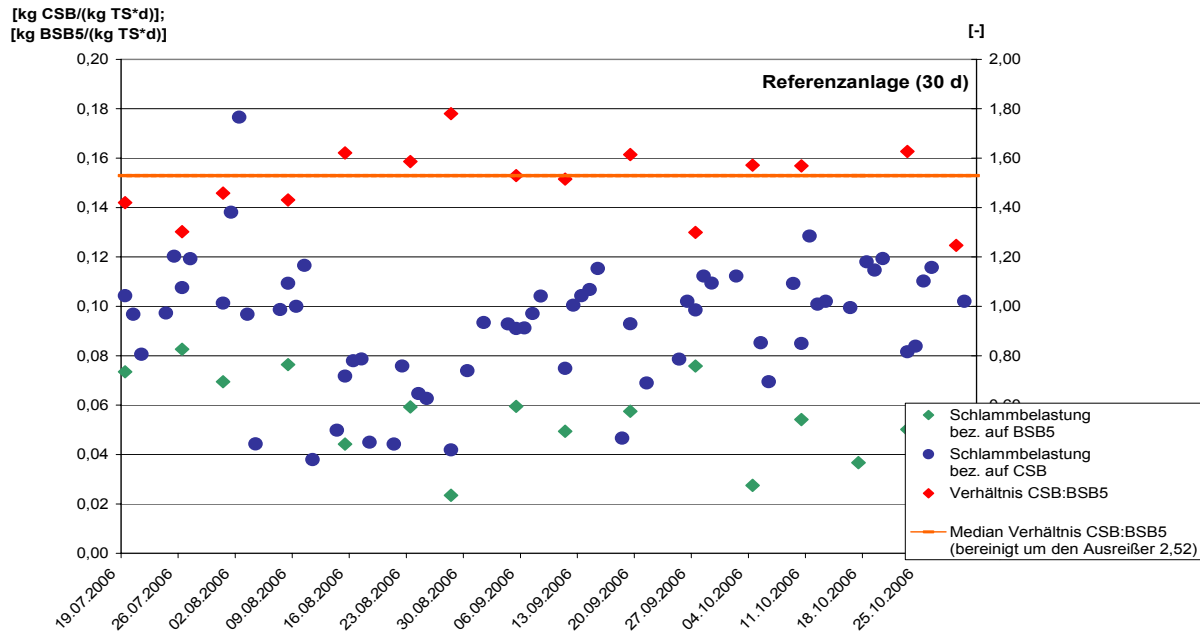


Abbildung 8-16: Schlammbelastung bezogen auf CSB und BSB₅ sowie das Verhältnis CSB:BSB₅ für ein Schlammalter von 30 d

Abbildung 8-17 und Abbildung 8-18 zeigen die Betriebsdaten der Referenzanlagen aus den Handprotokollen, die täglich aufgenommen wurden. Für die Referenzanlage mit einem Schlammalter von 15 d ist deutlich die Erhöhung des Tageszulaufes zu erkennen, die sich aus dem Einbau des oben erwähnten Zusatzmoduls am 25.09.2006 ergab.

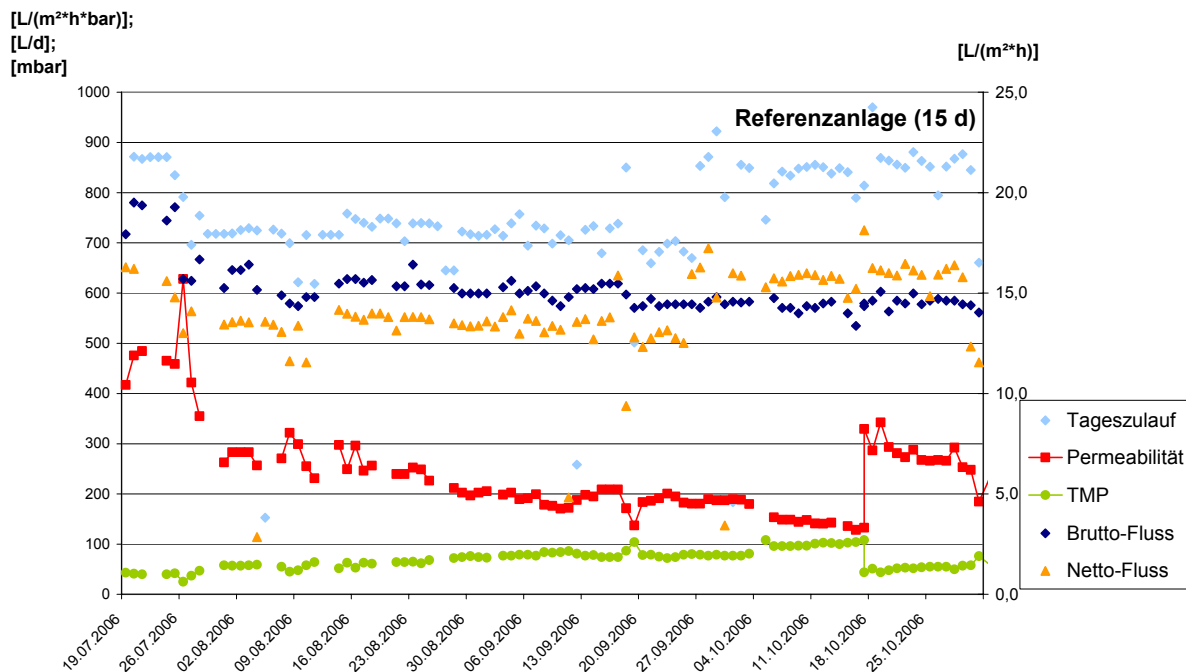


Abbildung 8-17: Ergebnisse des Betriebes für ein Schlammalter von 15 d (Protokoll)

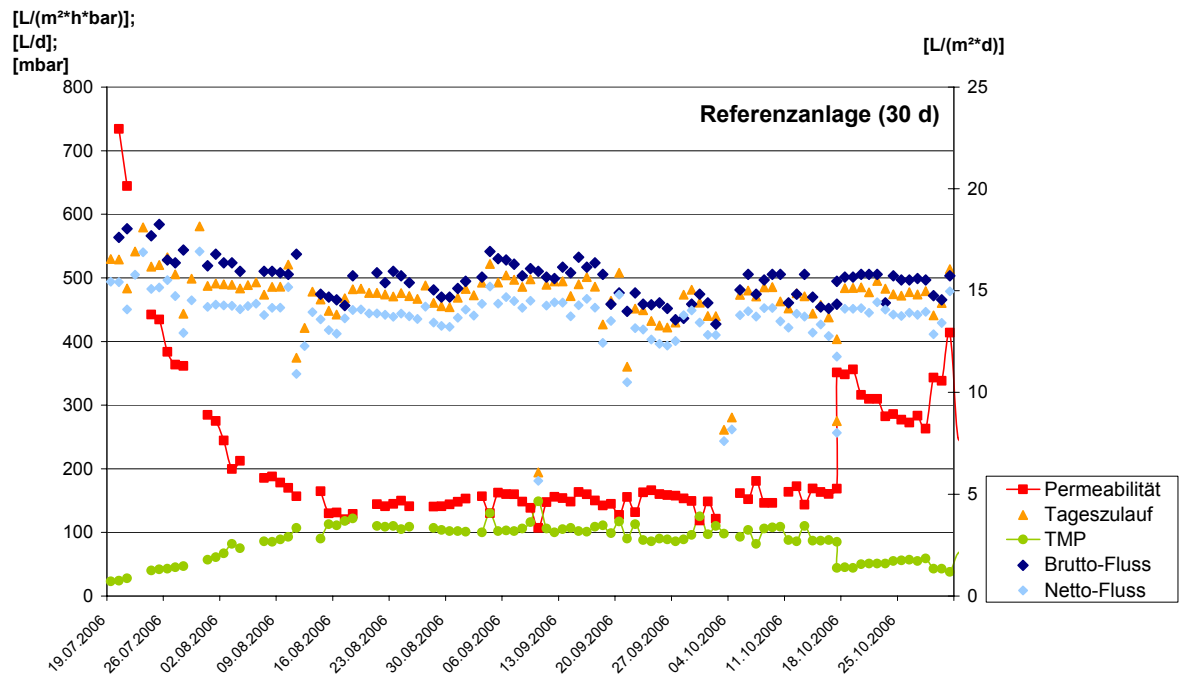


Abbildung 8-18: Ergebnisse des Betriebes für ein Schlammalter von 30 d (Protokoll)

8.2 Ergebnisse des Pilotbetriebes

8.2.1 Einfluss der Vorbehandlung

Der Vorbehandlung des zu reinigenden Abwassers kommt bei der Biomasseabtrennung mit Membranverfahren besonderer Bedeutung zu. Eigene Untersuchungen zur Siebung des Rohabwassers konnten nicht durchgeführt werden. Neuere Erfahrungen zum Betrieb von MBRs zeigten positive Effekte der Siebung eines Belebtschlammteilstromes auf die Verblockungsneigung von Hohlfasermembranen (Erftverband, 2004).

Für die ZENON®-Pilotanlage (Anlage 1) wurde die Verblockungsneigung durch Installation eines 1 mm Lochsiebes untersucht. Aufgrund der starken Permeabilitätsabnahme in der Zeit von März bis Juni 2005, trotz chemischer Reinigungen, wurde das Modul im Juli 2005 aus dem Tank gehoben und der Zustand des Moduls überprüft. Es zeigten sich extreme Verblockungen und Verschlammungen, die in ihrem Ausmaß die Verblockungen der Module der Kläranlage Nordkanal deutlich überstiegen (Abbildung 8-19).



Abbildung 8-19: Modul der ZENON®-Pilotanlage im Juli 2005

Die im Bild sichtbaren dunklen Bereiche waren komplett verblockt. Während der obere Modulbereich vorrangig durch Faserstoffe und darin eingeschlossene Feststoffe verblockt war, war das im Bild linke Viertel des Moduls komplett verschlammung und stand somit als aktive Membranfläche nicht mehr zur Verfügung. Um einen kontinuierlichen Betrieb der Anlage sicherzustellen, musste die genaue Ursache für die Verschlammungen geklärt werden. Neben einer ungünstigen Strömungsführung in der Versuchsanlage, könnte auch eine unzureichende Vorreinigung des Belebtschlammes aufgrund hoher Fest- und Faserstoffe ein Grund für die Verschlammungen darstellen. Das Ausmaß dieser Verschlammungen lässt hier vermutlich auf einen verkanteten Einbau des Moduls schließen, was zur Folge hat, dass einzelne Bereiche im Modul unzureichend belüftet werden und schneller zur Verschlammung neigen. Die schwarze Verfärbung des Belebtschlammes und der stark faulende Geruch des

Schlammes wiesen bereits auf anaerobe Verhältnisse hin. Es hat sich zudem gezeigt, dass sowohl auf der Großanlage als auch in der Versuchsanlage erhebliche Probleme mit Fest- und Faserstoffen bestehen. Extrem hohe Belastungen an EPS und Metallen konnten auch in den Membranuntersuchungen am IHU festgestellt werden. (Tabelle 4-4) Um diese Aspekte genauer zu untersuchen, wurde im August 2005 vor die Versuchsanlage ein 1 mm Lochsiebrechen installiert, der zur Vorsiebung des Belebtschlammes diente (Abbildung 8-20).



Abbildung 8-20: Installation eines 1mm Lochsiebrechens im August 2005

Durch Einsatz des Lochsiebrechens konnte aufgezeigt werden, wie sich die Akkumulation der Feststoffe in den Membranmodulen damit eingrenzen lässt. Erste sichtbare Erfolge zeigten sich bereits bei der chemische Reinigung im September 2005. In Abbildung 8-21 ist das Modul vor der chemischen Reinigung zu sehen. Es wurden lediglich am Modulkopf leichte Verblockungen festgestellt.



Abbildung 8-21: ZENON®-Modul ohne (links) und Modul mit (rechts) Vorsiebung des BS

Weiterhin wurde untersucht, ob durch Siebung des Belebtschlammes eine Veränderung der Belebtschlammstruktur auftritt und welche Auswirkungen diese auf das Fouling und die damit

verbundene Permeabilitätsentwicklung hat. Wiederholte Messungen haben ergeben, dass es durch das anfallende Siebrechergut zu keiner signifikanten Reduzierung des Feststoffgehaltes im Belebtschlamm kommt.

Der wirtschaftliche Betrieb einer Membranbelebung ist in entscheidendem Maße abhängig von einer effektiven Vorbehandlung des Abwassers. Neben den zu entfernenden Fest- und Faserstoffen können aber auch Fette und Öle zu einem verstärkten Fouling führen.

Im weiteren Projektverlauf wurde die Vorbehandlung des Abwassers als Werkzeug zur Foulingkontrolle verstärkt untersucht. DWA (2005) empfiehlt als Vorreinigung für Plattenmembranen Siebe mit Durchgangsweiten von 3 mm, bei Hochfasermembranen je nach Gehalt an Fest- und Faserstoffen Durchgangsweiten von nur 1 mm zu wählen.

Aufgrund des unzureichenden Reinigungserfolges der Siebe des GKW Nordkanals wurden im Februar 2006 neue Trommelsiebe mit 1 mm Maschenweite eingebaut. Der Belebtschlamm, mit dem die PURON®-Pilotanlage (Anlage 2) im Bypass zum GKW Nordkanal beschickt wurde, verfügte somit über eine Vorreinigung mit einem Maschensieb mit Durchgangsweiten von 1 mm. Die Abbildung 8-22 zeigt das ungereinigte Modul der Pilotanlage und bestätigt den Reinigungserfolg der neu installierten Maschensiebe. Das Modul weist weder Verzopfungen noch Verschlammungen auf.



Abbildung 8-22: PURON®-Modul der Pilotanlage Nordkanal

Die Nutzung einer konventionellen Vorklärung wird als alternatives Vorbehandlungsverfahren betrachtet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass besondere Vorkehrungen erforderlich sind, um das Übertreten von Schwimmstoffen in die Belebungsstufe zu verhindern. (DWA, 2005)

Die PURON®-MBR-Pilotanlage (Anlage 3) wurde mit dieser Art der Vorbehandlung betrieben. Die Verblockungsneigung dieser Pilotanlage wird mit den Erkenntnissen für die PURON®-Pilotanlage (Anlage 2) verglichen, die im Bypass zum GKW Nordkanal mit einer Rohwassersiebung (Maschenweite 1 mm) betrieben wurde. Dabei zeigten sich keine signifikanten Unterschiede. Eine konventionelle Vorreinigung (Sedimentationsbecken) kann einen sicheren Schutz vor Verzopfungen von Hohlfasersystemen gewährleisten. Während der gesamten Betriebsdauer konnten keinerlei Verzopfungen oder Verschlammungen an der PURON®-MBR-Pilotanlage (Anlage 3) nachgewiesen werden.

8.2.2 Einfluss des verwendeten Modulsystems

Die Pilotierung erfolgte mit zwei Hohlfasersystemen dem ZENON-ZeeWeed®500c und dem von PURON®. Die wertfreie Beurteilung des Einflusses der zwei Systeme wird bezüglich der Verblockungsneigung und der Foulingneigung geführt. Besonderheiten der Modulsysteme (beispielsweise die stärkere Neigung zur permeatseitigen Gasansammlungen und die damit verbundenen abweichenden Betriebsweisen (De-Aeration) werden betrachtet.

Ein allgemeines Problem unterdruckbetriebener Membranen besteht in der permeatseitigen Ausgasung von im Feed gelösten Gasen. Gemäß dem Henry-Gesetz ist die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten druckabhängig.

$$K_{H,i} = \frac{C_{i,aq}}{p_i} \quad (\text{Formel 8-1})$$

Die Löslichkeitskonstante (Henry-Konstante, K_H) ist dabei eine Funktion der Temperatur. Die Löslichkeit von Gasen nimmt mit steigenden Temperaturen ab. Aufgrund der transmembranen Druckdifferenz sind die im Feed gelösten Gase beim Passieren der Membran einem abrupten Druckabfall ausgesetzt. Es kann zur Überschreitung der Löslichkeit und damit zu einer permeatseitigen Ausgasung kommen.

Die PURON®-Hohlfasern bestehen aus einer asymmetrischen Polyethersulfonmembran, aufgetragen auf einen Gewebeschlauch. Der nominelle Porendurchmesser beträgt nach Angaben des Herstellers 0,05 µm.

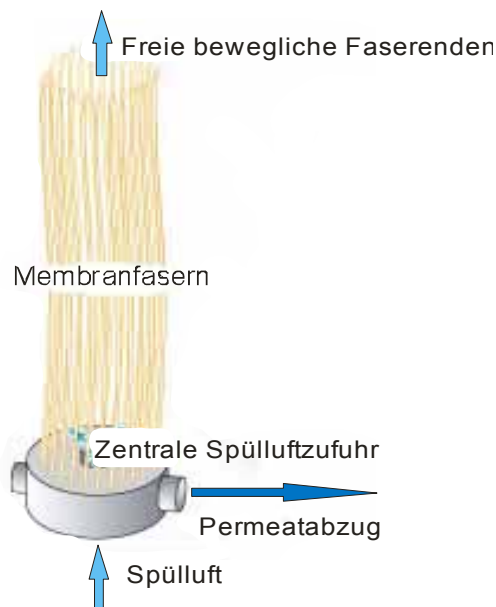


Abbildung 8-23: PURON®-Modul Prinzip, Membranmodul der Pilotanlage

Der Unterschied zum ZeeWeed®-Modul besteht in der einseitigen Einspannung der Membranfasern an ihrem unteren Ende ("Single Header Design"). Die oberen Enden der Fasern sind verschlossen und können sich seitlich frei bewegen. So werden Faserstoffe durch den Spülluftstrom nach oben ausgetragen und können keine Verzopfungen bilden.

Die Membranfasern sind in Bündeln angeordnet, mit einer einzelnen Spülluftdüse in der Bündelmitte. Diese Anordnung soll die Effizienz der Luftspülung maximieren und damit den Druckluftbedarf des Systems senken.

Ein möglicher Nachteil des PURON®-Systems liegt in der einseitigen Einspannung und der dadurch bedingten Permeatabsaugung am Modulfuß begründet. Aufgrund des durch die Permeatabsaugung hergestellten Unterdruckes, kommt es auch hier zu einer permeatseitigen Ausgasung von im Feed gelösten Gasen. Diese sammeln sich im oberen Faserende an und bilden so Gaseinschlüsse, durch die die effektive Faserlänge und damit die filtrationsaktive Oberfläche reduziert werden. Nach Herstellerangaben sollen sich derartige Gaseinschlüsse aber durch die Schleppkraft des Permeatstromes bei entsprechend hohen Flüssen ($\sim 50 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$) austragen lassen.

An der PURON®-Pilotanlage Eilendorf wurden dazu Untersuchungen mit dem Farbstoff Uranin durchgeführt, um die Gaseinschlüsse erkennbar zu machen und ihre Entfernung durch Filtration auf hohem Flussniveau nachzuweisen. Zum Nachweis der Gaseinschlüsse wurde der Farbstoff Uranin ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{OH}_{10}\text{O}_5$) eingesetzt.

Die konzentrierte Uranin-Lösung (ca. $0,5 \text{ g/L}$) wurde dazu so lange mittels Rückspülung ($20 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$) aus dem CIP-Tank durch die Membranen gespült, bis ein Austreten des Farbstoffes durch die Faser in die Membrankammer zu erkennen war. Durch Einpressen von Luft über die Rückspülung wurden künstliche Gaseinschlüsse erzeugt, die dafür sorgten, dass das Faserinnere zu einem großen Teil mit Luft gefüllt war. Im Anschluss wurde eine Filtration mit einem Fluss von $40 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ durchgeführt. Der Fluss scheint jedoch nicht ausgereicht zu haben, da die Elimination nicht vollständig war. In der Abbildung 8-24 (links) ist deutlich erkennbar, dass einzelne Fasern unvollständig eingefärbt sind. Nach der anschließende Filtration (De-Aeration) mit einem Fluss von $70 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ waren keine Lufteinschlüsse mehr nachweisbar und zeigte somit einen hundertprozentigen Erfolg (Abbildung 8-24 rechts).

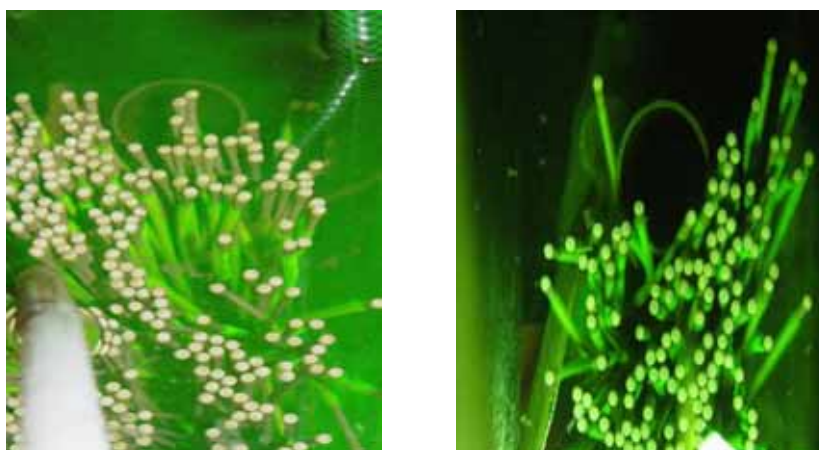


Abbildung 8-24: Erfolg der De-Aeration

Das Zeeweed®-Modul der Firma Zenon ist ebenso wie das PURON®-Modul ein Hohlfasermodule. Die schlauchförmigen Membranfasern sind in Reihen angeordnet und am oberen und unteren Ende eingespannt. Der Permeatabzug erfolgt von oben. Die Spülluft wird über Luftdüsen in unterhalb der Module zugeführt. Ein möglicher Nachteil besteht in der Verzapfung

durch faserige Bestandteile im Abwasser, da diese durch den Spülluftstrom bis an die obere Einspannung transportiert werden und sich dort festsetzen.



Abbildung 8-25: großtechnisches ZENON®-Membranmodul des GWK Nordkanals

Es zeigten sich während der Pilotierung mit der ZENON®-Pilotanlage starke Druckschwankungen, die mit großer Wahrscheinlichkeit auf Gasansammlungen in den Membranen zurückzuführen sind. Aufgrund des durch die Permeatabsaugung hergestellten Unterdrucks kommt es, wie auch bei den PURON®-Membranen zu einer permeatseitigen Ausgasung von im Feed gelösten Gasen. Sammelt sich die Luft an bestimmten Stellen verstärkt an, so ist keine exakte Druckmessung mehr möglich und demzufolge mit einer großen Schwankungsbreite zu rechnen. Um die Gasansammlungen aus dem System zu eliminieren, wurde die Anlage täglich für ca. 15 Minuten mit hohen Filtrationsflüssen (sog. De-Aeration) betrieben. Das jedoch auch diese Maßnahme auch nicht den erhofften Erfolg mit sich brachte, zeigte sich während des gesamten Versuchszeitraumes und stellte das Hauptproblem der Pilotierung dar. Vielleicht hätte der Einbau eines zusätzlichen Entlüftungsventils am höchsten Punkt der Permatleitung die Gasmenge vermindern können, jedoch war dies aus anlagentechnischen Gründen nicht möglich.

Zusammenfassung:

Die Rückspülung mit Uranin-gefärbtem Permeat stellt eine wirksame Methode zum Nachweis von Gaseinschlüssen dar. Es ließen sich bei der PURON®-Membran keine im normalen Betrieb gebildeten Gaseinschlüsse mehr nachweisen. Zur vollständigen „De-Aeration“ ist bei dem Membrantyp PURON® ein Fluss $> 40 \text{ L/(m}^2\text{h)}$ erforderlich, bei ausreichend hohem Fluss findet eine vollständige Elimination der Gaseinschlüsse statt.

8.2.3 Einfluss der hydraulischen Belastung der Membranen

An beiden PURON®-Pilotanlagen wurde für relative kurze Zeiträume (< 14 Tage) eine Variation des Fluxniveaus durchgeführt. Der Einfluss wird bezüglich der Foulingneigung (Foulingraten) bewertet.

Critical Flux-Bestimmung

Um geeignete Flussniveaus für die Untersuchung des langfristigen Foulingverhaltens festzulegen, war es hilfreich, zuvor den Critical Flux des Systems unter den gegebenen Bedingungen zu bestimmen. Auf diese Weise konnten unterkritische, kritische und überkritische Flüsse definiert werden. Die Bestimmung erfolgte zunächst an der Pilotanlage in Eilendorf.

Die Versuche zur Bestimmung des Critical Flux wurden durch gestufte Anhebung des Flusses unter Dokumentation der transmembranen Druckdifferenzen durchgeführt Wu et al. (1999). Hierbei erfolgte jeweils eine Filtration bei konstantem Fluss über eine definierte Intervalllänge. Nach 60 s Rückspülung und Dauerbelüftung wurde der Fluss um eine Stufe angehoben. Als Critical Flux wurde der geringste Fluss definiert, bei dem ein Anstieg des TMP innerhalb des Filtrationsintervalls nachgewiesen werden konnte.

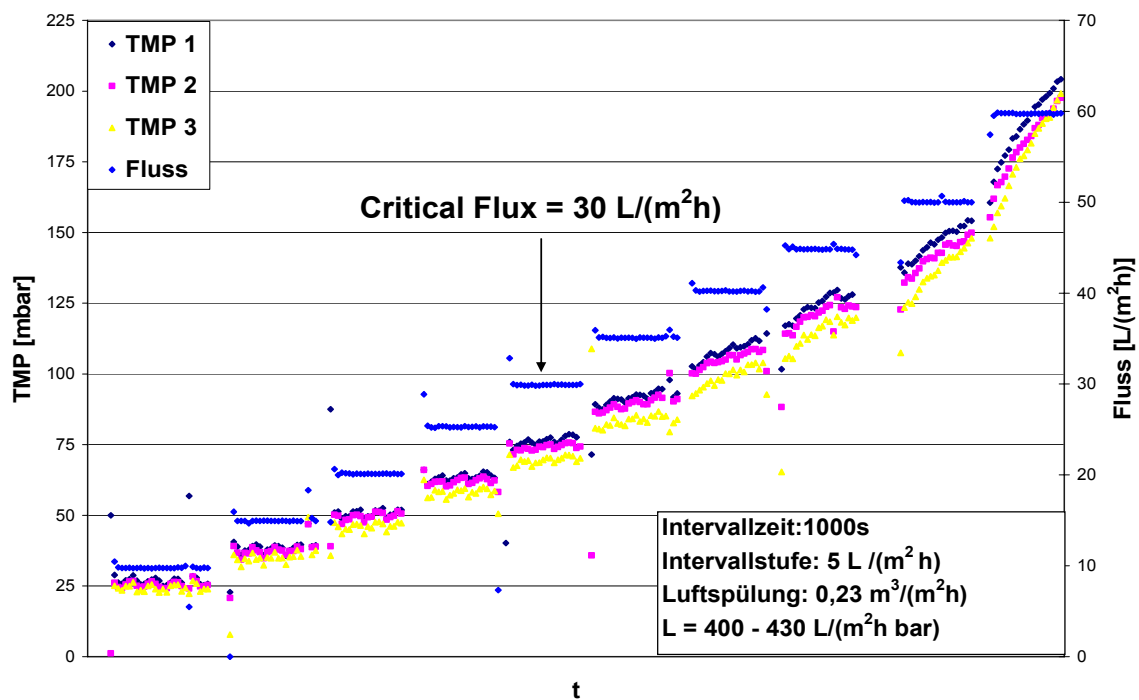


Abbildung 8-26: Critical Flux- Bestimmung

Die Critical Flux-Bestimmungen erfolgten mehrfach und unter verschiedenen Bedingungen. Dabei wurde mit Intervalllängen zwischen 250 und 1000 s und Intervallstufen zwischen 3 und 5 L/(m²h) experimentiert. Der Zustand der Membranen (gefoult oder gereinigt) hatte dabei keinen nennenswerten Einfluss. Eine präzise Bestimmung des Critical Flux gestaltete sich mitunter schwierig, da es aufgrund von Konzentrationspolarisation schon bei eigentlich unterkritischen Flüssen zu einem minimalen Anstieg des TMP während des Filtrationsintervalls kam. Zudem werden geringfügige Druckanstiege häufig durch Messungenauigkeiten der Druckaufnehmer überlagert. Wie in Abbildung 8-26 dargestellt, liegt der Critical Flux der PU-RON-Membranen zwischen 25 und 30 L/(m²h). Übereinstimmende Werte lieferten auch die Untersuchungen an der Pilotanlage in GKW Nordkanal.

Für die folgenden Untersuchungen in Eilendorf wurden daraufhin die Flüsse von 14, 28 und 42 L/(m²h) als deutlich unterkritisch, kritisch und deutlich überkritisch definiert.

Variation der Flussniveaus

Dank der separaten Steuerung der drei Membranmodule war bei der Pilotanlage in Eilendorf ein direkter Vergleich des Foulingverhaltens bei unterschiedlichen Flussniveaus möglich. Interessant war dabei die Frage, in welchem Maße das durch höhere Flüsse bewirkte, verstärkte Fouling als permanent einzustufen war und in wieweit eine Rückbildung der Deckschicht durch Verringerung des Flussniveaus erfolgte.

Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurden drei Stränge mit unterschiedlichen Flussniveaus im Verhältnis 3/2/1 in Betrieb genommen. Nach einer definierten Betriebszeit (3 - 10 d) erfolgte ein Tausch der Flussniveaus der Stränge mit hohem und niedrigem Flussniveau, so dass die Belastung aller drei Stränge nach dem Versuchszeitraum dieselbe war.

Tabelle 8-8: Versuchsparameter

Strang	TS	T	t Betrieb	Versuchszeit	L ₀	J (Phase 1)	J (Phase 2)	J (Phase 3)
Nr.	[g/l]	[°C]	[d]	[h]	[l/m ² hbar]	[l/m ² h]	[l/m ² h]	[l/m ² h]
Versuchsreihe 1								
1	7 - 13	16 - 24	52	2 x 265	320	15	45	30 (24h) 15 (48h)
2					315	30	30	
3					300	45	15	
Versuchsreihe 2								
1	8 - 16	20 - 28	158	2 x 73	137	42	14	28, 14
2					140	28	28	
3					133	14	42	

In Abbildung 8-27 und Abbildung 8-28 sind die Permeabilitätsverläufe der beiden Versuchsreihen dargestellt. Die Ausgangsbedingungen in der zweiten Versuchsphase unterschieden sich etwas von denen der ersten, da für die erste Versuchsreihe gereinigte Membranen verwendet wurden und der Versuchszeitraum 23 Tage betrug, während in der zweiten Versuchsreihe bereits gefoulte Membranen verwendet wurden, die aufgrund der geringeren Ausgangspermeabilitäten und insgesamt stärkeren Foulings für einen deutlich kürzeren Versuchszeitraum von 6 Tagen sorgten.

Beide Versuchsreihen zeigten in etwa ähnliche Permeabilitätsverläufe. Deutlich erkennbar waren die unterschiedlich starken Permeabilitätsabfälle. Nach dem Wechsel der Filtrationsniveaus von Strang 1 und Strang 3 kam es jedoch nicht nur zu einem erwartungsgemäß starken Permeabilitätsabfall von Strang 1, bedingt durch die Steigerung der Konzentrationspolarisation, sondern auch zu einer deutlichen Verbesserung der Permeabilität von Strang 1 bedingt durch die Senkung des Flussniveaus. Offenbar bewirkte die Entspannung eine Verringerung des Deckschichtwiderstandes. Die Minderung der Konzentrationspolarisation hatte

nicht nur eine verringerte Foulingzunahme, sondern auch eine teilweise Rücklösung von Deckschichtkomponenten zur Folge.

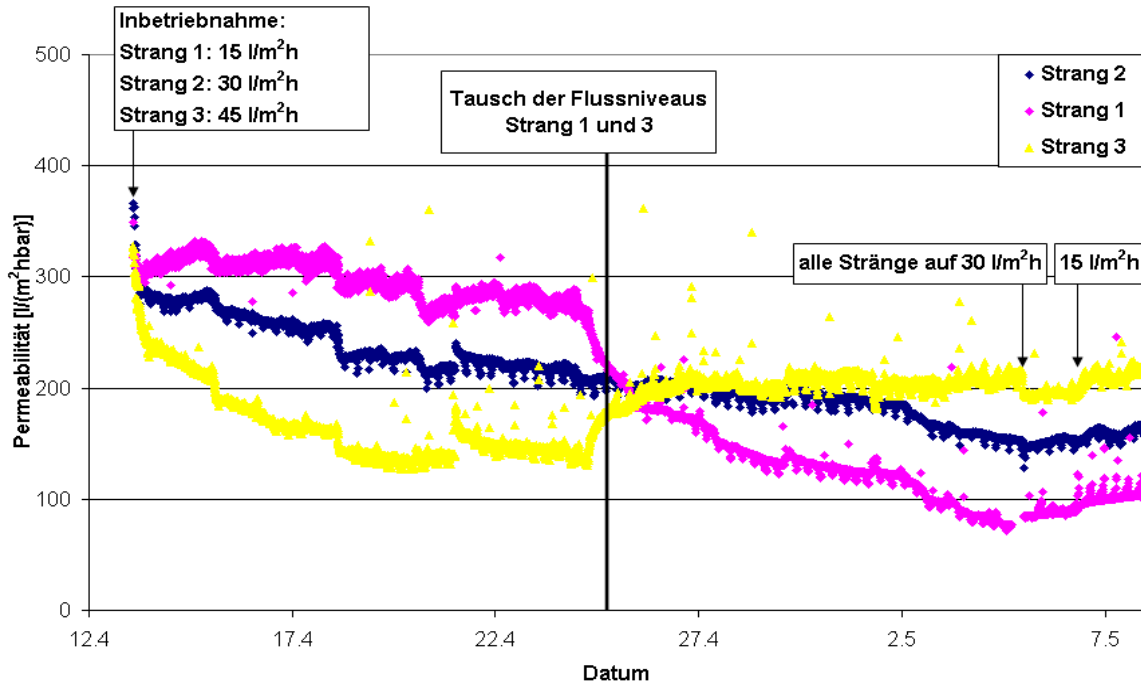


Abbildung 8-27: Permeabilitätsverlauf der ersten Versuchsreihe

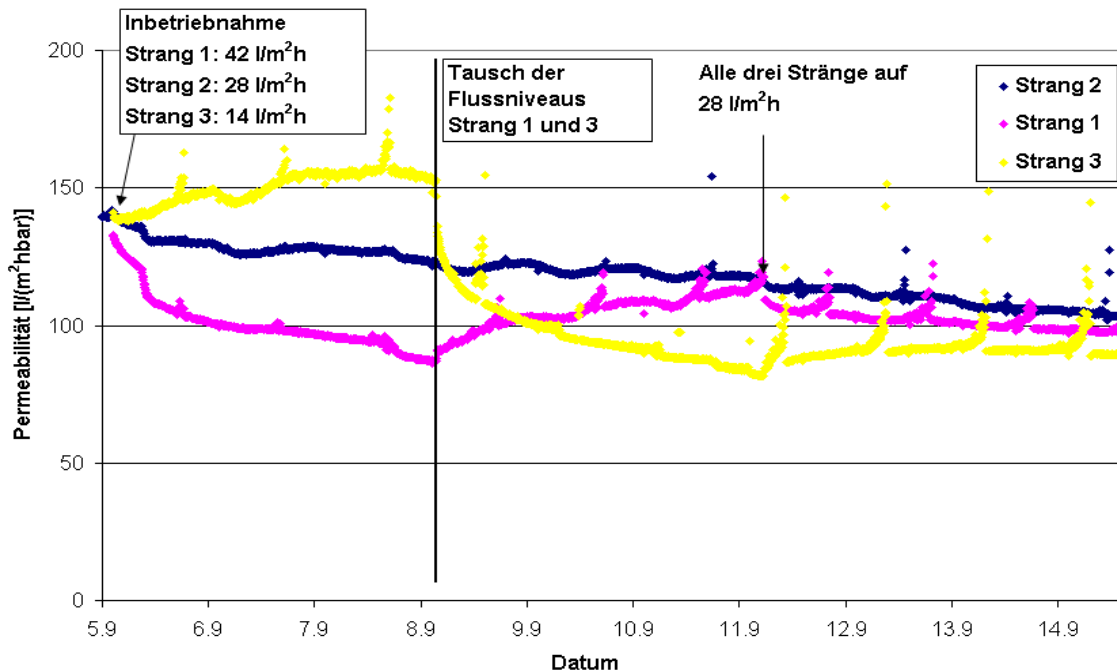


Abbildung 8-28: Permeabilitätsverlauf der zweiten Versuchsreihe

Während im Gegensatz zur ersten Versuchsreihe im zweiten Fall der konstant auf mittlerem Niveau betriebene Strang 2 ein unwesentlich geringeres Fouling aufwies, war wiederum der zuerst bei niedrigem Fluss betriebene Strang 3 der mit der niedrigsten Endpermeabilität.

Tabelle 8-9: NFR Versuch 1 und 2

Flussniveau	NFR [$10^{-2} \text{ bar}^2 \text{ h m}^{-2}$]			
	Versuch 1 (Phase 1)	Versuch 1 (Phase 2)	Versuch 2 (Phase 1)	Versuch 2 (Phase 2)
Mittel	1,18	0,94	1,07	1,17
Hoch → Niedrig	4,9	-0,58	9,6	-10,5
Niedrig → Hoch	0,37	7,63	(-5,54)	21,6

In Tabelle 8-9 sind die ermittelten Foulingraten der beiden Versuchsreihen dargestellt. Die insgesamt deutlich höheren NFR-Werte in der zweiten Versuchsreihe sind auf die unterschiedlichen äußeren Umstände und das kürzere erfasste Zeitintervall zurückzuführen.

Die Tendenz ist aber in beiden Versuchen gleich. Vergleicht man die NFR der mit wechselnden Flussniveaus betriebenen Stränge 1 & 3 wird in beiden Versuchen ein deutlich stärkeres Fouling bei anfänglich niedrigem Fluss deutlich. Zudem fällt auf, dass die Erholung der Permeabilität nach Flussverringerung (negative NFR) im zweiten Versuch stärker ist. Die Ursache hierfür könnte die geringere Filtrationszeit auf hohem Flussniveau sein. Der Grad der Reversibilität des bei hohem Fluss gebildeten Foulings durch Reduzierung des Flussniveaus wäre damit abhängig von der Dauer der vorhergehenden Filtration auf hohem Niveau.

Solch ein direkter Vergleich des Foulingverhaltens bei unterschiedlichen Flussniveaus, war mit der Pilotanlage GKW Nordkanal aus betriebstechnischen Gründen nicht möglich. Daraufhin wurde die hydraulische Belastung schrittweise von 15 L/(m²h) auf 40 L/(m²h) erhöht und bei jedem Flussniveau die jeweilige Foulingrate bestimmt. (Drews, 2005)

In Abbildung 8-29 sind die Foulingraten der unterschiedlichen Flussniveaus dargestellt. Erwartungsgemäß steigt die Foulingrate mit steigenden Permeatfluss deutlich an. Während im unterkritischen Bereich bis 25 L/m²h die Foulingrate in etwa proportional zum Permeatfluss verläuft, steigt ab einem Flussniveau von 25 L/m²h (Critical Flux) die Foulingrate überproportional an. Die Membranen befinden sich dort im überkritischen Bereich, in dem mit einem erhöhten Fouling zu rechnen ist.

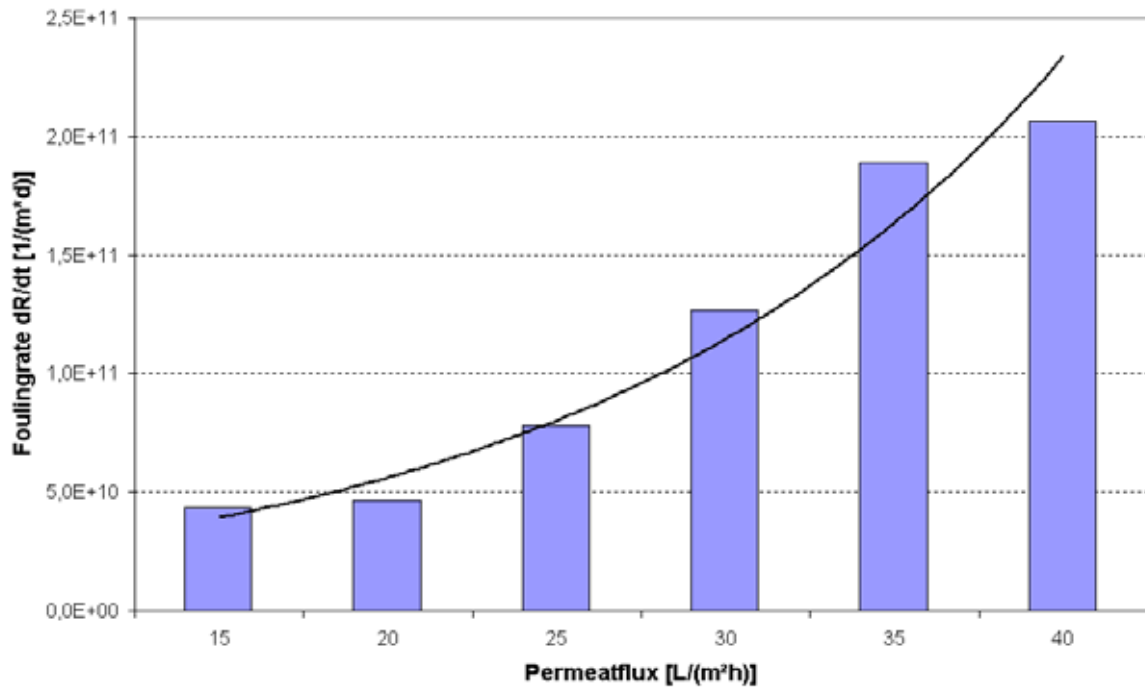


Abbildung 8-29: Foulingraten der PURON®-Pilotanlage GKW Nordkanal

Zusammenfassung:

Die starke Abhängigkeit der Foulingrate vom transmembranen Fluss und damit die Bedeutung unterkritischer Bedingungen für eine wirksame Foulingkontrolle wurden beim Betrieb der einzelnen Stränge der PURON®-MBR auf unterschiedlichen Flussniveaus deutlich. Ebenso konnte gezeigt werden, dass starkes Fouling unter überkritischen Bedingungen durch eine Verringerung des Flusses und eine daraus erfolgende Rückbildung der Deckschicht teilweise reversibel ist. Im Betrieb mit hohem Fluss und einer anschließenden Entspannungsphase bei niedrigem Fluss konnten dadurch, bei gleichem Gesamtfiltrationsvolumen, Permeabilitäten in der gleichen Größenordnung wie bei einer konstanten Filtration auf mittlerem Niveau erreicht werden. Die Steigerung des Flusses einer bei unterkritischen Bedingungen gefaulten Membran verursacht eine stärkere Foulingzunahme als ein von Beginn an hoher Filtrationsfluss. Eine mögliche Ursache könnte die Kompaktierung der bei niedrigem Fluss gebildeten Deckschicht durch die Erhöhung des Flussniveaus und die daraus resultierende Steigerung des Deckschichtwiderstandes sein.

Ähnliche Ergebnisse zeigten sich auch bei der PURON®-Anlage im GKW Nordkanal. Während bei Flüssen $< 25 \text{ L/(m}^2\text{h)}$ eine wirksame Foulingkontrolle möglich ist, steigt das Fouling im überkritischen Bereich bei Flüssen $> 25 \text{ L/(m}^2\text{h)}$ überproportional an und verblockt die Membran innerhalb kürzester Zeit.

8.2.4 Einfluss der Luftblasenüberströmung

Der zur Cross-Flow-Erzeugung eingesetzte Spülluftstrom ist eine der aus wirtschaftlicher Sicht bedeutendste Betriebsparameter eines MBR. Ein ausreichend hoher Spülluftstrom ist essentiell für eine wirksame Foulingkontrolle. Gleichzeitig macht die Erzeugung des Spülluft-

stromes einen Großteil der Energiekosten eines MBR aus. Einer effizienten Modulbelüftung und einer den Erfordernissen angepassten Belüftungsintensität kommt daher große Bedeutung zu. Die erforderlichen Spülluftströme sind in erster Linie vom eingesetzten Modultyp und vom betriebenen Flussniveau abhängig. Belüftungsintensitäten großtechnischer Anlagen bewegen sich in einer Größenordnung von 0,2 - 0,45 $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ (MUNLV, 2003). Beim Betrieb großtechnischer PURON®-Module kommen Belüftungsintensitäten zwischen 0,23 - 0,71 $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ in Abhängigkeit vom Flussniveau zum Einsatz.

Eine Variation der Luftblasenüberströmung wurde an beiden PURON®-Pilotanlagen durchgeführt und bezüglich des Einflusses auf die Filtrationsleistung der Membranen bewertet.

Variation der Belüftungsintensität

Ziel der Untersuchung an der Pilotanlage Eilendorf war es, das Foulingverhalten bei gleichem Flussniveau und unterschiedlichen Belüftungsintensitäten miteinander zu vergleichen. In Abbildung 8-30 sind die temperaturkorrigierten Permeabilitätsverläufe bei unterschiedlicher Belüftungsintensität dargestellt. Deutlich wird das stärkere Fouling des Stranges mit der geringsten Belüftungsintensität (blau), während die Kurvenverläufe bei 0,29 und 0,43 $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ (gelb und rosa) praktisch identisch sind. Die höhere Belüftungsintensität scheint keine Verringerung des Foulings zu bewirken.

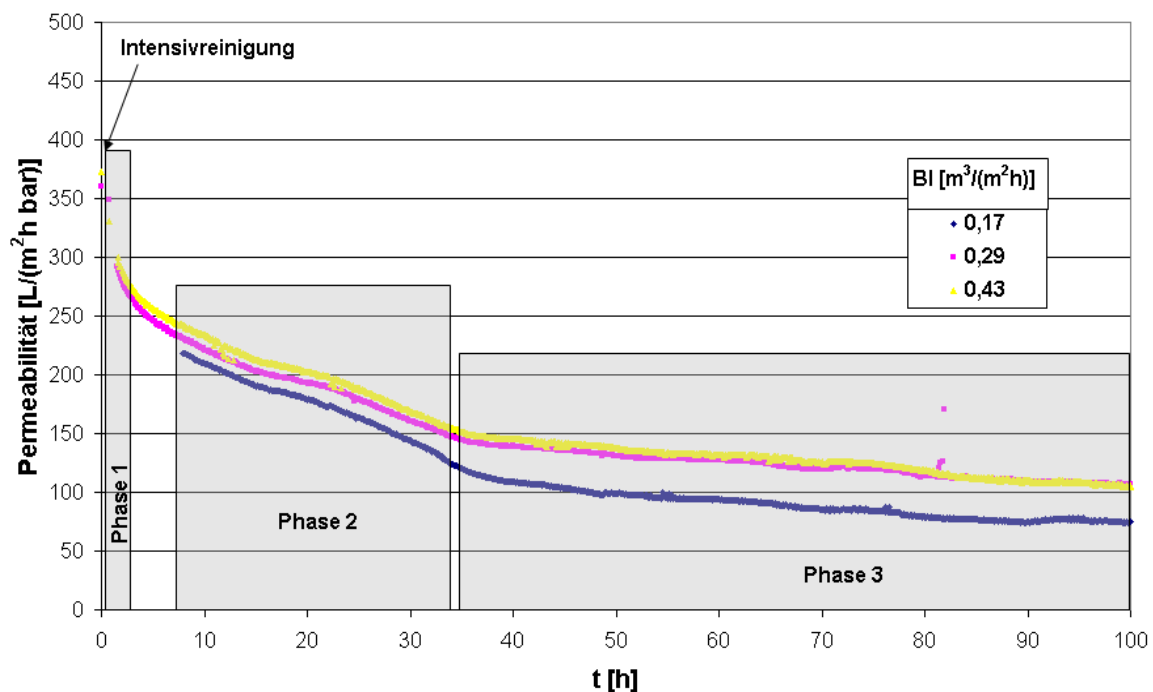


Abbildung 8-30: Variation der Belüftungsintensität

Die Abnahme der Permeabilität über die Versuchszeit lässt sich in drei Phasen mit unterschiedlichen, relativ konstanten Abnahmeraten einteilen. In den ersten Stunden nach der Reinigung kommt es zu einem rapiden Abfall der Permeabilität. Hier spielt neben der Deckschichtbildung wahrscheinlich die Porenverblockung eine maßgebliche Rolle. Im weiteren Verlauf ist die Permeabilitätsabnahme schwächer ausgeprägt, aber noch intensiv. In diesem Bereich erfolgt die Ausbildung einer Deckschicht. Nach ca. 40 h Betriebszeit ist die Permea-

bilitätsabnahme deutlich geringer. Deckschichtkompaktierung durch Biofilmbildung und Adsorptionsvorgänge sind vermutlich die maßgeblichen Foulingmechanismen in diesem Bereich.

Das Resultat bestätigt die Ergebnisse der Critical Flux-Bestimmung (Kap 8.2.3) mit dem hier verwandten Belüftungsintensitäten. Dem zufolge liegt das Flussniveau von 28 L/(m²h) für den schwach belüfteten Strang bereits im überkritischen, für die stärker belüfteten Strängen dagegen im nahkritischen Bereich.

Variation der Modulbelüftung

Die Pilotanlage Eilendorf wird normalerweise mit gepulster Luftspülung betrieben, d.h. die Zufuhr von Spülluft erfolgt in Intervallen. Um die durch Luftspülung erzielten Effekte (Überströmung, Slug Flow, Lateralbewegung) in den einzelnen Membranbündeln sauber voneinander zu trennen und damit einer möglichen Beeinflussung durch die Spülluft der benachbarten Stränge vorzubeugen, wurden die beiden äußeren Membranbündel eingehaust (Abbildung 8-31).

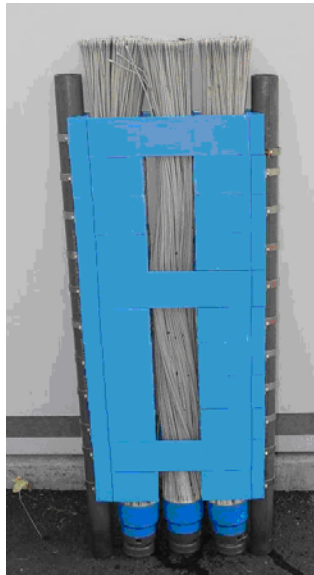


Abbildung 8-31: Einhausung

Damit eine Vergleichbarkeit verschiedener Belüftungsparameter sichergestellt werden konnte, wurde die nachinstallierte Einhausung auf eventuelle positive oder negative Einflüsse auf die Membranen hin überprüft. Bei den Untersuchungen konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen freiem und eingehülltem Membranbündel festgestellt werden; folglich hatte die Einhausung keinen Einfluss auf die Effizienz der Luftspülung. Diese Beobachtung deckt sich mit Forschungen zur Effektivität der Luftspülung (Berubé, 2006), denen zufolge die Wirkung von Überströmung und Lateralbewegung der Membranen der Reinigungsleistung durch Slug Flow untergeordnet sind.

Es wurden mehrfach Versuche mit unterschiedlichen Belüftungsszenarien durchgeführt. Dabei wurden jeweils alle drei Stränge mit derselben Gesamtluftmenge beaufschlagt. Untersucht wurden:

- Frequenz der Spülluftstöße (minimal 12s)
- Teilweise Dauerbelüftung bei verlängertem Pausenintervall
- Vergleich Dauerbelüftung, Luftspülung in Intervallen

In Tabelle 8-10 sind die Parameter der einzelnen Versuche sowie eine qualitative Aussage bezüglich der Kontinuität des Spülluftstromes und der Foulingentwicklung unter den gegebenen Bedingungen angegeben.

Tabelle 8-10: Variationen der Modulbelüftung

Versuch Nr.	Strang Nr.	BI (gesamt) [m ³ /(m ² h)]	BI (Spül- stoß) [%]	BI (Pause) [%]	Intervall Spülung [s]	Intervall Pause [s]	Kontinuität Luftstrom	Fouling (+) = stark (-) = schwach
1	1	0,34	80	0	12	12	-	+
	2		80	0	12	12	-	+
	3		80	13	12	24	+	-
2	1	0,26	80	0	12	24	-	+
	2		80	0	12	24	-	+
	3		80	13	12	48	+	-
3	1	0,26	80	13	12	48	+	-
	2		80	0	12	24	-	+
	3		80	0	12	24	--	++
4	1	0,29	80	25	12	67	+	-
	2		80	10	12	24	+	-
	3		-	33	-	-	+	+

Anhand der Daten ist eine eindeutig höhere Kontinuität der Luftspülung bei einer Teilbelüftung innerhalb des Pausenintervalls (Versuche 1-3) erkennbar. Dies erscheint in sofern plausibel, als dass eine konstante Durchströmung die Verblockung der Spülluftdüse erschwert. Die Unterschiede im Foulingverhalten in den Versuchen 1-3 sind im Wesentlichen auf die unterschiedlich stark abnehmenden Luftströme zurückzuführen. In Versuch 4 lässt sich ein positiver Einfluss des Spülluftstoßes ausmachen. Gegenüber einer konstanten Belüftung zeigt sich hier ein (geringfügig) schwächeres Fouling bei den diskontinuierlichen belüfteten Strängen.

Versuche zur Belüftungsintensität wurden zeitnah auch mit der Pilotanlage auf der Kläranlage Nordkanal gefahren und anhand der Foulingrate bewertet. In mehreren Versuchen wurde bei gleichen Flussniveau die Belüftungsintensität (0,3–1,0 m³/(m²h)) und die Art der Belüftung (gepulst oder konstant) variiert.

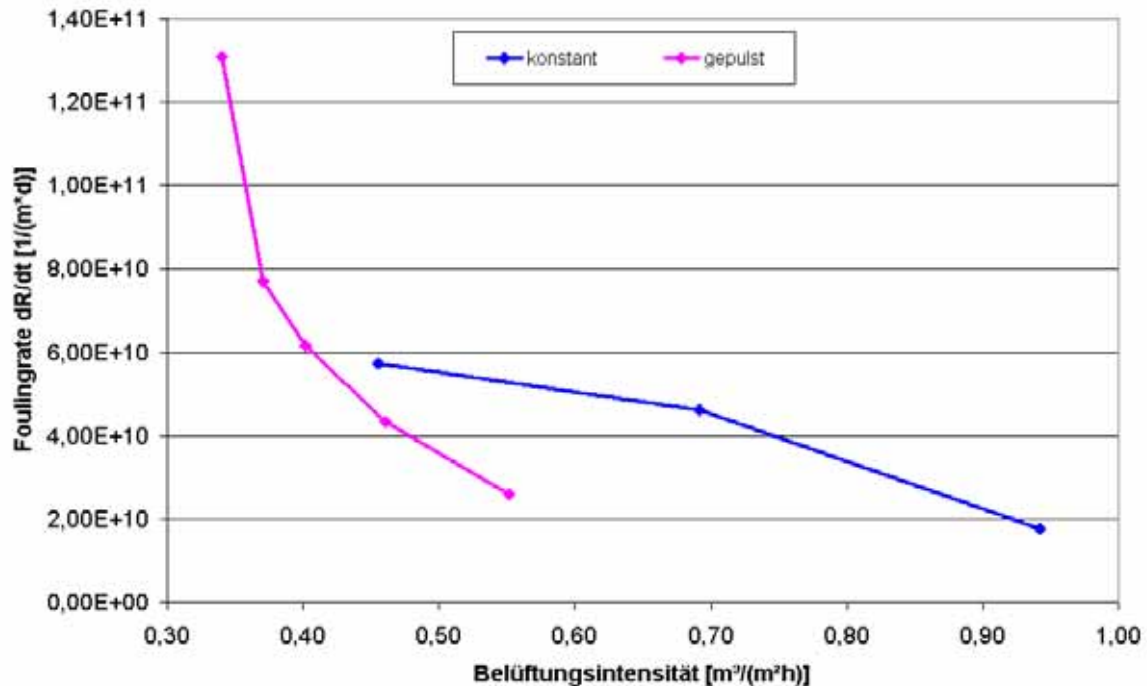


Abbildung 8-32: Variation der Belüftung

Unabhängig von der Art der Belüftung (gepulst oder konstant) nimmt die Foulingrate mit Erhöhung der Belüftungsintensität deutlich ab. Die hohe Foulingrate bei einer Belüftungsintensität von $0,35 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ weist auf ein starkes Fouling und damit auch unzureichenden Belüftung hin.

Des Weiteren stellte sich heraus, dass eine gepulste Belüftung deutlich effektiver als die konstante Belüftung ist. Während mit der gepulsten Belüftung bereits bei einer Intensität von $0,5 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ Foulingraten kleiner $4,00 \times 10^{10}$ erreicht werden, ist bei mit der konstanten Belüftung eine Intensität von $> 0,7 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ erforderlich, um in etwa dieselbe Foulingrate zu erreichen. Die hohe Effektivität der gepulsten Belüftung begründet sich vermutlich in der stärkeren Turbulenz im Bereich der Spülluftdüse. Durch die pulsartigen Stöße sind die Fasern ständig in Bewegung, wodurch eine verstärkte Deckschichtablösung auftritt. Im Gegensatz dazu sind die Fasern bei der konstanten Belüftung zwischen den einzelnen Belüftungsphasen keiner Turbulenz ausgesetzt. Zudem wird die Spülluftdüse im Falle einer Verstopfung durch diskontinuierliche Luftstöße schneller wieder frei, als bei einer konstant gleichmäßigen Belüftung.

Zusammenfassung

Die Betrachtung des Foulingverhaltens bei unterschiedlichen Belüftungsintensitäten bestätigte mit beiden Pilotanlagen die Resultate der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Critical Flux-Bestimmung (Kap. 8.2.3). Während bei der Pilotanlage in Eilendorf eine Belüftungsintensität $> 0,3 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ keine nennenswerte Foulingminderung bewirkte, konnte bei der Pilotanlage in GKW Nordkanal eine deutliche Minimierung festgestellt werden. Bei beiden Anlagen machte sich eine geringere Belüftungsintensität $< 0,3 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ dagegen bei

gleichem Flussniveau durch deutlich stärkeres Fouling bemerkbar und ist daher nicht zu empfehlen.

Des Weiteren zeigte sich in Eilendorf, dass eine konstante Teilbelüftung während des Pausenintervalls aus Gründen der Betriebsstabilität unabdingbar ist. Zudem wurde eine geringfügig höhere Wirksamkeit der gepulsten Luftspülung gegenüber der kontinuierlichen Belüftung nachgewiesen. Eine diskontinuierliche Luftspülung mit Teilbelüftung im Pausenintervall ist daher empfehlenswert.

In GKW Nordkanal zeigte die gepulste Belüftung wesentlich bessere Ergebnisse, als die Konstante. Die Versuche zeigten, dass sich mit einer korrekten Einstellung der Belüftungsintensität ein verstärktes Fouling weitestgehend vermeiden lässt. Zu hohe Belüftungsintensitäten sollten allein aus wirtschaftlichen Gründen ebenfalls vermieden werden.

8.2.5 Einfluss der Ausbeute

Die Permeatausbeute (η_P) gibt das Verhältnis des durch Rückspülung reduzierten Nettoflusses zum Bruttofiltrationsfluss an. Bisher wurde vor allem der Filtrationsfluss als entscheidende Einflussgröße auf das Membranfouling betrachtet. Für den wirtschaftlichen Betrieb einer großtechnischen Anlage ist jedoch der netto filtrierte Permeatvolumenstrom entscheidend. Eine hohe η_P ist daher wünschenswert. Untersuchungen (Schoeberl, 2005) zeigen eine kritische Permeatausbeute um 85%. Oberhalb findet verstärktes Fouling statt.

Verschiedene Ansätze zur Variation der Permeatausbeute wurden an der PURON®-MBR in Eilendorf verfolgt und bezüglich des Einflusses auf die Permeabilitätsentwicklung der Membranen bewertet. Es stellte sich die Frage, ob sich im Falle kurzfristig erforderlicher, hoher Permeatvolumenströme, die einen deutlich überkritischen Filtrationsfluss bedingen, das unvermeidlich starke Fouling durch Steigerung der Permeatausbeute verringern lässt. Ein höheres η_P gestattet in diesem Fall den Betrieb bei geringerem Filtrationsfluss auf Kosten eines verlängerten Filtrationsintervalles bzw. eines verringerten Rückspülflusses.

Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Es wurden jeweils alle drei Stränge mit dem gleichen, überkritischen Nettopermeatfluss beaufschlagt. Dabei lief jeweils ein Strang unter Standardbedingungen ($\eta_P = 0,81$, hoher J_f), die beiden anderen Stränge wurden bei η_P um 0,91 und mit einem geringerem Filtrationsfluss betrieben. Dabei wurde bei einem Strang die Steigerung der Ausbeute durch Verlängerung des Filtrationsintervalles, beim anderen durch Verringerung des Rückspülflusses erreicht.

Tabelle 8-11: Versuchsparmeter

Strang	TS	T	L ₀	BI	J _{net}	η _P	J _f	J _r	t _f	t _r
Nr	[g/L]	[°C]	[L/(m²h bar)]	[m³/(m²h)]	[L/(m²h)]	[%]	[L/(m²h)]		[s]	
Versuch 1										
1	8-11	17-20	186	0,22	35	0,82	43	63	250	20
2			211			0,91	38,5	57	530	20
3			188			0,91	38,5	7,5	250	20
Versuch 2										
1	8-16	20-28	210	0,23	37	0,92	40	60	610	20
2			250			0,82	46	66	250	20
3			250			0,91	40	10	250	20

Während beide Versuche mit annähernd identischen Filtrationsparametern durchgeführt wurden (geringfügig höhere Flüsse in Versuch 2), unterschieden sich die Rahmenbedingungen in beiden Versuchen deutlich. Während die biologischen Parameter (z.B. TS-Gehalt) in der ersten Versuchsreihe im Rahmen der angestrebten Werte lagen und somit relativ geringe Foulingraten aufwiesen und sich auf einem konstantem Niveau hielten, lagen diese in der zweiten Versuchsreihe um eine Größenordnung darüber.

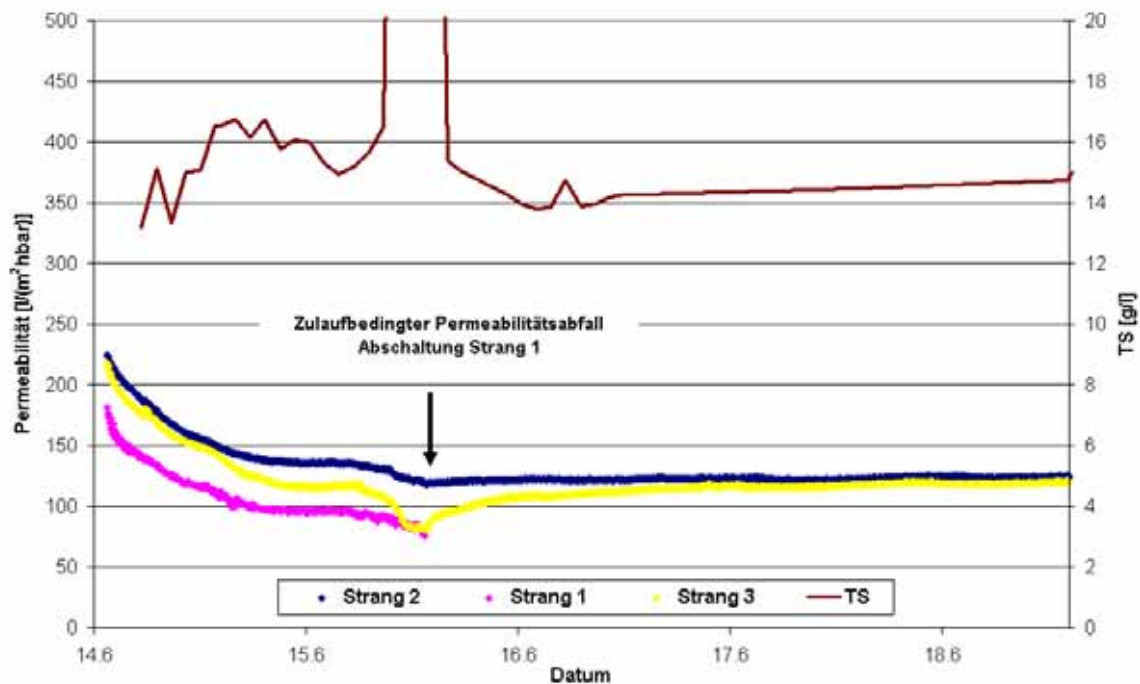


Abbildung 8-33: Permeabilitätsverlauf Versuch 2

In Abbildung 8-33 (Versuch 2) ist deutlich das starke Fouling innerhalb der ersten 30 Stunden zu erkennen. Der Grund für diese extreme Foulingentwicklung ist der sehr hohe TS-

Gehalte und die hohe Schlammbelastung. Nach einer Betriebszeit von 30 h kam es zu einem sprunghaften Abfall der Permeabilität, der sich, nach der Betrachtung des plötzlich ansteigenden TS-Gehaltes, auf eine kurzfristige, extreme Störung in der Belebung zurückzuführen lässt. Der Strang 3 mit der reduzierten Rückspülung ist von der sprunghaften Permeabilitätsabnahme am stärksten betroffen. Strang 1 schaltete infolge des Permeabilitätsabfalls nach 35 h Betrieb wegen Überschreitung des maximalen Transmembrandruckes ab. Da nur das Permeat von Strang 1 aus der Anlage abgeführt wurde, bewirkte die Abschaltung eine Unterbrechung der Abwasserzufuhr und die Schlammbelastung sank auf 0 kg/(kg*d) ab.

Deutlich erkennbar ist, dass im Anschluss daran praktisch kein Fouling mehr stattfand. Strang 3 erholte sich sogar bis zu einem gewissen Grad, offenbar kam es zu einer teilweisen Rückbildung der Deckschicht. Die starke Foulingzunahme vor der Abschaltung war folglich in erster Linie auf Komponenten des Anlagenzulaufs zurückzuführen. Die Theorie, dass extrem niedrige Schlammbelastungen zu einer verstärkten Freisetzung von EPS und damit zu einer erhöhten Foulingrate (Howell, 2004) führen, kann hier definitiv nicht bestätigt werden. Es hat eher den Anschein, dass der durch die verringerte Schlammbelastung bedingte, weitergehende Abbau organischer Substanz einen positiven Einfluss auf die Filtrierbarkeit hat.

In Tabelle 8-12 sind die durchschnittlichen Foulingraten der beiden Versuche dargestellt. Die Variante einer erhöhten Ausbeute durch reduzierte Rückspülung zeigte in beiden Versuchen die höchsten Foulingraten. Während jedoch im ersten Versuch die Variante einer verlängerten Filtrationszeit bei geringerem Fluss das beste Ergebnis erzielt, zeigt sich im zweiten Versuch ein deutlicher Vorteil der konventionellen Parameter. Die ungünstigere Entwicklung des mit verlängertem Filtrationsintervall betriebenen Stranges liegt vermutlich in der hohen TS begründet. Die verlängerte Filtrationsperiode hat daher bei hoher TS einen schwerwiegenden negativen Einfluss auf die Foulingentwicklung.

Tabelle 8-12: Foulingraten

η_P	Foulingrate [$10^9 \text{ m}^{-1} \text{ h}^{-1}$]		
[%]	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 2
	(B_{TS} , TS niedrig)	(B_{TS} , TS hoch)	($B_{TS} = 0$, TS hoch)
82	6,24	41,0	13,0
91 (hohe t_f)	4,04	63,2	
91 (ger. J_r)	6,45	67,3	13,4

Mit den Versuchen konnte eine starke Abhängigkeit der Foulingrate von der Schlammbelastung nachgewiesen werden und bestätigten somit die Ergebnisse, die mit den Referenzanlagen Soers erzielt wurden (Kap. 8.3). Unter konstanten biologischen Bedingungen, bei Biomassekonzentrationen um 8 g/L und niedriger Schlammbelastung, lässt sich die verstärkte

Foulingentwicklung bei zeitweise notwendigen, überkritisch hohen Flüssen durch Steigerung der Permeatausbeute mittels einer Verlängerung des Filtrationsintervalls verringern. Bei höheren TS-Gehalten oder erhöhter Schlammbelastung ist eine Steigerung der Permeatausbeute kontraproduktiv. Von einer Verringerung des Rückspülflusses zur Steigerung der Permeatausbeute ist daher abzuraten.

8.2.6 Einfluss der Fällungsmitteldosierung zur Phosphorfällung

Üblicherweise werden kommunale Membranbioreaktoren mit chemisch-physikalischer Phosphorelimination betrieben. Vor allem vor dem Hintergrund strengerer Anforderungen an die Phosphor-Ablaufwerte kommt dem Einfluss einer gesteigerten Fällungsmitteldosierung auf die Filtrationsleistung der Membranen besondere Bedeutung zu. In Abhängigkeit von den eingesetzten Fällungschemikalien, den angewandten Prozessbedingungen und der Dosierstelle kann die Effizienz der Phosphorelimination entscheidend beeinflusst werden. Neben der Reinigungsleistung wird durch die chemisch-physikalische Phosphorelimination weiterhin die Filtrationsleistung der eingesetzten Membranstufe beeinflusst. Dabei wird durch die Co-Fällung foulingverursachender Substanzen (z.B. Polysaccharide, Proteine, Huminstoffe) ein positiver Effekt für die Entwicklung der Filtrationsleistung der Membranen erwartet. Andererseits können ungeeignete Prozessbedingungen eine negative Beeinflussung der Permeabilitätsentwicklung bewirken (z.B. durch die Ausbildung von Deckschichten auf der Membran).

Um die Einflüsse der Fällmitteldosierung zu bestimmen, wurden an der ZENON-ZeeWeed®500c-Pilotanlage (Waschzelle) Versuche zur Dosierung des im GKW Nordkanal eingesetzten Fällungsmittels FeCl_3 durchgeführt.



Abbildung 8-34: Fällmitteldosierung

Mithilfe einer kontinuierlich gesteigerten Fällmittel-Dosiermenge wurden im Februar 2005 die Membranen durch Zugabe von FeCl_3 gezielt verunreinigt. Die Dosierdauer betrug insgesamt drei Wochen. Aus betriebstechnischen Gründen (Membranwechsel GKW Nordkanal) musste jedoch eine viertägige Relaxionszeit eingeschoben werden, in der sich die Membranen wieder etwas erholten und somit einen kurzzeitigen Permeabilitätsanstieg um ca. 25 „Punkte“

($\text{L}/(\text{m}^2\text{hbar})$) zur Folge hatte (Abbildung 8-35). Zeitgleich wurden die Betriebseinstellungen auf 8 Stunden Filtration mit $40 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ und 16 Stunden Filtration mit $20 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ geändert, was zur Folge hatte, dass sich die erhöhte Fällmitteldosierung erst zeitverzögert bemerkbar machte. Weshalb bei jeder Umstellung von $20 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ auf $40 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ das Phänomen eines sprunghaften Anstieges der Permeabilität zur Folge hatte, konnte im Laufe der Pilotierung nicht eindeutig geklärt werden. Es könnte sich jedoch auch hier um Permeabilitätsschwankungen handeln, die aufgrund falscher Druckmessungen, infolge von Gasansammlungen in den Rohrleitungen und Membranen (Kap. 8.2.2), verhäuft auftreten.

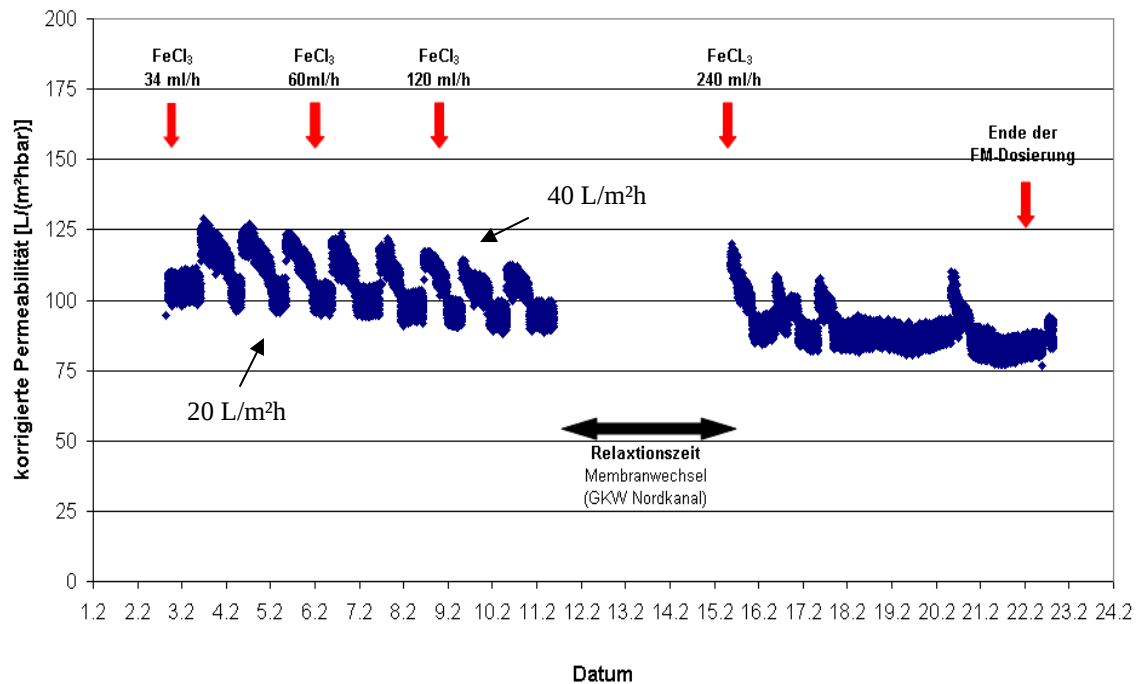


Abbildung 8-35: Permeabilitätsverlauf während der Fällmitteldosierung

Trotz der viertägigen Relaxionszeit ist eine Abnahme der Permeabilität innerhalb der dreiwöchigen Versuchsphase erkennbar. Diese Abnahme resultiert mit hoher Wahrscheinlichkeit einzig aus der erhöhten Fällmitteldosierung. Sowohl die REM-Aufnahmen, als auch die späteren Untersuchungen bestätigten die Erkenntnisse vom Erftverband (2004), dass erhöhte Mengen an Fäll- und Flockungsmittel zur verstärkten Ausbildung einer Deckschicht und somit zu einem erhöhten Fouling führen.

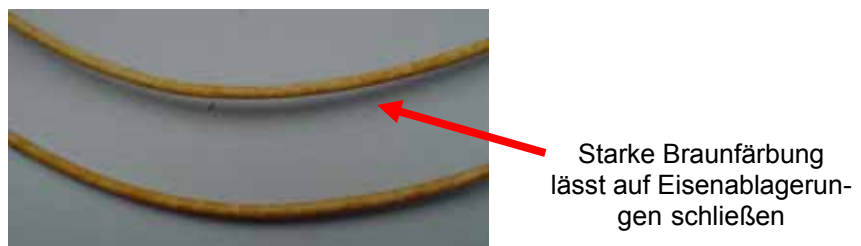


Abbildung 8-36: Eisenablagerungen auf den Membranen

In Abbildung 8-36 ist eine mit Fällmittel verunreinigte Membran vor der chemischen Intensivreinigung dargestellt. Die stark braune Verfärbung weist auf erhöhte Eisenablagerungen hin,

die sich auf den Membranoberflächen befinden. Parallel durchgeführte Membranuntersuchungen am IHU zur Bestimmung der Metall- und der EPS-Konzentrationen bestätigten die Vermutungen. Neben erhöhten Eisenkonzentrationen, konnten zudem erhöhte EPS-Konzentrationen nachgewiesen werden (Tabelle 4-4).

In Abbildung 8-37 sind die Ergebnisse der REM-Aufnahmen dargestellt. Bei der gewählten Vergrößerung ist eine großflächige Deckschicht auf der Membran sichtbar. Auch die Poren sind fast vollständig verschlossen, nur vereinzelt sind im rechten Bild bei noch größerer Auflösung offene Poren sichtbar. Deutlich wird die insgesamt sehr inhomogene Struktur der gefoulten Membran, die auf ein gravierendes Fouling und zum Teil auch auf Membranbeschädigungen hinweist. Ob diese Membranbeschädigungen auf die erhöhte Fällmittelzugabe zurückzuführen ist, oder auf den Betrieb der Anlage konnte nicht eindeutig geklärt werden.

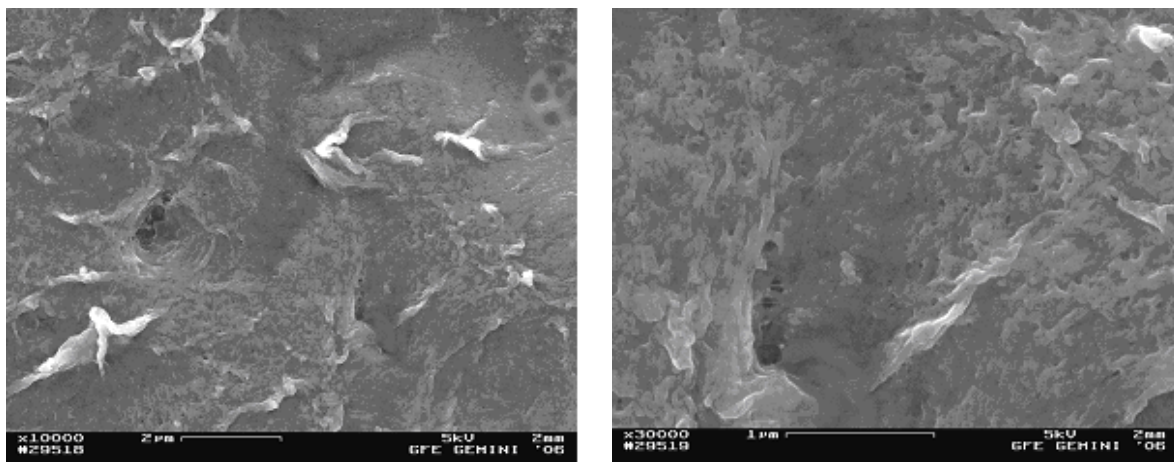


Abbildung 8-37: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Membranen (Waschzelle)

Dass es sich bei dem Fouling sowohl um organische, als auch um anorganische Komponenten handelte, spiegelte sich in den weiteren Reinigungsstrategien wieder. Der Versuch, die Eisenablagerungen auch ohne den Einsatz von Chemikalien zu entfernen, brachte keinen Erfolg. Auch die On-Air Reinigungen mit saurer Chemikalien (Citronensäure), die i.d.R. zur Eliminierung des anorganischen Foulings dient, erzielten nur einen geringen Reinigungserfolg, so dass im Endeffekt nur noch eine chemische Intensivreinigung in Kombination von Citronensäure und Natriumhypochlorit für die Foulingeliminierung in Frage kam.

Parallel zu den Fällmittelversuchen mit der Waschzelle wurden Dosierversuche im Labormaßstab (Becherglas) durchgeführt. Für die Dosierversuche wurden zum einen reale Belebtschlämme bestehender MBRs (GKW Nordkanal und Eilendorf) und zum anderen Modelllösungen (bestehend aus Polysacchariden (PS), Proteine, Huminstoffe (HS), sowie zwei Modellmischungen) verwendet, die in Becherglasversuchen mit zwei verschiedenen Fällungs-/Flockungsmitteln (FeCl_3 und PAC (Polyaluminiumchlorid)) versetzt worden. Dabei wurden sowohl die eingesetzten Konzentrationen als auch die Prozessbedingungen (Turbulenz bei der Einmischung – Rührerdrehzahl) variiert.

Bei den beiden Modellmischungen handelte es sich um eine geringer konzentrierte (HS 200 mg/L; PS 100 mg/L; Proteine 100 mg/L) und eine höher konzentrierte (HS 200 mg/L; PS 500

mg/L; Proteine 500 mg/L) Mischung. Durch Bestimmung der Konzentration der foulingverursachenden Substanzen vor und nach den Versuchen wurde die Ausfällung dieser Substanzen bewertet.

Um den Einfluss der Fällungs- und Flockungsmittel auf die Filtrationsleistung bewerten zu können, wurde mithilfe von Filtrationsversuchen in der Membrantestzelle die Filtrierbarkeit der gefällten/geflockten Belebtschlämme bestimmt und mit der Filtrierbarkeit der unbehandelten Belebtschlämme verglichen.

Filtrationsversuche mit Modellösungen

Bei den Modellösungen stellte sich heraus, dass sich die Filtrationsleistung durch Zugabe von Fällmittel sowohl bei der Polysaccharid-Lösung als auch bei der Protein-Lösung verschlechtert hat. Die Filtrationsleistung bei Anwendung der Huminsäure-Lösung zeigte nach der Fällmittelzugabe hingegen einen geringfügigen Anstieg um 10%.

Signifikante Unterschiede zwischen den beiden Fällmitteln FeCl_3 und PAC konnten mit der Filtration der Modellösungen nicht festgestellt werden. Bei den Modellmischungen hingegen zeigte sich bei der geringer konzentrierten Mischung durch Zugabe von FeCl_3 ein Filtrationsleistungsanstieg von 20%, während bei der höher konzentrierten Mischung keine Änderung erkennbar war. Der Einsatz von PAC wies ebenfalls keine Veränderung der Filtrationsleistung auf. Ein Einfluss der Betriebsbedingungen der Flockung/Fällung (Variation der Dosiermenge, Veränderung der Rührerdrehzahl, Einwirkzeit) auf die Filtrationsleistung konnte nicht festgestellt werden.

Filtrationsversuche mit realen Belebtschlämmen

Es zeigte sich, dass es bezüglich der Filtrierbarkeit eine optimale Dosis an Fällungsmittel (FeCl_3) gibt. Eine quantitative Auswertung der veränderten Rückhalteigenschaften der Membranen infolge einer Dosierung von Fällungsmittel kann aufgrund variierender Messwerte nicht erfolgen.

8.3 Einfluss des Schlammalters

Durch den parallelen Betrieb zweier Versuchsanlagen (Referenzanlagen) auf der Kläranlage Aachen-Soers wurde der Einfluss unterschiedlichen Schlammalters untersucht. Als Schlammalter wurden 15 und 30 Tage gewählt. Die Bewertung erfolgt dabei sowohl bezüglich der Zusammensetzung der Belebtschlammes und der Permeate als auch bezogen auf die Anlagenleistung. Für die Untersuchung des Schlammalters wurden die beiden Referenzanlagen zunächst im Jahr 2005 für rund sechs Monate betrieben.

Da hier vor allem Erkenntnisse zur Charakterisierung des belebten Schlammes gewonnen werden konnte, aber aufgrund der Anlagenkonfiguration keine Verknüpfung dieser Daten zum Anlagenbetrieb geplant war, wurden die Anlagen im Jahr 2006 in modifizierter Form erneut für rund sieben Monate in Betrieb genommen. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus dem Versuchsbetrieb dargestellt und diskutiert.

8.3.1 Standardparameter im belebten Schlamm und im Überstand

Bezüglich der Standardparameter Gesamtstickstoff, Gesamtphosphor und dem chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) lassen sich aus den im Rahmen dieses Projektes erhaltenen Ergebnissen keine Aussagen zum Einfluss des Schlammalters machen. Hier sind keine Tendenzen erkennbar.

Anders sieht das für die Parameter Schlammindex und Entwässerbarkeit aus. Ein Schlammindex (ISV) über 120 mL/g deutet auf einen Schlamm mit schlechten Absetzeigenschaften hin. Bei Betrachtung der Versuchsergebnisse des Schlammes des GKW Nordkanal (Kapitel 6.2) wurde deutlich, dass der ISV der belebten Schlämme dort in fast allen Fällen deutlich unter 120 mL/g liegt und damit eine gute Absetzbarkeit zeigt.

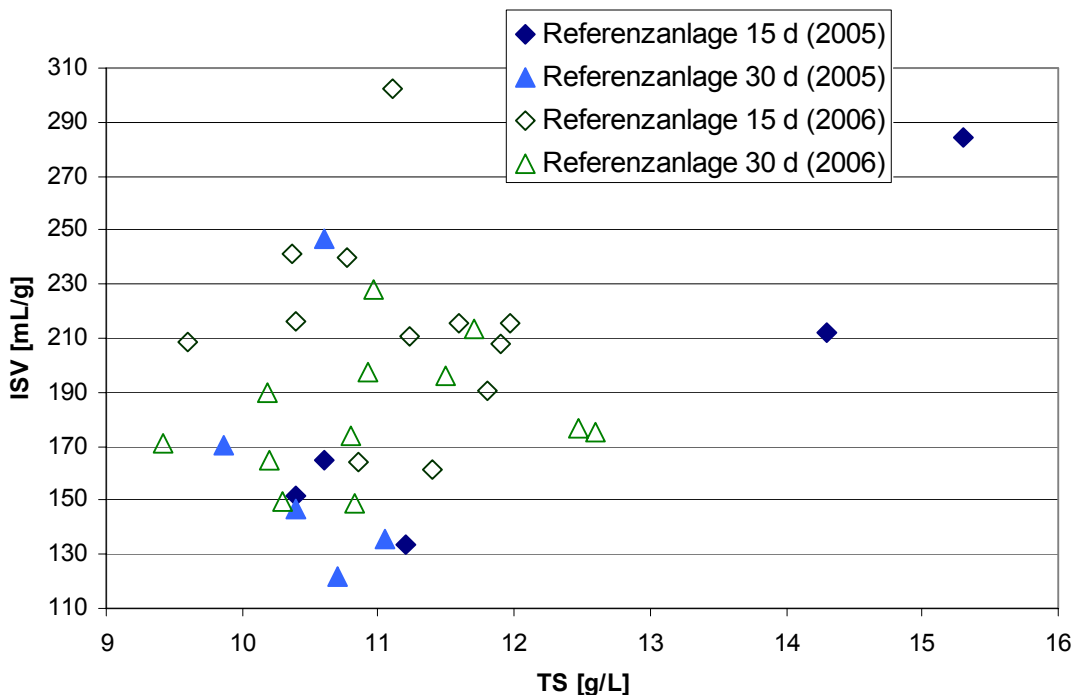


Abbildung 8-38: Absetzeigenschaften des belebten Schlammes der Referenzanlagen anhand des Schlammindex (ISV) [mL/g]

Wesentlich höhere ISV-Werte weisen die Referenzanlagen auf. Der ISV bewegt sich bei den Referenzanlagen unabhängig vom Trockensubstanzgehalt in einem Bereich von rund 150 – 230 mL/g und zeigt damit eine im Vergleich zu Schlämmen in konventionellen Belebungsanlagen und zu dem Schlamm aus dem GKW Nordkanal eine schlechte Absetzbarkeit.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass beim Betrieb der Anlagen in 2005 sehr wenige Versuche zum ISV durchgeführt wurden und die beiden Anlagen außerdem Abweichungen im Trockensubstanzgehalt aufwiesen. Die Daten aus dem Jahr 2006 dürften daher aussagekräftiger sein.

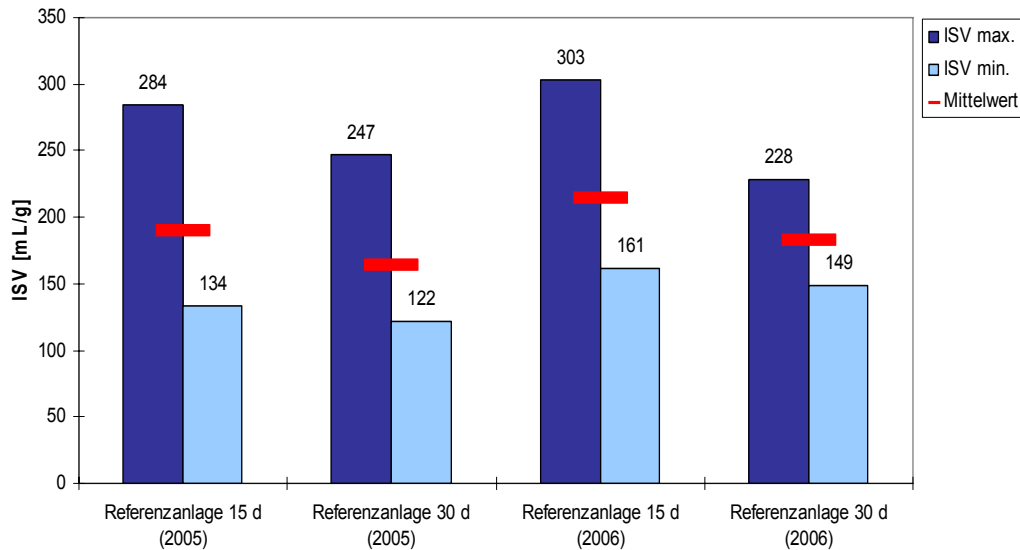


Abbildung 8-39: Maximale und minimale Werte sowie der Mittelwert des Schlammindezes ISV [mL/g] für die Referenzanlagen

Tendenziell scheint die Absetzbarkeit in den Anlagen mit dem höheren Schlammalter etwas besser zu sein. Das gilt sowohl für die Anlagen in 2005 als auch für 2006. Die Unterschiede zwischen den Referenzanlagen in 2005 und 2006 lassen sich eventuell aus dem etwas niedrigeren Trockenrückstand (11 g/L statt 12 g/L) in 2005 erklären. Ein niedrigerer Trockenrückstand-Gehalt führt zu einem besseren Absetzverhalten und damit zu einem niedrigeren Schlammindezes.

In Abbildung 8-40 ist die Entwässerbarkeit des belebten Schlammes anhand der Capillary Suction Time (CST) dargestellt. Werden die Ergebnisse für den CST für einen Trockensubstanzgehalt zwischen 10 und 12 g/L betrachtet, fällt auf, dass der Schlamm der Referenzanlagen im Jahr 2005 eine bessere Entwässerbarkeit zeigte.

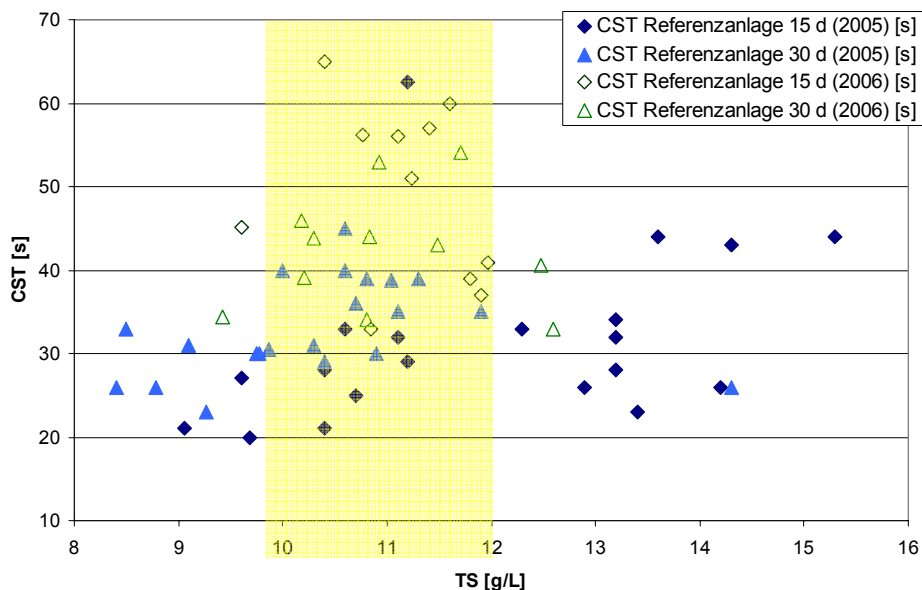


Abbildung 8-40: Entwässerbarkeit des belebten Schlammes anhand der Capillary Suction Time (CST) [s]

So waren die Werte in 2006 in einem Bereich von 40 bis 60 s und in 2005 in einem Bereich von 25 bis 45 zu finden. Bezüglich des Schlammalters lässt sich aus den ermittelten Daten kein eindeutiger Einfluss auf die Entwässerbarkeit ableiten. Die Daten für die Referenzanlagen in 2005 zeigen, dass für die Referenzanlage mit dem Schlammalter von 15 d öfters ein höherer Trockensubstanzgehalt als in der 30 d-Anlage zu finden ist. Dass verringert die Vergleichbarkeit zwischen den Werten für die verschiedenen Schlammalter. Für die Anlagen in 2006 sind die Abweichungen im Trockensubstanzgehalt zwischen den Anlagen sehr gering, so dass hier eher ein Vergleich bezüglich des Schlammalters möglich scheint. Werden die CST-Werte für beide Schlammalter und die dazugehörigen Trockensubstanzgehalte für die Anlagen in 2006 aufgetragen (Abbildung 8-41), wird eine Tendenz erkennbar. Danach wirkt sich ein höheres Schlammalter positiv auf das Entwässerungsverhalten des Schlammes aus. Bis auf einen Ausreißer (20.09.2006) weisen die CST-Werte für den Schlamm mit 30 d Schlammalter immer niedrigere Werte auf, als für ein Schlammalter von 15 d.

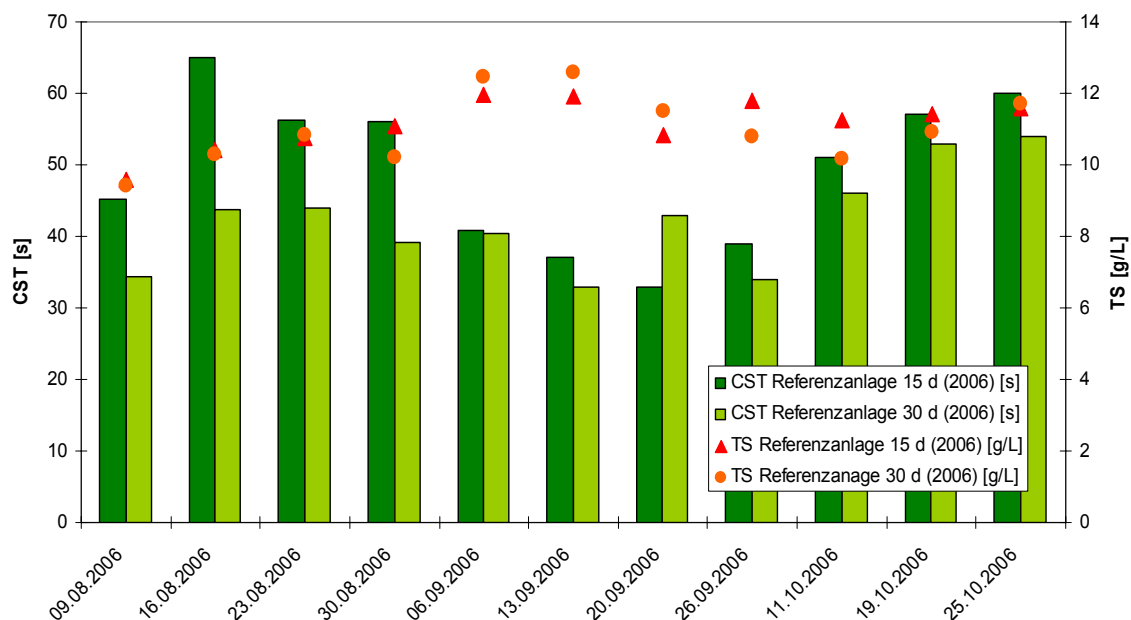


Abbildung 8-41: Einfluss des Schlammalters auf die Entwässerbarkeit des Schlammes für die Referenzanlagen im Jahr 2006

Des Weiteren wurde auch bei den Referenzanlagen die Viskosität der Anlagen untersucht. Schon bei der Auswertung der Viskositätsmessdaten des Schlammes des GKW Nordkanal, wurden keine eindeutigen Ergebnisse zwischen Schubspannung und Trockensubstanzgehalt festgestellt (siehe Kapitel 6.2.2). Für die Referenzanlagen gestaltet sich die Auswertung noch schwieriger, da die Spanne der unterschiedlichen Trockensubstanzgehalte mit 9,4 bis 12,5 g/L sehr klein ist. In Abbildung 8-42 sind die Schubspannungen als Funktion über den Schergradienten aufgetragen. Bei Betrachtung der maximalen Schubspannung lässt sich nicht - wie zu erwarten - eine höhere Schubspannung bei höherem Trockensubstanzgehalt ablesen. Rosenberger et al. (2002) gelingt eine solche Darstellung mit Messungen über eine wesentlich größere Spanne von Trockensubstanzgehalten (16 g/L bis 31 g/L). In dem sehr kleinen Bereich, den die Daten der Referenzanlagen bieten, muss außerdem berücksichtigt werden, dass der reale Trockensubstanz der Probe, die in dem Viskosimeter geschert wur-

de, auch bei gutem Mischen der Probe leicht von der TS-Probe im Labor abweichen kann. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte (kleine TS-Spanne, Messungenauigkeiten) wird deutlich, warum eine Auswertung bezüglich der Schubspannung schwierig wird. Als Aussage kann festgehalten werden, dass die maximale Schubspannung für den genannten TS-Bereich für die Referenzanlagen von rund 4 bis 6 Pa zu finden ist (ohne Berücksichtigung der Ausreißer um 10 Pa). Das stimmt gut mit den Ergebnissen des Belebtschlammes des GKW Nordkanal überein (siehe Kapitel 6.2.2).

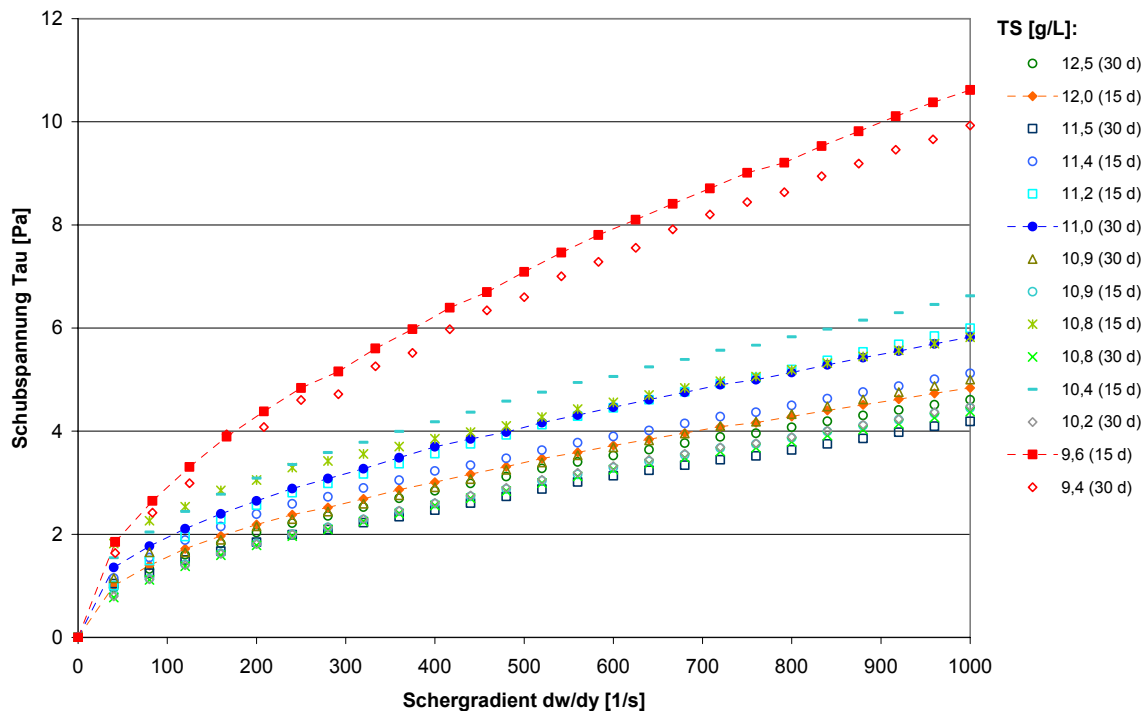


Abbildung 8-42: Schubspannung des belebten Schlammes der Referenzanlagen in 2006 als Funktion des Schergradienten für verschiedene Trockensubstanzgehalte

Wie in Kapitel 6.2.2 bereits erläutert, wurde nach Rosenberger et al. (2002) eine nicht-lineare Regression entwickelt, mit der die scheinbare Viskosität von Schlämmen aus Membranbelebungsanlagen berechnet werden kann.

Für die untersuchten Schlämme aus dem GKW Nordkanal wurden die gemessenen Viskositäten der berechneten Regression gegenübergestellt (Abbildung 6-28). In Abbildung 8-43 wurden die Daten des GKW Nordkanal um die Daten der Referenzanlagen aus 2006 ergänzt. Die Daten der Referenzanlagen sind in der Abbildung mit einem roten Rand versehen. Interessant ist, dass durch die größere Menge an Daten die Regression nach Rosenberger noch besser angenähert werden konnte, als durch die Daten des GKW Nordkanal alleine. Da Rosenberger et al. die Regression aus Messdaten von neun unterschiedlichen Membrananlagen abgeleitet haben, kann hier eventuell ein Zusammenhang gesehen werden.

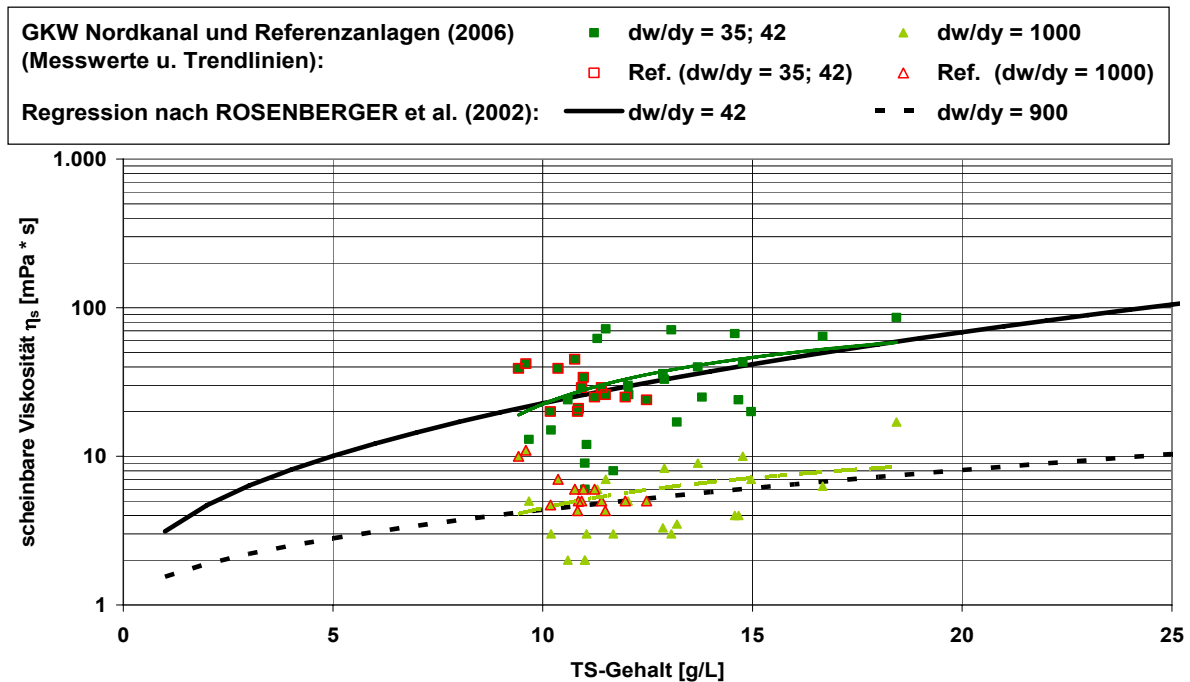


Abbildung 8-43: Anfang (A)- und Endviskosität (E) des belebten Schlammes der Vergleichsanlagen und des GKW Nordkanal

Ein Zusammenhang zwischen Schlammalter und Viskosität ist aus den im Rahmen des Projektes ermittelten Daten nicht erkennbar. Da bei den Referenzanlagen im Jahr 2005 keine vergleichbaren Bedingungen der installierten Filtrationseinheiten vorlagen, wurde für diese Anlagen auf eine Korrelation der Entwicklung der Standardparameter mit den Filtrationseigenschaften (FI_{15}) verzichtet. Für die Referenzanlagen im Jahr 2006 lagen vergleichbare Filtrationseinheiten vor, so dass hier auch eventuell vorhandene Korrelationen ermittelt werden können.

In den folgenden Abbildungen (Abbildung 8-44 bis Abbildung 8-47) werden die Ergebnisse des Filtrationsindices (FI_{15}) im Vergleich zum Schlammindex (ISV) und zur Entwässerbarkeit anhand der Capillary Suction Time (CST) dargestellt.

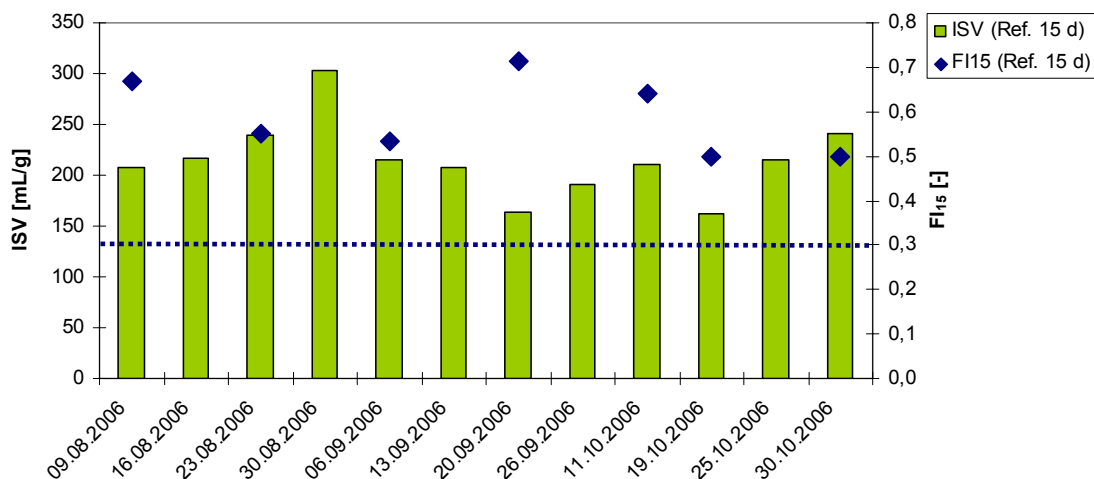


Abbildung 8-44: Schlammindex (ISV) des Belebtschlammes der Referenzanlage mit einem Schlammalter von 15 d im Vergleich zum Filtrationsindex FI_{15}

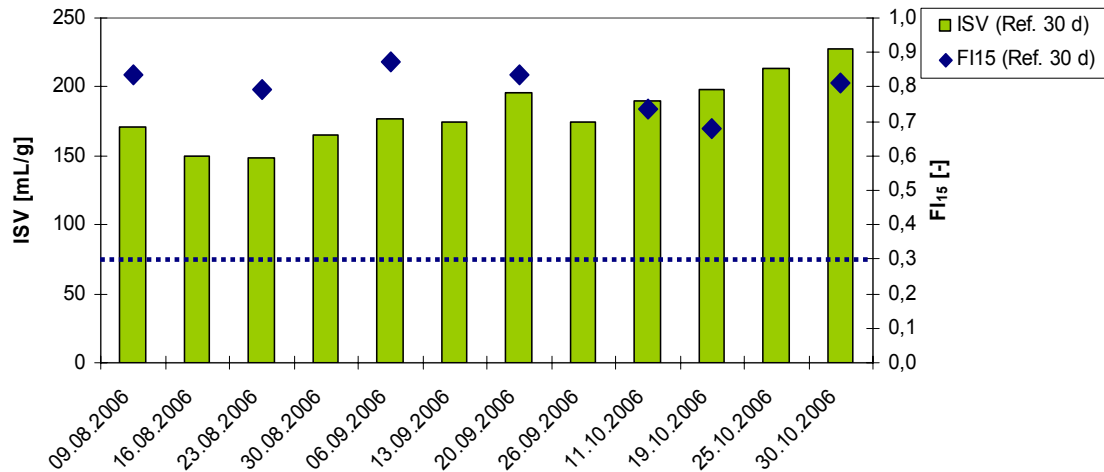


Abbildung 8-45: Schlammindex (ISV) des Belebtschlammes der Referenzanlage mit einem Schlammalter von 30 d im Vergleich zum Filtrationsindex FI_{15}

Für die großtechnische Kläranlage Nordkanal in Kaarst wurde festgestellt, dass tendenziell eine recht gute Filtrierbarkeit (hoher FI_{15}) mit einem guten Absetzen des belebten Schlammes, also einem niedrigen Schlammindex (ISV) einherzugehen scheint. Diese Tendenz kann auch für den Schlamm aus den Referenzanlagen bestätigt werden (Abbildung 8-44 und Abbildung 8-45), war aber für die Ergebnisse des Schlammes des GKW Nordkanal eindeutiger, da dort eine größere Menge an Daten vorhanden war.

Für den Schlamm aus dem Gruppenklärwerk Nordkanal wies ein schlechter filtrierbarer Schlamm (kleinerer FI_{15}) tendenziell auch eine schlechtere Entwässerbarkeit (höherer CST-Wert) auf. Diese Tendenz lässt sich auch für den Schlamm aus den beiden Referenzanlagen in Abbildung 8-46 und Abbildung 8-47 erkennen. Auch hier muss allerdings berücksichtigt werden, dass für weniger Daten vorliegen als für das GKW Nordkanal.

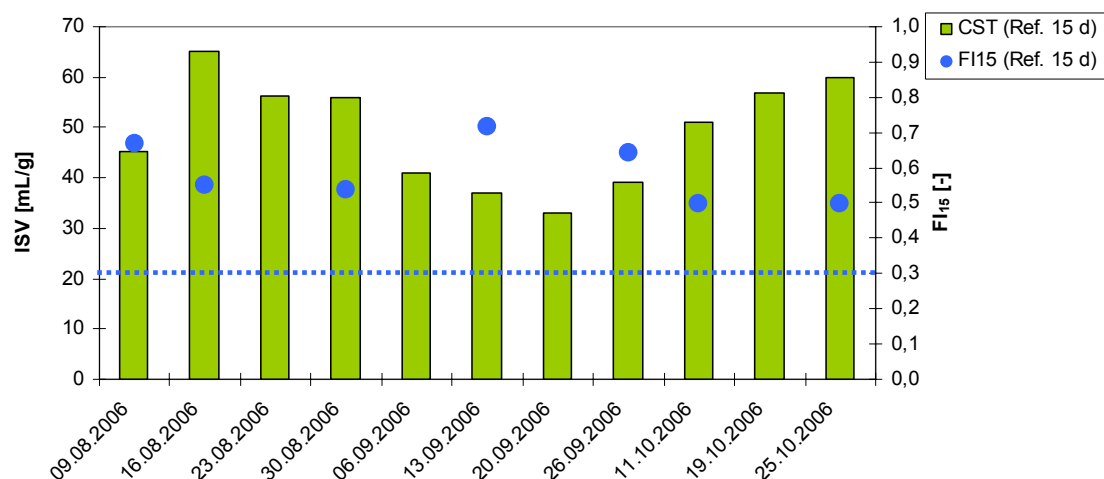


Abbildung 8-46: Capillary Suction Time (CST) des Belebtschlammes der Referenzanlage mit einem Schlammalter von 15 d im Vergleich zum Filtrationsindex FI_{15}

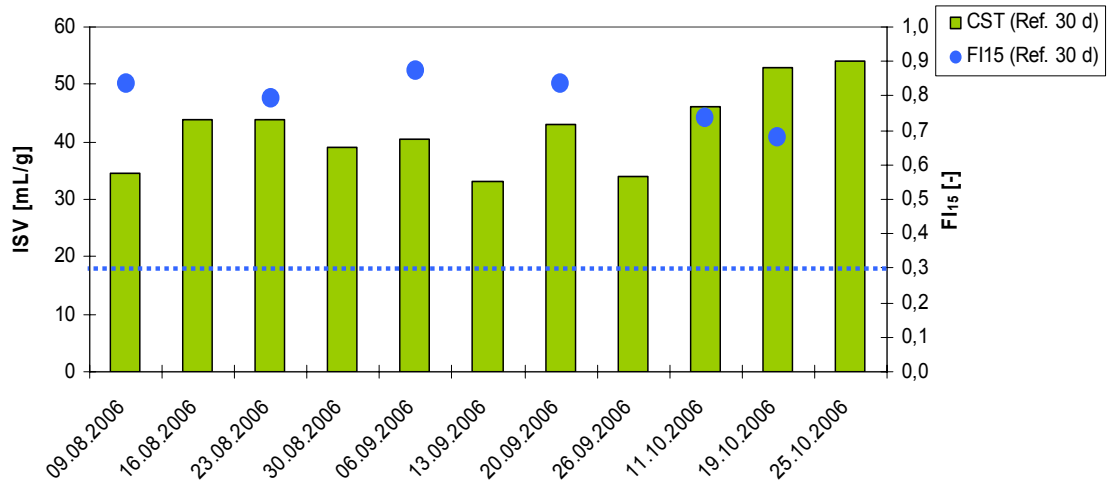


Abbildung 8-47: Capillary Suction Time (CST) des Belebtschlammes der Referenzanlage mit einem Schlammalter von 30 d im Vergleich zum Filtrationsindex FI₁₅

Als Indikatoren für Fouling wurden EPS und Metalle in den Proben der Pilotanlagen bestimmt. Die Tendenz aus den zwei unabhängigen Versuchsreihen 2005 und 2006 ist ein höherer EPS-Gehalt in den Anlagen mit 15 d Schlammalter, verglichen mit 30 d Schlammalter. Dies gilt für die Mehrzahl der Proben sowohl für gebundene EPS im Extrakt des Belebtschlammes (Abbildung 8-48 und Abbildung 8-49) als auch für gelöste im Überstand (Abbildung 8-50 und Abbildung 8-51).

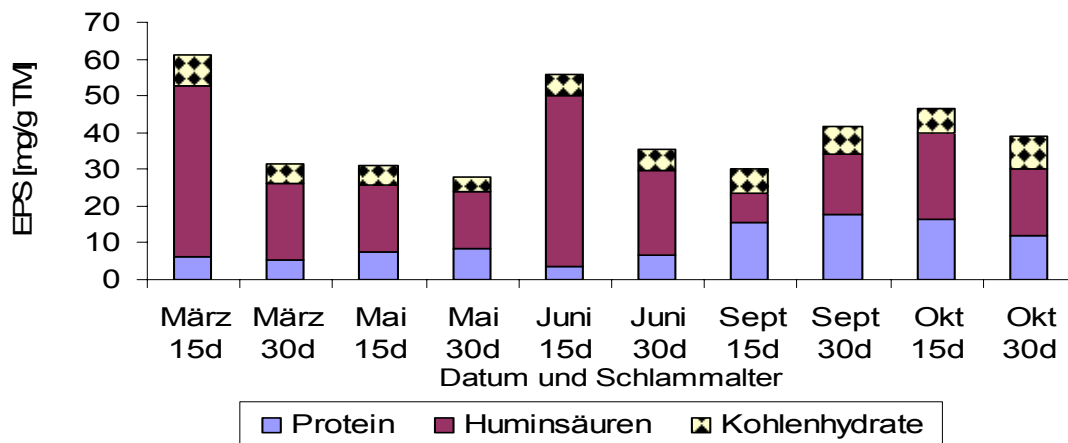


Abbildung 8-48: Gebundene EPS aus den Belebtschlammern der Pilotanlagen mit verschiedenen Schlammaltern (15 d und 30 d) März-Oktober 2005.

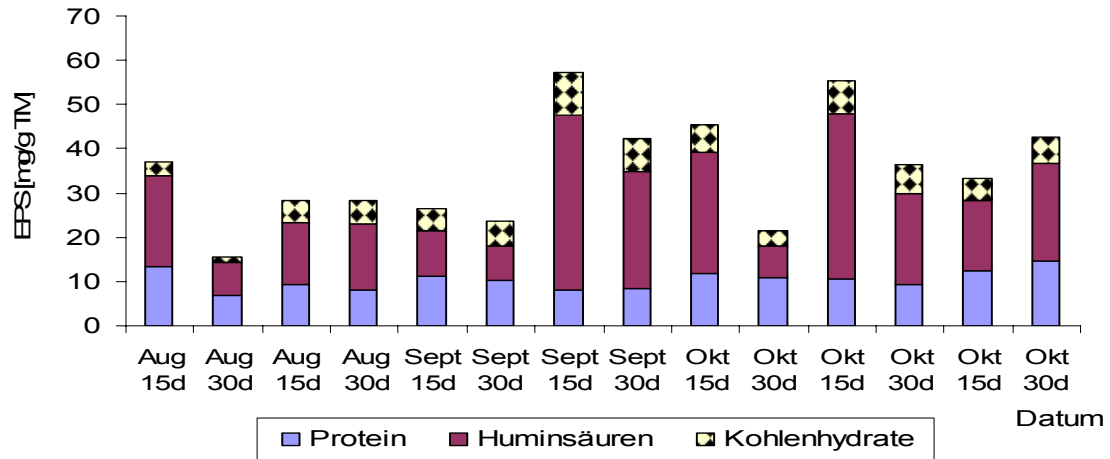


Abbildung 8-49: Gebundene EPS aus den Belebtschlämmen der Pilotanlagen mit verschiedenen Schlammaltern (15 d und 30 d) August-Oktober 2006.

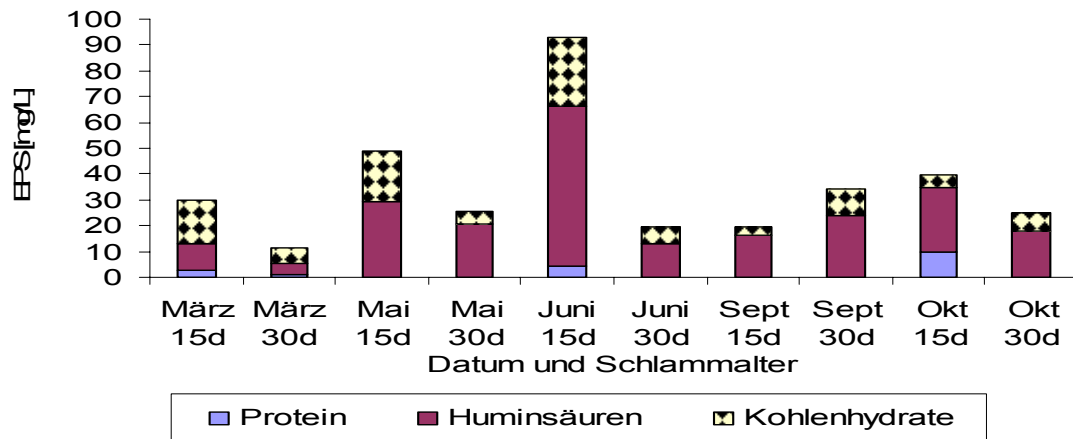


Abbildung 8-50: Gelöste EPS aus den Belebtschlamm-Überständen der Pilotanlagen mit verschiedenen Schlammaltern (15 d und 30 d) März-Oktober 2005.

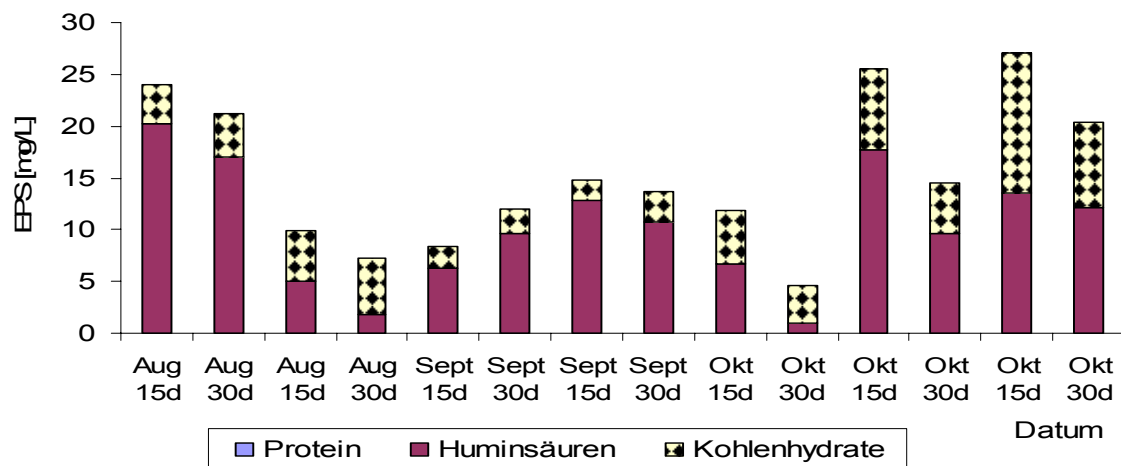


Abbildung 8-51: Gelöste EPS aus den Belebtschlamm-Überständen der Pilotanlagen mit verschiedenen Schlammaltern (15 d und 30 d) August – Oktober 2006.

Die Ergebnisse der EPS-Analytik entsprechen auch den beobachteten Tendenzen beim Glühverlust, der für den 15 d Schlamm konstant höher ausfällt als für den 30 d Schlamm (Abbildung 8-52 und Abbildung 8-53).

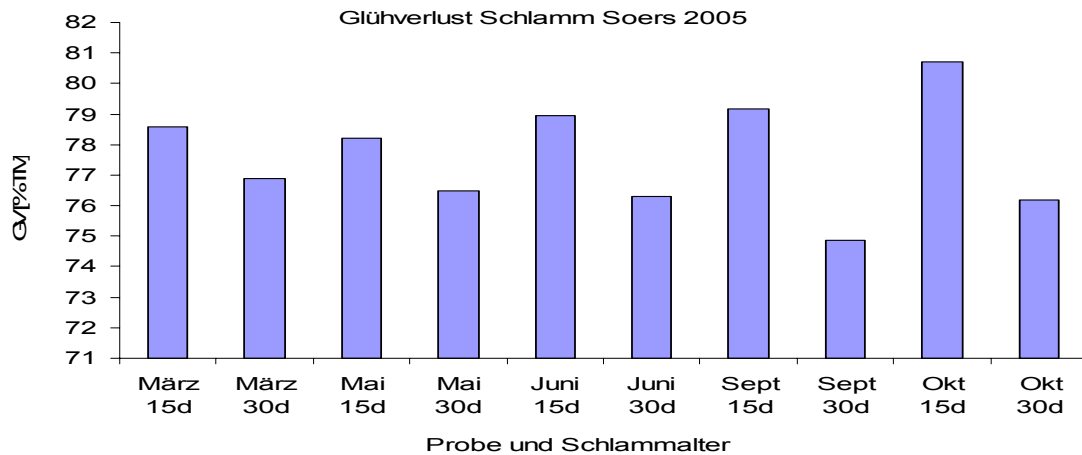


Abbildung 8-52: Glühverlust in % der Schlamm-trockenmasse für die Belebtschlämme der Pilotanlagen Soers mit verschiedenen Schlammaltern (15 d und 30 d) März – Oktober 2005.

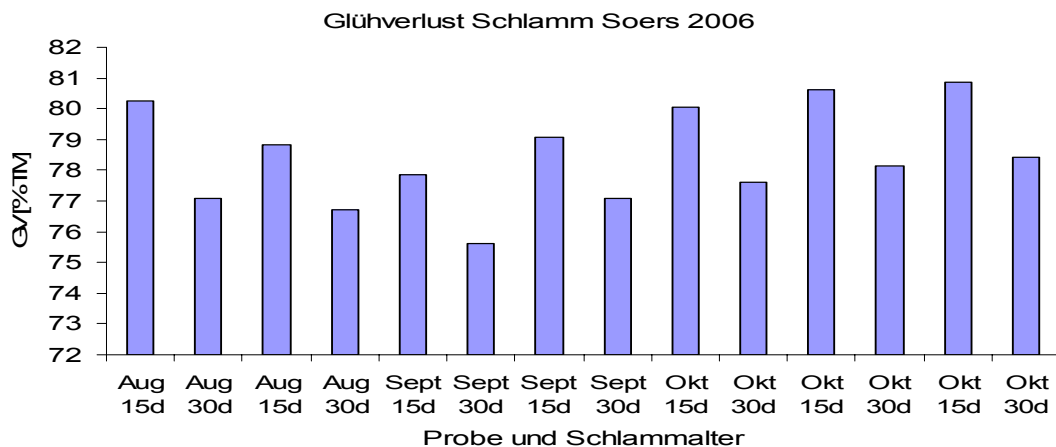


Abbildung 8-53: Glühverlust in % der Schlamm-trockenmasse für die Belebtschlämme der Pilotanlagen Soers mit verschiedenen Schlammaltern (15 d und 30 d) August – Oktober 2006.

Der Schlamm aus der Anlage mit 30 d Schlammalter enthält im Pellet höhere Metallgehalte als der 15 d Schlamm (Abbildung 8-54 und Abbildung 8-55). Im Überstand und Permeat kommen nur Ca und Mg gelöst vor, wobei kein erheblicher Unterschied zwischen den Anlagen mit verschiedenen Schlammaltern festzustellen war. Die im Überstand nachgewiesenen Metallkonzentrationen werden auch im Permeat gefunden (Daten nicht dargestellt).

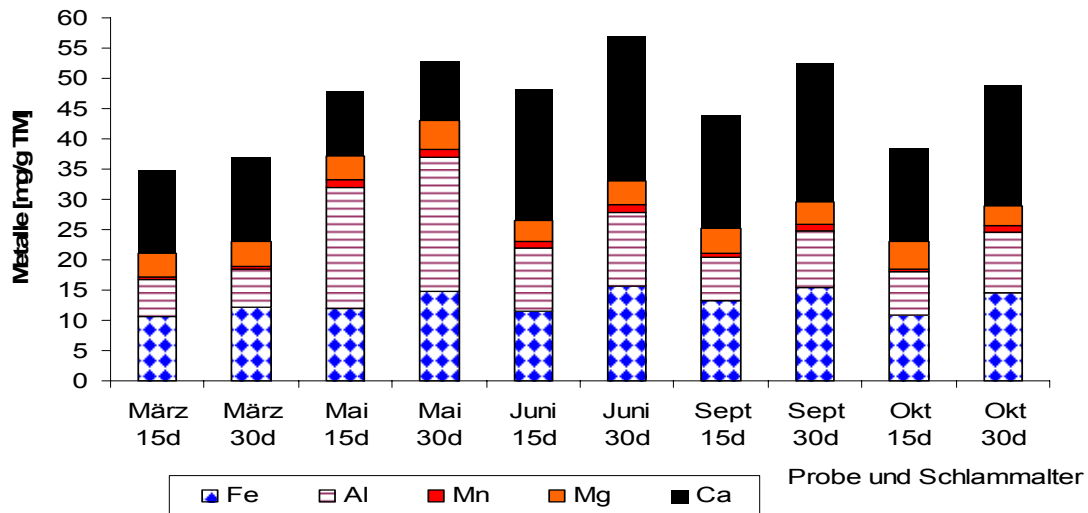


Abbildung 8-54: Metalle im getrockneten Belebtschlamm-Pellet der Pilotanlagen mit verschiedenen Schlammaltern (15 d und 30 d) März – Oktober 2005.

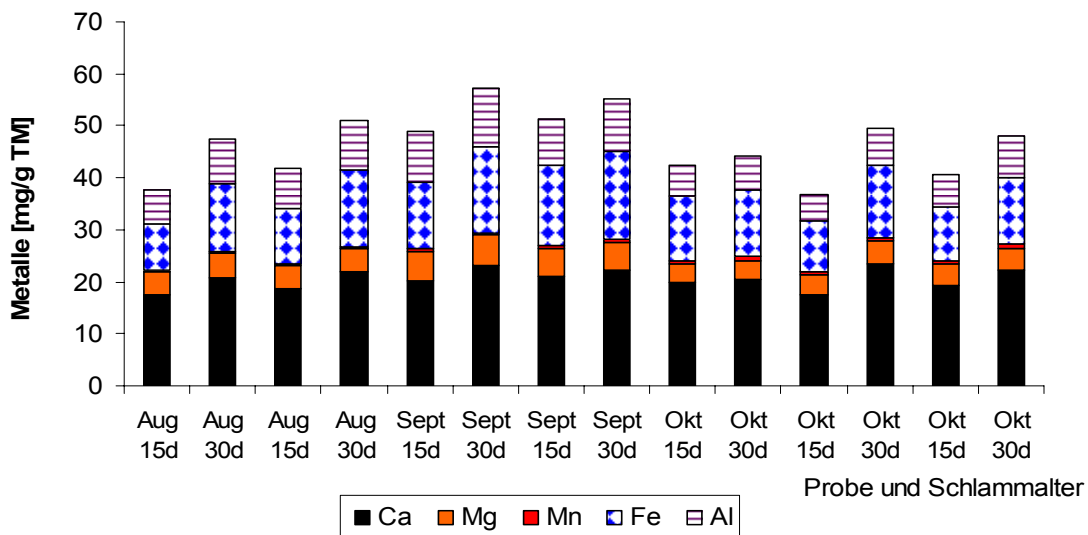


Abbildung 8-55: Metalle im getrockneten Belebtschlamm-Pellet der Pilotanlagen mit verschiedenen Schlammaltern (15 d und 30 d) August – Oktober 2006.

8.3.2 Untersuchung der Membranen

Aus den Modulen der beiden Pilotanlagen wurden am 17.10.2006 vor der Reinigung mehrere Membranen entnommen. Der erste optische Eindruck der Module zeigte in der Pilotanlage mit 15 d Schlamm (Abbildung 8-56) stärker belegte Membranen als bei 30 d Schlammalter (Abbildung 8-57). Der 15 d Schlamm schien stärker an den Membranmodulen zu haften und wirkte klebriger als der 30 d Schlamm.

Nach Abspülen der lose anhaftenden Deckschicht wurden die EPS mittels Kationenaustausch-Extraktion solubilisiert. Nachfolgend wurden die Membranen noch in Reinigungslösungen eluiert.

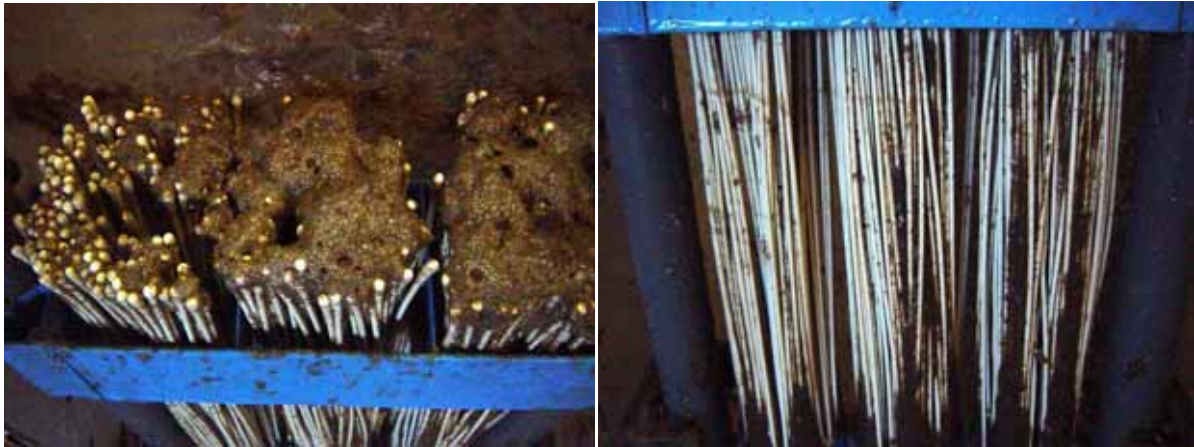


Abbildung 8-56: Membranen der Referenzanlage 15 d am 17.10.06 vor der Reinigung.



Abbildung 8-57: Membranen der Referenzanlage 30 d am 17.10.06 vor der Reinigung.

Die EPS-Konzentrationen auf/in den Membranen zeigen eine deutlich höhere Belastung der Membranen aus dem 15 d Schlamm (Tabelle 8-13 und Abbildung 8-58). Daraus könnte ein Zusammenhang mit den EPS-Konzentrationen im Schlamm vermutet werden, da der 15 d Schlamm ebenfalls höhere EPS-Gehalte aufweist.

Tabelle 8-13: EPS-Konzentrationen der Membranen aus Pilotanlagen mit verschiedenen Schlammaltern (15 d und 30 d). Die Membranproben wurden am 17.10.06 vor der Modulreinigung entnommen; die locker anhaftende Deckschicht wurde vor der Extraktion durch Abspülen entfernt.

Membranen	Soers	17.10.2006	Extrakt		
Summe [mg/m ²]	Schlammalter	[mg/m ²]	Protein	Huminsäure	KH
293.6	15d	Extrakt 1	92.7	116.2	84.8
36.9	30d	Extrakt 2	1.9	< NG	35.0

KH: Kohlenhydrate
NG: Nachweisgrenze

Durch die nachfolgende Elution in Citronensäure wurden aus den Membranen noch Kohlenhydrate sowie Eisen herausgelöst. Dabei sind die gefundenen Konzentrationen der Kohlenhydrate bei beiden Membranen vergleichbar, aber Eisen ist in höherer Konzentration aus der 15 d-SRT-Membran eluiert worden. Durch NaOCl wurden ebenfalls Eisen sowie Aluminium in geringeren Mengen herausgelöst (Tabelle 8-14).

Tabelle 8-14: Durch Elution in 2000 ppm Citronensäure bzw. 1200 ppm NaOCl von den Membranen entfernte EPS und Metalle.

Elution in	Schlammalter	[mg/m ²]	Ca	Mg	Mn	Fe	Al	Protein	Huminsäure	KH
Citronensäure	15d	C1	0.0	0.0	0.0	34.7	0.0	nicht getestet	nicht getestet	15.1
	30d	C2	0.0	0.0	0.0	20.8	0.0			12.8
Elution in	Schlammalter	[mg/m ²]	Ca	Mg	Mn	Fe	Al	Protein	Huminsäure	KH
NaOCl	15d	N1	0.4	0.1	0.0	8.8	4.6	nicht getestet	nicht getestet	nicht auswertbar
	30d	N2	1.0	0.1	0.1	7.0	5.9			nicht auswertbar

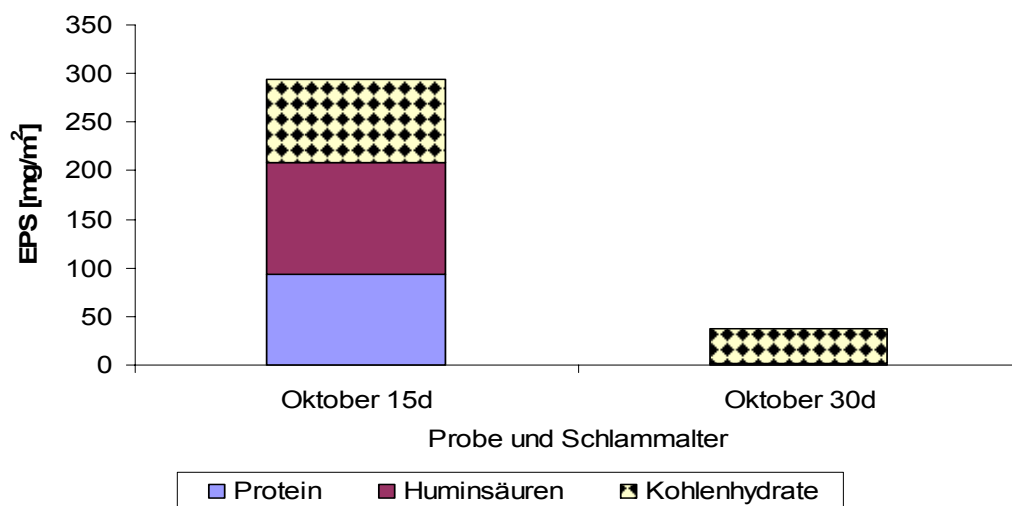


Abbildung 8-58: Darstellung der gebundenen EPS-Konzentrationen der Membranen aus den Pilotanlagen (15 d und 30 d Schlammalter). Die Werte entsprechen denen der Tabelle 8-13.

Die Größenausschlusschromatographie zeigt, dass im EPS-Extrakt der Membran aus der Anlage mit 15 d Schlammalter eine Fraktion hoher Molmasse (> 277 kDa) vorkommt (Abbildung 8-59), die bei den EPS der Membran aus der Vergleichsanlage mit 30 d Schlammalter fehlt (Abbildung 8-60).

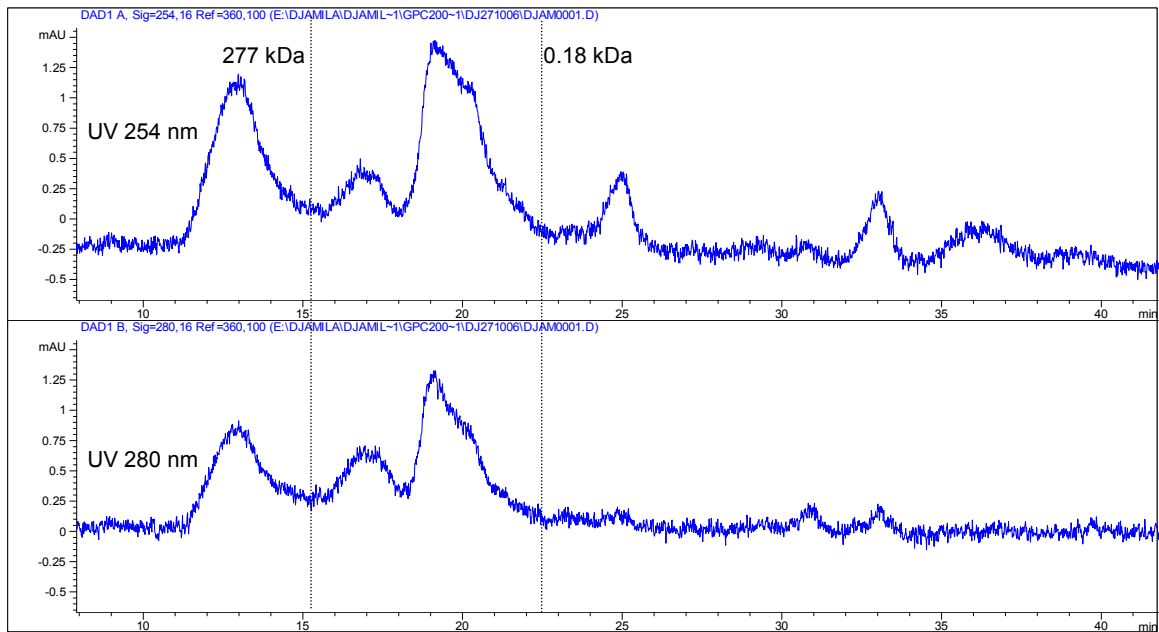


Abbildung 8-59: GPC der extrahierten EPS aus der Membran 15 d vom 17.10.06. Die Probe wurde durch Gefriertrocknung um den Faktor 4 konzentriert. Injektion 100 µl. Dargestellt sind die Signale für UV-aktive Substanzen bei 254 nm und 280 nm.

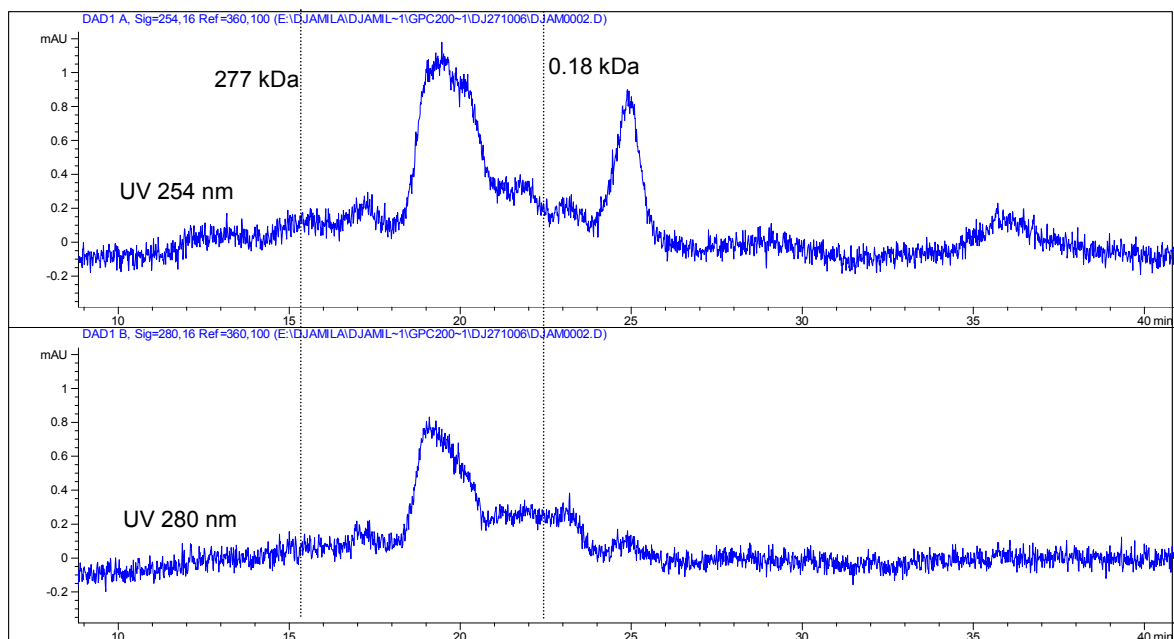


Abbildung 8-60: GPC der extrahierten EPS aus der Membran 30 d vom 17.10.06. Die Probe wurde durch Gefriertrocknung um den Faktor 4 konzentriert. Injektion 100 µl. Dargestellt sind die Signale für UV-aktive Substanzen bei 254 nm und 280 nm.

Die Analyse der extrahierten EPS der Membranen mittels FT-IR zeigt charakteristische Banden für Polysaccharide sowie mit geringerer Intensität auch für Proteine (Amidbanden). In Übereinstimmung mit der photometrischen Quantifizierung und der GPC sind auch hier für die Probe aus der Anlage 15 d höhere Konzentrationen zu beobachten, da die Bandenintensitäten größer ausfallen als für die Probe aus der Anlage 30 d (Abbildung 8-61). Die FT-IR Spektren zeigen jedoch das Vorkommen derselben Substanzklassen in den EPS beider Membranen.

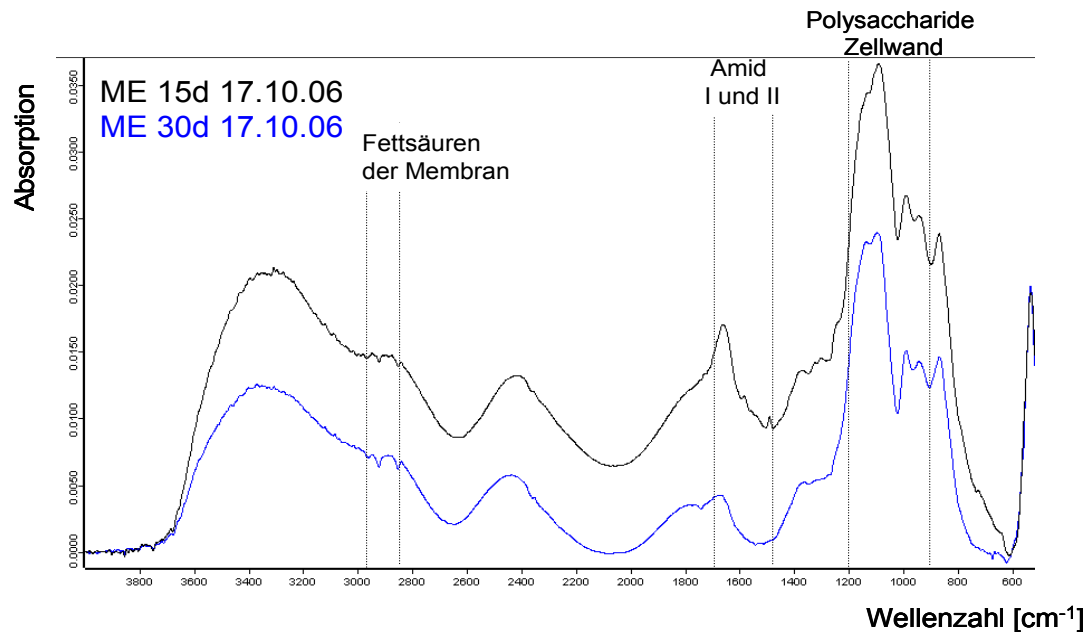
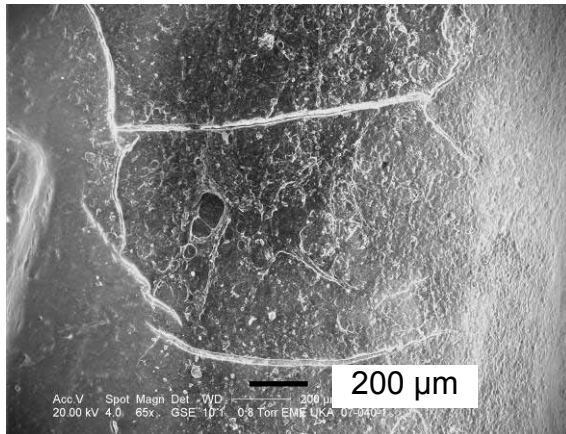


Abbildung 8-61: FT-IR Spektren der extrahierten EPS von Membranen der Pilotanlagen mit zwei unterschiedlichen Schlammaltern. Die Absorption wurde im Infrarotbereich von ca. 500 – 4000 cm^{-1} aufgenommen. Das obere der beiden Spektren entspricht der Probe aus der Anlage mit 15 d Schlammalter (schwarz), das untere aus der Anlage mit 30 d Schlammalter (blau).

Zusätzliche REM-Aufnahmen der Membranen (Abbildung 8-62) zeigen unregelmäßige Reste von der Deckschicht auf den Oberflächen beider Proben. Die Membran aus der Anlage mit 15 d Schlammalter zeigt jedoch eine dickere Deckschicht als die Probe der 30 d Anlage. Bestätigt wird diese Beobachtung durch die EDX-Analyse des Belags an verschiedenen Stellen. Die charakteristischen Elemente des eigentlichen Membranmaterials (C, O, S) werden bei der Membran aus der 15 d Anlage von Elementen der Deckschicht stark überlagert (Fe, P, Si, Al, Ca). Im Gegensatz dazu treten bei der Membran aus der 30 d Anlage nur schwache Peaks mit Al und Si auf, und der Schwefel-Peak des Membranmaterials ist immer intensiv vertreten.

Membran – 15 d Schlammalter



Membran – 30 d Schlammalter

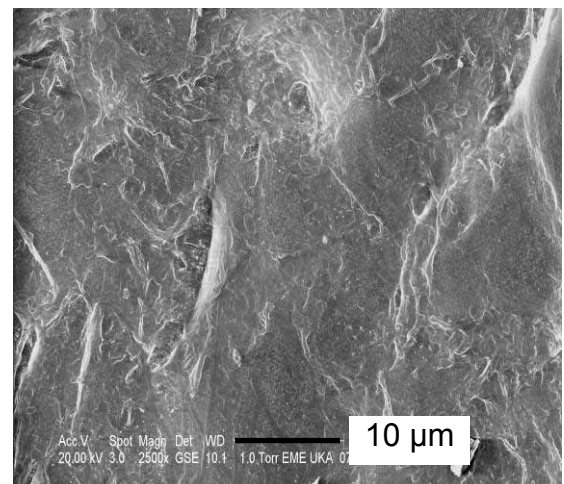
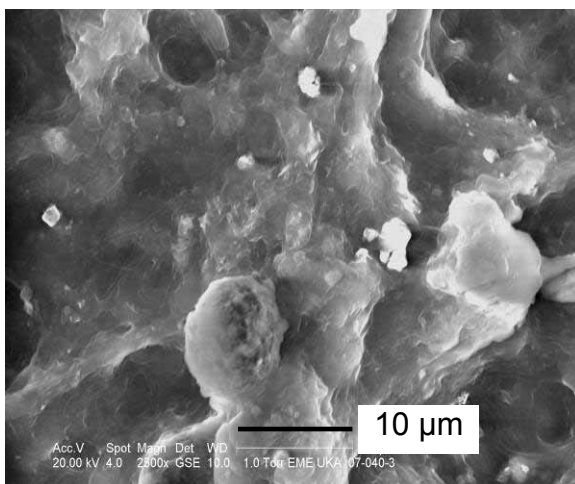
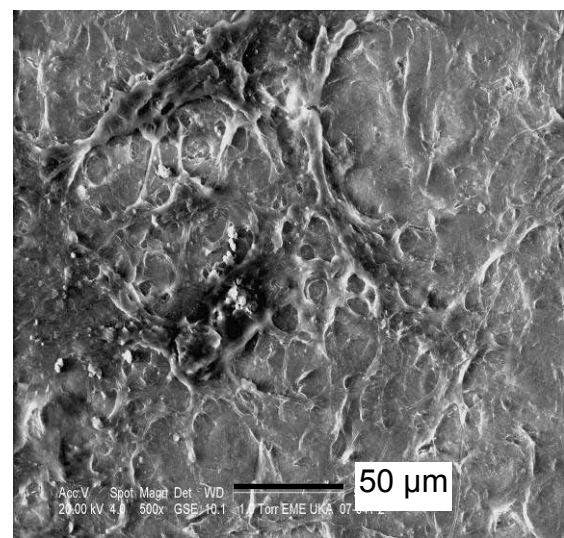
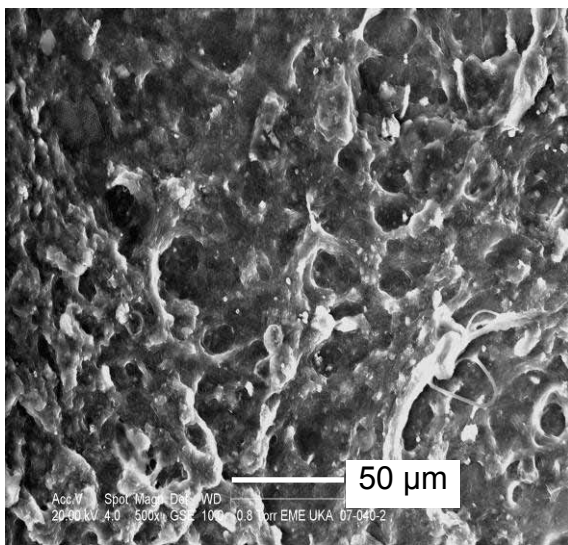
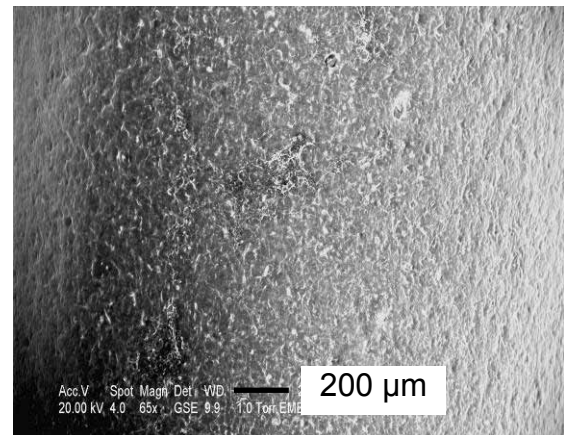


Abbildung 8-62: REM-Aufnahmen getrockneter Membranen aus den Pilotanlagen mit zwei verschiedenen Schlammaltern (links 15 d, rechts 30 d) vom 17.10.06. Die Deckschicht wurde zuvor nicht entfernt; die Membranen wurden in 2.5 % Glutaraldehyd fixiert und in einer Ethanolreihe getrocknet.

8.3.3 Mikrobiologische Untersuchungen

Die Untersuchungen über das Foulingverhalten in Abhängigkeit vom Schlammalter in den beiden Referenzanlagen auf der Kläranlage Aachen-Soers wurden begleitet von mikroskopischen Analysen, Vitalfärbungen und Untersuchungen funktioneller Gruppen der Bakteriengemeinschaften, deren Ergebnisse in den Abbildung 8-63 bis Abbildung 8-66 dargestellt sind.

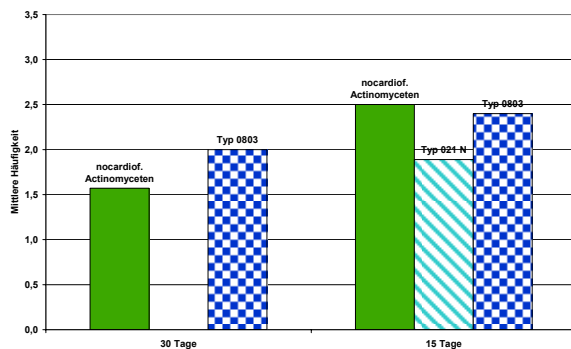


Abbildung 8-63: Fadenbildner in den Referenzanlagen im Jahr 2005

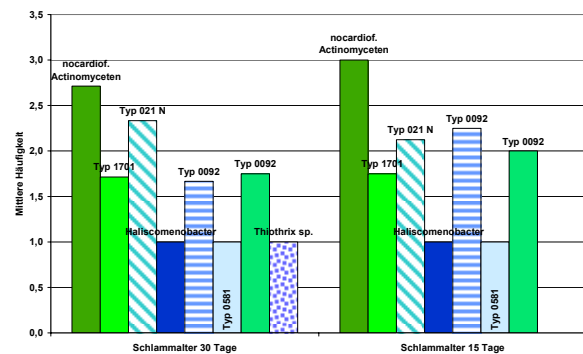


Abbildung 8-64: Fadenbildner in den Referenzanlagen 2006

Bei einem Vergleich des Auftretens von Fadenbildnern in den Referenzanlagen (Abbildung 8-63 und Abbildung 8-64) fällt auf, dass die mittlere Häufigkeit des Auftretens von Fadenbildnern in den Anlagen mit einem Schlammalter von 30 Tagen niedriger ist, als in den Anlagen mit dem Schlammalter 15 Tage, sich aber in den beiden Untersuchungsjahren grundsätzlich unterscheidet. Die Anzahl der nachgewiesenen Spezies ist im Jahr 2006 deutlich höher als im Jahr 2005. Eine Erklärung für dieses Phänomen lässt sich nicht finden, da beide Anlagen in beiden Jahren immer neu angefahren und zum Start mit Belebtschlamm aus der Kläranlage Soers befüllt worden sind. Die mikroskopische Schlammanalyse dieses Impfschlammes wies im Jahr 2005 die ebenfalls in den Referenzanlagen nachgewiesenen fädigen Mikroorganismen auf. Ob dies im Jahr 2006 ähnlich war, ist nicht bekannt, da keine mikroskopische Schlammuntersuchung in der Soers durchgeführt wurde.

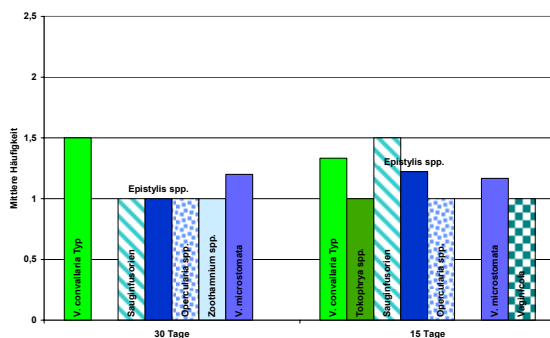


Abbildung 8-65: Festsitzende Protozoen in den Referenzanlagen im Jahr 2005

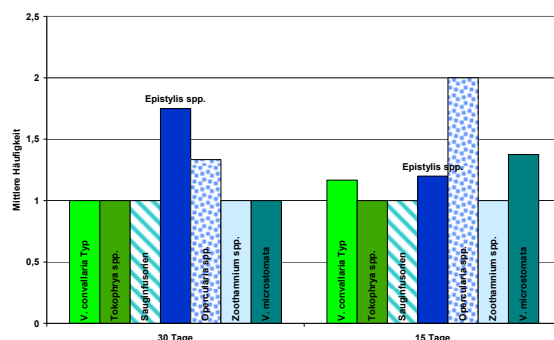


Abbildung 8-66: Festsitzende Protozoen in den Referenzanlagen im Jahr 2005

In den Abbildung 8-65 und Abbildung 8-66 ist das Auftreten festsitzender Protozoen in den Referenzanlagen in den Jahren 2005 und 2006 dargestellt. Trotz der teilweise erhöhten Häufigkeit bestimmter Protozoen in den Referenzanlagen mit 15 Tagen Schlammalter, sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen, da in der Mehrzahl der Fälle nur eine Häufigkeit von 1-5 Individuen pro mikroskopischem Präparat anzutreffen war.

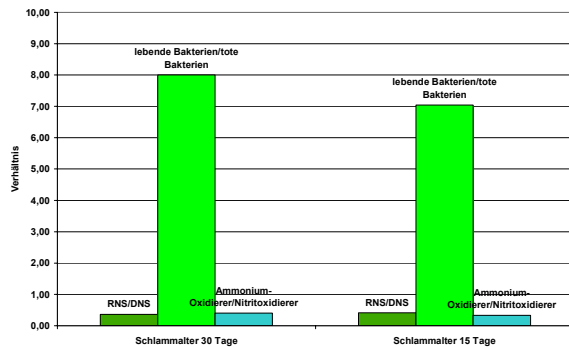


Abbildung 8-67: Relation bakterieller Aktivität und funktioneller Organismengruppen in den Referenzanlagen im Jahr 2005

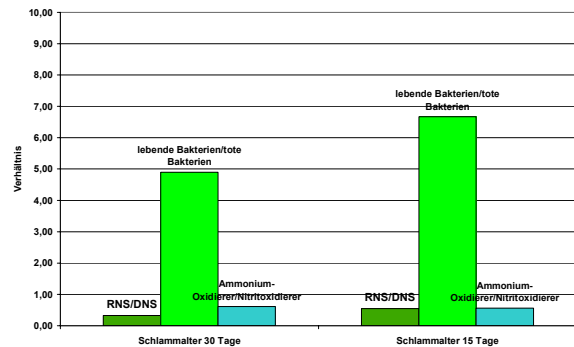


Abbildung 8-68: Relation bakterieller Aktivität und funktioneller Organismengruppen in den Referenzanlagen im Jahr 2006

Das Verhältnis zwischen RNS- und DNS-Gehalt ist ein Maß für die stoffwechselphysiologische Aktivität von Bakteriengruppen (Abbildung 8-67 und Abbildung 8-68). In beiden Jahren zeigt sich, dass die Organismengemeinschaft in den Referenzanlagen mit einem Schlammalter von 15 Tagen höher ist, als in den Anlagen mit 30 Tagen Schlammalter. Allerdings sind nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Betriebsjahren 2005 und 2006 festzustellen. Dieses stellt sich bei der Färbung mit Fluoresceindiacetat und Propidiumiodid anders dar (Abbildung 8-67 und Abbildung 8-68, Lebende Bakterienmasse/tote Bakterienmasse). Sowohl zwischen den Anlagen mit unterschiedlichem Schlammalter wie den beiden Versuchsjahren sind deutliche Unterschiede sichtbar. Während im ersten Jahr die Anlage mit einem Schlammalter von 30 Tagen den höheren Anteil lebender Bakterienmasse aufweist, ist dieses im Jahr 2006 genau umgekehrt. Hier ist es die Anlage mit einem Schlammalter von 15 Tagen. Welchem Umstand dieses zu verdanken ist, kann wegen der sehr unterschiedlichen Betriebsweise der Referenzanlagen in den beiden Jahren nicht gesagt werden.

Ein erhöhter Anteil an Nitritoxidierern im Belebtschlamm lässt sich durch die kürzere Generationszeit der Bakterien erklären, die sich so im Belebtschlamm anreichern können und im Allgemeinen einen messbar höheren Anteil der Nitrifikantenpopulation ausmachen. Dabei sollte sich ebenfalls das höhere Schlammalter von 30 Tagen positiv auf die Entwicklung der Nitritoxidierer auswirken, wie man in den Abbildung 8-67 und Abbildung 8-68 erkennen kann.

8.3.4 Zusammenfassung

Das Schlammalter ist einer der wichtigsten Betriebsparameter mit erheblichem Einfluss auf die Neigung zum Fouling in Membranbioreaktoren (Le-Clech et al., 2006). Es wurde daher im Rahmen dieser Studie der Einfluss des Schlammalters auf verschiedene Schlamm- und Filtrationseigenschaften in Pilotanlagen untersucht. Die gewählten Schlammalter von 15 d

und 30 d liegen nicht sehr weit voneinander entfernt, sollten aber dem Zustand in dem GKW Nordkanal (Schlammalter 28 d) nahe kommen. In der Literatur sind oft Studien zu Anlagen mit sehr viel kleinerem Schlammalter (z.B. 3 – 10 d im Vergleich zu 20 d) beschrieben (Ng et al., 2006), wobei die Unterschiede hinsichtlich EPS-Konzentration, Membranfouling und Filtrationsleistung viel ausgeprägter ausfallen als in unserem Vergleich von 15 zu 30 Tagen.

Die in unseren Versuchen beobachteten EPS-Konzentrationen sowohl im Schlamm (gebunden und gelöst) als auch auf den Membranen implizieren eine höhere Fouling-Anfälligkeit des MBR bei 15 d Schlammalter im Vergleich zu 30 d. Damit korreliert außerdem die schlechtere Filtrierbarkeit des Schlammes bei 15 d Schlammalter. Die Ursache für eine erhöhte Foulingrate bei niedrigem Schlammalter wird in der Literatur oft mit erhöhter EPS-Produktion begründet, was für unsere Untersuchung ebenfalls zutrifft.

Bezüglich der Standardparameter zur Schlammcharakterisierung ließen sich Zusammenhänge zwischen der Entwässerbarkeit und des Absetzverhaltens des Schlammes im Vergleich zum Filtrationsindex (FI_{15}) ziehen. Dabei korreliert eine schlechte Filtrierbarkeit (niedriger FI_{15}) mit einem schlechten Absetzen des belebten Schlammes, also einem hohen Schlammindeks (ISV). Außerdem wies ein schlechter filtrierbarer Schlamm (kleinerer FI_{15}) tendenziell auch eine schlechtere Entwässerbarkeit (höherer CST-Wert) auf. Damit lassen sich mit diesen einfachen Untersuchungsmethoden (ISV und CST) Rückschlüsse auf die Filtrierbarkeit des Schlammes ziehen. Ein Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Filtrierbarkeit des Schlammes konnte aus den vorliegenden Daten nicht ermittelt werden.

9 Wirkung und Effektivität unterschiedlicher Reinigungschemikalien

Die Untersuchung zur chemischen Reinigung gefouelter Membranen stellt ein zentrales Ziel dieses Projektes dar. Dies wurde sowohl im Labormaßstab (Einzelfasertestanlage) als auch im Pilotmaßstab durchgeführt. Derzeit angewandte Reinigungsprozeduren können unterschieden werden in

- chemisch unterstützte Rückspülungen (Maintenance Cleaning; On-Air und In-Situ)
- externe Intensivreinigung (Recovery Cleaning).

Das Prinzip der In-Situ-Reinigung besteht in einer Rückspülung des getauchten Membranmoduls mit Reinigungslösung, ohne dieses aus der Membrankammer zu entnehmen. Die Rückspülung erfolgt gegen den hydrostatischen Druck des umliegenden Fluids. Bei der On-Air-Reinigung wird In-Situ bei entleerter Membrankammer rückgespült. Der Vorteil dieser Reinigung liegt in dem intensiveren Kontakt mit der Membranoberfläche. Die wirksamste und gleichzeitig aufwändigste Reinigungsmethode stellt die Entnahme des Moduls aus dem MBR und die Reinigung in einem externen, mit Reinigungslösung gefüllten Reinigungsbehälter dar.

Beide Reinigungsarten wurden im Rahmen des Projektes untersucht. Die Bewertung der Effektivität erfolgte zum einen über die Reinwasserpermeabilitäten und zum anderen über die Trenngrenze der Membranen vor und nach den Reinigungsschritten. Außerdem wurden die Reinigungslösungen nach erfolgter Reinigung auf mögliche Inhaltsstoffe untersucht. Hauptfokus der Untersuchungen zur chemischen Reinigung waren die am häufigsten angewendeten Reinigungschemikalien Natriumhypochlorit, Wasserstoffperoxid und Zitronensäure.

9.1 Untersuchungen an real gefaulten Einzelfasern

Die Untersuchungen an der Einzelfasertestanlage können in drei Gruppen unterteilt werden:

1. Anhand real gefouelter Fasern wurden unterschiedliche kommerziell erhältliche Reinigungschemikalien auf ihre Wirksamkeit untersucht. Das Reinigungsprotokoll entsprach dabei dem auf dem GKW Nordkanal angewandten. Untersucht wurde zudem die Wirksamkeit der On-Air- und In-Situ-Reinigungen.
2. Simulation einer externen chemischen Intensivreinigung
3. Untersuchung von Fasern, die extern chemisch Intensiv gereinigt wurden. Die Einzelfasieranlage wurde dabei zur Bestimmung der Reinwasserpermeabilitäten von Hohlfasern genutzt.

9.1.1 Screening kommerziell erhältlicher Reinigungschemikalien

Es wurde festgestellt, dass die Permeabilitäten einzelner entnommener Hohlfasern deutliche Unterschiede aufwiesen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der relative Reinigungser-

folg abhängig ist vom Ausgangszustand der Membran ist, d.h. je geringer die Ausgangspermeabilität, umso höher ist der prozentuale Permeabilitätsgewinn. Als entscheidender Einflussfaktor wurden permeatseitige Ausgasungen identifiziert. Diese bewirken eine unzureichende Verteilung der Chemikalie und damit einhergehend eine unvollständige Reinigung. Dieses Problem zeigte sich vor allem bei den oxidativen Reinigern (NaOCl und H₂O₂). Tabelle 9-1 fasst die Einzelfaseruntersuchungen zu den kommerziellen Reinigern zusammen.

Tabelle 9-1: Zusammenfassung des Einzelfaser-Screenings kommerzieller Reinigungsschemakalien

Nr.	Datum der Entnahme	Entnahmeort	Datum des Versuches	Membran	Prozedur	1. Chemikalie	1. Konzentration	pH	Flux _{RS} [l/m ² h]	2. Chemikalie	2. Konzentration	pH	Flux _{RS} [l/m ² h]	Membranfläche [mm ²]	RMP ₀ [l/m ² h]	RMP-Anstieg nach 1.RS [%]	RMP-Anstieg nach 1+2.RS [%]	Untersuchte Parameter
1	11.04.2005	GW	12.04.2005	ZEKON 500 c	On air	H ₂ O ₂ + NaOH	1000	10	28,4	Zitronensäure + HCl	1160	---	28,4	8625	180	0,9	7,24	GPC
			12.04.2005	ZEKON 500 c	In situ	H ₂ O ₂ + NaOH	1000	10	28,4	Zitronensäure + HCl	1160	---	28,4	8635	171	-2,23	-0,05	GPC
			13.04.2005	ZEKON 500 c	On air	Zitronensäure + HCl	1160	---	28,4	H ₂ O ₂ + NaOH	1000	10	28,4	8446	176	9,58	10,02	GPC
			13.04.2005	ZEKON 500 c	In situ	Zitronensäure + HCl	1160	---	28,4	H ₂ O ₂ + NaOH	1000	10	28,4	8416	177	-1,27	-1,06	GPC
			14.04.2005	ZEKON 500 c	On air	NaOH	---	10	28,4	---	---	---	---	7899	193	-0,1	---	GPC
			14.04.2005	ZEKON 500 c	On air	NaOH + H ₂ O ₂	1000	10	28,4	---	---	---	---	7760	199	1,38	---	GPC
2	28.11.2005	GW	28.04.2005	ZEKON 500 c	On air	Zitronensäure	>1000	2	30	---	---	---	---	8500	57	43,25	---	GPC, MWCO
			30.11.2005	ZEKON 500 c	On air	Polyethyl OFB	100	---	30	---	---	---	---	---	---	---	---	GPC, MWCO
			07.12.2005	ZEKON 500 c	On air	NaOCl	1000	---	30	---	---	---	---	7000	230	13	---	GPC, MWCO
3	30.01.2006	Rödingen	17.02.2006	ZEKON 500 c	On air	NaOCl	1000	---	30	---	---	---	---	6350	209	1,4	---	GPC der Spüllösung
			18.03.2006	ZEKON 500 c	On air	NaOCl	1000	---	30	---	---	---	---	---	---	---	---	---
			10.04.2006	ZEKON 500 c	On air	H ₂ O ₂ in Reinswasser	1000	10,5	30	---	---	---	---	5493	238	-1,3	---	---
			10.04.2006	ZEKON 500 c	On air	H ₂ O ₂ in Permeat	1000	10,5	30	---	---	---	---	6563	268	0,4	---	---
4	24.02.2006	WZ	31.03.2006	ZEKON 500 c	On air	H ₂ O ₂ in Reinswasser	1000	11	30	---	---	---	---	6350	157	3,2	---	---
			31.03.2006	ZEKON 500 c	On air	H ₂ O ₂ in Permeat	1000	11	30	---	---	---	---	6350	157	24	---	---
			04.04.2006	ZEKON 500 c	On air	NaOCl	1000	---	30	---	---	---	---	5550	86	1,5	---	---
			04.04.2006	ZEKON 500 c	On air	NaOH	---	10,5	30	---	---	---	---	4650	307	1,6	---	---
5	14.03.2006	WZ	26.03.2006	ZEKON 500 c	On air	Reinswasser	---	---	30	---	---	---	---	5000	265	-2,5	---	GPC für Eluate
			26.03.2006	ZEKON 500 c	On air	NaOH	---	10,5	30	---	---	---	---	5700	275	12,40*	---	GPC für Eluate
			29.03.2006	ZEKON 500 c	On air	Zitronensäure	2000	2	30	---	---	---	---	5250	239	9,6	---	GPC für Eluate
6	20.04.2006	WZ	08.05.2006	ZEKON 500 c	On air	P3 aquaclean ACS	10000	---	30	---	---	---	---	7133	92	14,13*	---	---
			12.05.2006	ZEKON 500 c	On air	P3 aquaclean SCR	4000	---	30	---	---	---	---	6803	101	46,5	---	---
			15.05.2006	ZEKON 500 c	On air	P3 aquaclean BUF	25000	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	Versuch gestoppt, da EFA defekt

RS: Reinigungsschritt
RW: Reinswasser

RMP₀: Reinswasserpermeabilität vor Beginn des Reinigungsversuches normiert auf 20°C

RMP_n: Reinswasserpermeabilität nach Beendigung des jeweiligen Reinigungsschrittes normiert auf 20°C

RMP-Anstieg: Anstieg der auf 20°C normierten Reinswasserpermeabilität nach dem jeweiligen Reinigungsschritt (RMP-Anstieg [%] = RMP_n * 100% / RMP₀)

GW: Nordkanal

WZ: ZENOMB-Modul betrieben in der Wäsche des Erntebandes auf dem GW Nordkanal

Plot: ZENOMB-Plotanlage betrieben als Centrifugalpumpe auf dem GW Nordkanal

GPC: Die sichgasende Reinigungslösung wird aufgeflogen und mittels SEC-HPLC analysiert

Chem.: Reinigungsschemakalie

*: Anstieg der RMP innerhalb 9 h Filtration von Reinswasser nach Abschluss der Reinigung

P3 aquaclean ACS: Saures Membranreinigungsmittel (Mischung aus organischen Säuren und anionischem Tensid)

P3 aquaclean SCR: Saures Membranreinigungsmittel (Mischung aus organischen Säuren)

9.1.2 Chemische Intensivreinigung in der Einzelfasertestanlage

In einer Versuchsreihe wurde eine chemische Intensivreinigung mit real gefaulten Fasern in der Einzelfasertestanlage durchgeführt. Dabei wurde die Wirksamkeit von Natriumhypochlorit (NaOCl) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) einander gegenübergestellt.

Für die Untersuchungen wurden im September 2006 mehrere gefoulte ZENON®-Hohlfasern entnommen und zunächst die Reinwasserpermeabilitäten (RWP) mit der Einzelfasertestanlage (Flux: $20 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$) bestimmt. Wie in Abbildung 9-1 erkennbar wiesen die Membranen signifikante Unterschiede auf.

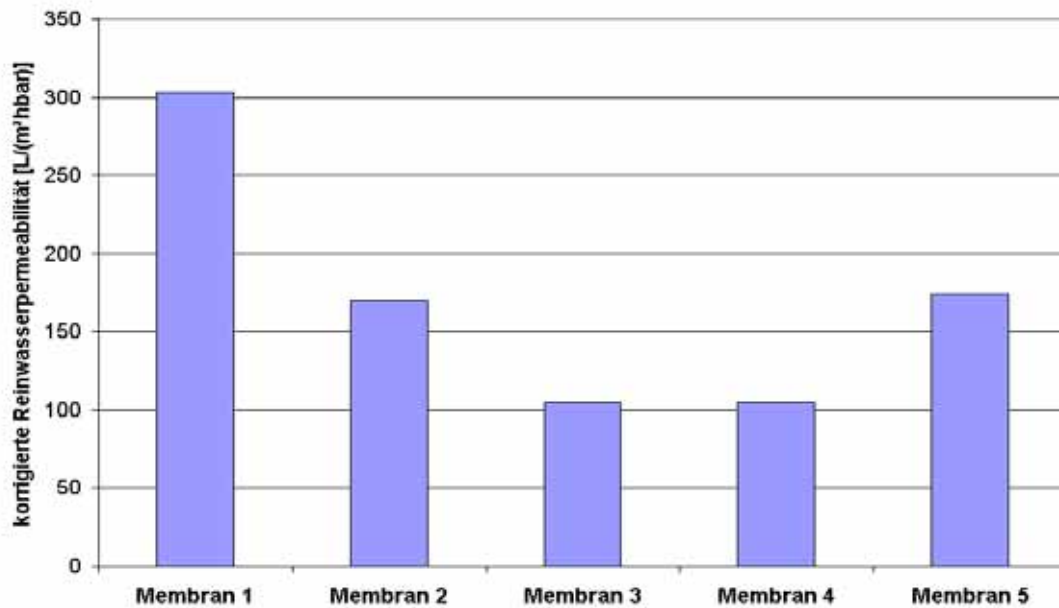


Abbildung 9-1: Reinwasserpermeabilitäten der gefaulten Membranen

In weiteren Versuchen wurde die Effektivität der Reinigungschemikalie Wasserstoffperoxid (5000 ppm) und Natriumhypochlorit (1000 ppm) an gefaulten Membranen näher analysiert. Die Membranen wurden für die Untersuchungen für 24 h einer Intensivreinigung unterzogen.

Während der erste Reinigungsschritt mit Wasserstoffperoxid (pH 9,5) bzw. Natriumhypochlorit (pH 10,5) bzw. zur Referenzzwecken mit Reinwasser durchgeführt wurde, erfolgte der zweite Reinigungsschritt bei drei der fünf getesteten Membranen durch Zugabe von Citronensäure (2000 ppm) auf pH 2. Vor Beginn der Reinigung und nach jedem Reinigungsschritt wurde die Reinwasserpermeabilität der Membranen bestimmt.

Für die beiden mit Chemikalien gereinigten Membranen - sowohl mit der Kombination NaOCl + Citronensäure als auch mit der Kombination H_2O_2 + Citronensäure - konnte eine signifikante Steigerung der Reinwasserpermeabilität erzielt werden. Der deutlich höhere Permeabilitätsgewinn der mit NaOCl gereinigten Membranen ist auf die deutlich niedrigere Ausgangspermeabilität zurückzuführen und darf folglich nicht überbewertet werden.

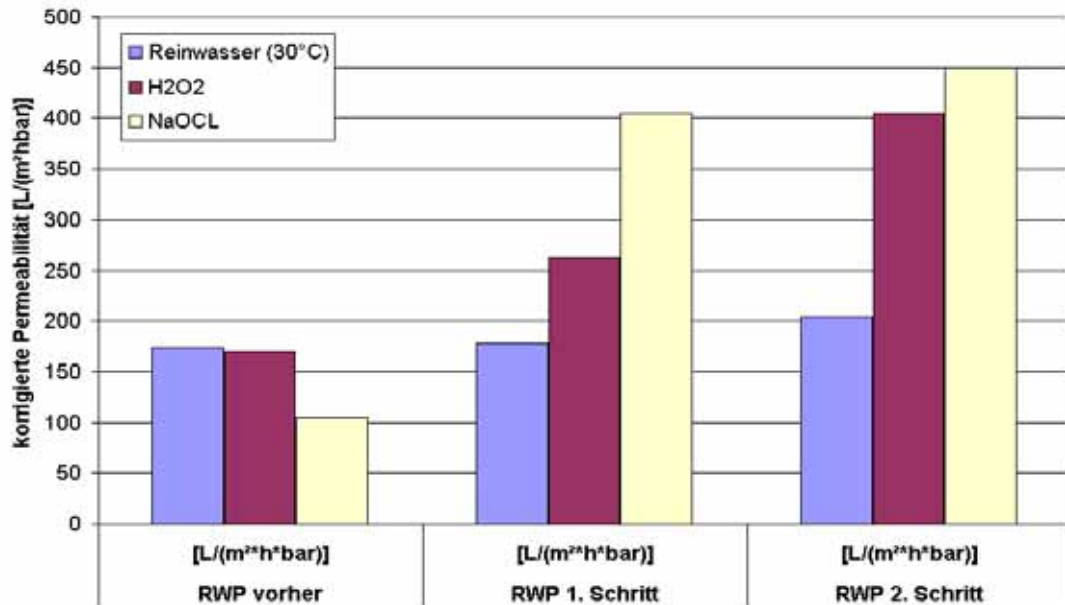


Abbildung 9-2: Reinwasserpermeabilitäten während der Intensivreinigung

Während bei der H₂O₂-gereinigten Membran ein deutlicher Anstieg durch den sauren Reinigungsschritt erkennbar ist, ist dieser bei der NaOCl-gereinigten Membran nicht so stark ausgeprägt. Wiedererwartend befinden sich jedoch nach dem zweiten Reinigungsschritt mit Citronensäure beide Membranen auf etwa gleichem Permeabilitätsniveau. Bei der Referenzmembran (Kombination Reinwasser - Citronensäure) zeigte sich kaum eine Veränderung der Permeabilität.

Die wesentlich höher erwartete Reinwasserpermeabilität der NaOCl-gereinigten Membran nach Abschluss der Reinigung bestätigte sich in den Untersuchungen an der Einzelfaser nicht. Beide Chemikalienkombinationen erzielten nahezu denselben Reinigungserfolg. Eine Intensivreinigung mit Reinwasser (30°C) + Citronensäure führt zu keinem nennenswerten Permeabilitätsanstieg. Die Untersuchungen bestätigen jedoch die Erkenntnisse, dass ein vorheriger oxibasischer Reinigungsschritt den Reinigungserfolg des nachfolgenden sauren Reinigungsschrittes deutlich erhöht.

Abbildung 9-3 zeigt den permeatseitigen Druckverlauf beim Reinigungsversuch mit H₂O₂. Die roten Pfeile symbolisieren die einminütigen Filtrationsschritte, der blaue Pfeil eine Rückspülung. Interessant sind die Druckanstiege nach den Filtrationsschritten, die sich mit Ausgasungen begründen lassen. Vermutlich führen die Ausgasungen auch hier permeatseitig zu Lufteinschlüssen, die ggf. eine gleichmäßige Verteilung der Chemikalie in der Membranfaser verhindert und somit zu einem geringeren Reinigungserfolg führt. (Abbildung 9-2).

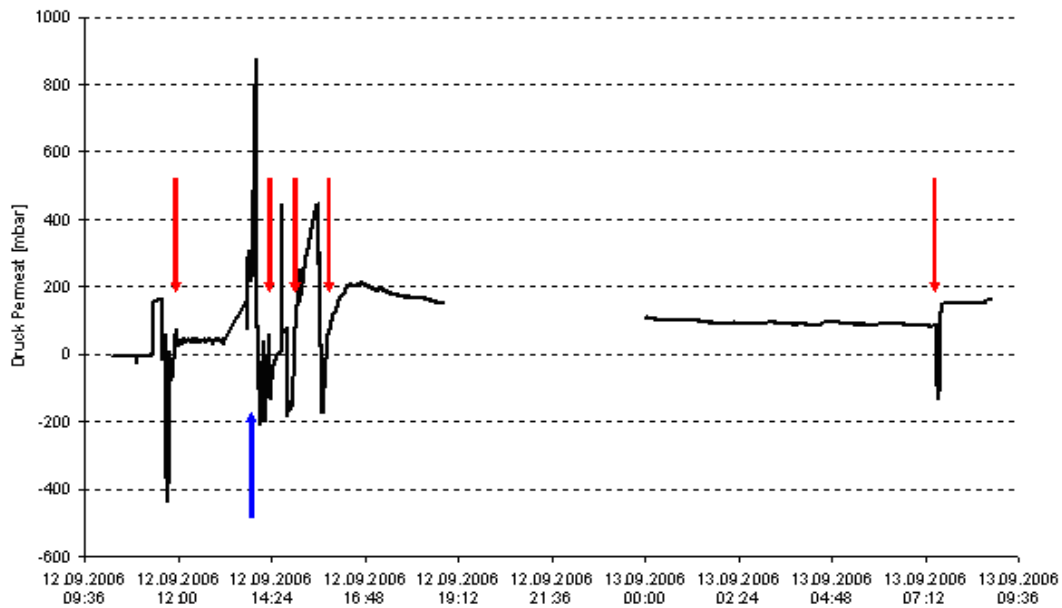


Abbildung 9-3: Druckverlauf während des H_2O_2 -Reinigungsschrittes

Aufgrund des fehlenden Entlüftungsventils auf der Permeatseite, können vorhandene Gas-einschlüsse ausschließend während der Filtration aus den Fasern ausgeschleppt werden. Erfolgt dies jedoch nicht vollständig, verringert sich die aktive Membranfläche nach und nach und es kommt zu erhöhten Druckanstiegen, direkt im Anschluss der Filtration (Abbildung 9-3). Für die Reinigungsversuche mit Natriumhypochlorit konnten solche derartigen Druckverläufe nicht festgestellt werden.

Beurteilung des Reinigungserfolges durch Membranautopsie

Vor und nach Abschluss der Intensivreinigung wurden von den drei Membranen REM- und EDX-Aufnahmen durchgeführt. Zusätzlich wurde eine weitere gefoulte und unbehandelte Faser als Referenz mit untersucht.

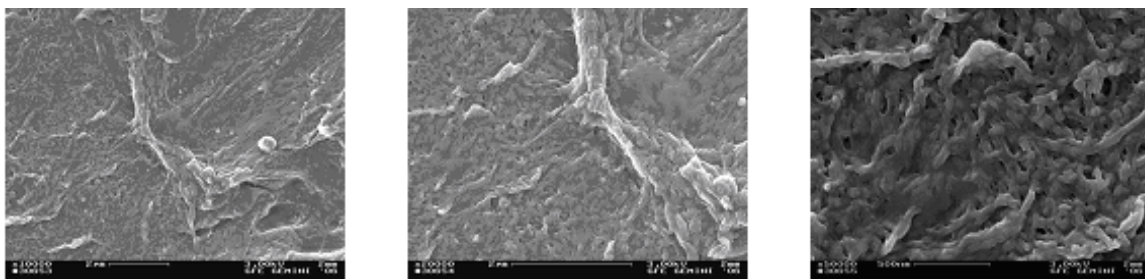


Abbildung 9-4: Gefoulte Oberfläche der Membranen

Alle Membranen wurden jeweils im mittleren Faserbereich untersucht. Zwischen dem oberen und unteren Faserbereich zeigten sich bei den REM- und EDX-Aufnahmen keine signifikanten Unterschiede. Abbildung 9-4 zeigt keine eindeutigen Unterschiede der oberflächigen Foulingschicht. Die makroskopischen Geflechte sind typisch für gefoulte Membranen. Zwischen diesen Geflechten ist die Membranoberfläche erkennbar. V. a. bei höherer Auflösung sind vereinzelt Membranporen zu erkennen. Großflächig ist die Porenstruktur allerdings mit

einer schleimartigen Schicht durchsetzt. Diese ist sehr dünn, da die Morphologie der eigentlichen Membranoberfläche deutlich erkennbar bleibt.

Bei der EDX-Untersuchung wurde hauptsächlich organisches Fouling detektiert (Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff). Dieses organische Fouling war durchsetzt von vereinzelt anorganischen Agglomerationen (Elemente hauptsächlich Aluminium; in Spuren gelegentlich Silizium, Schwefel, Calcium). Diese nicht signifikanten anorganischen Verunreinigungen könnten durch das eingesetzte Fällmittel oder abwassertypische Inhaltsstoffe begründet sein.

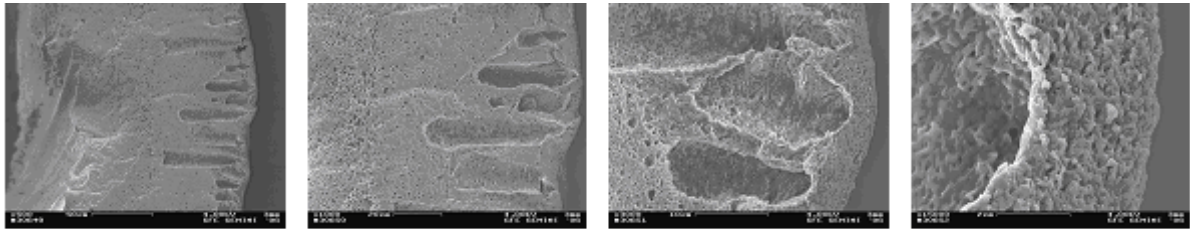


Abbildung 9-5: Brüche der Hohlfasermembranen

In Abbildung 9-5 ist die Fingerstruktur der älteren Generation ZENON®-Membranen sehr gut erkennbar. Weiterhin zeigen die Membranen eine sehr unebene Struktur der Oberfläche. Teilweise scheint es zu Brüchen in der aktiven Schicht gekommen zu sein. Eine verringerte Porosität durch adsorptives Fouling der inneren Porenstruktur kann nicht eindeutig erkannt werden. Die „weichen“ Konturen der inneren Struktur – v. a. im Bereich der aktiven Schicht – legen Anlagerungen makromolekularer Stoffe nahe.

Untersuchung der Permeatseite

Permeatseitig konnten keine Verunreinigungen mittels REM festgestellt werden. Mit EDX konnten auch auf der Innenseite vereinzelt Spuren von Aluminium detektiert werden.

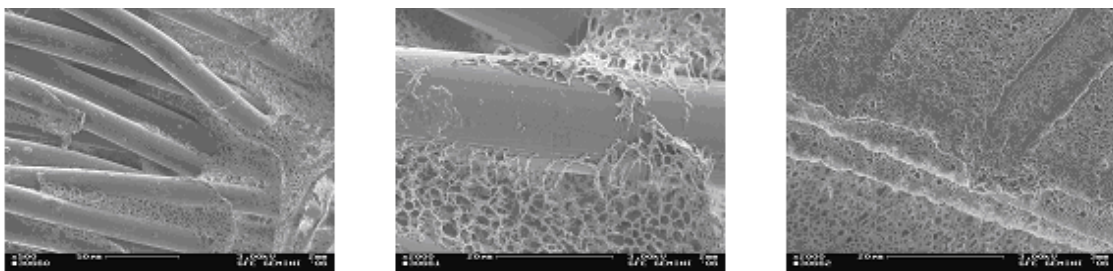


Abbildung 9-6: Permeatseitige Oberfläche der Hohlfasermembranen

REM- Aufnahmen vor und nach der Reinigung

Verglichen werden die Aufnahmen der drei gereinigten Membranen mit den zum selben Zeitpunkt gemachten Aufnahmen einer gefoulten Membran. Abbildung 9-7 zeigt den direkten Vergleich der Oberflächen und Abbildung 9-8 den direkten Vergleich der jeweiligen Brüche.

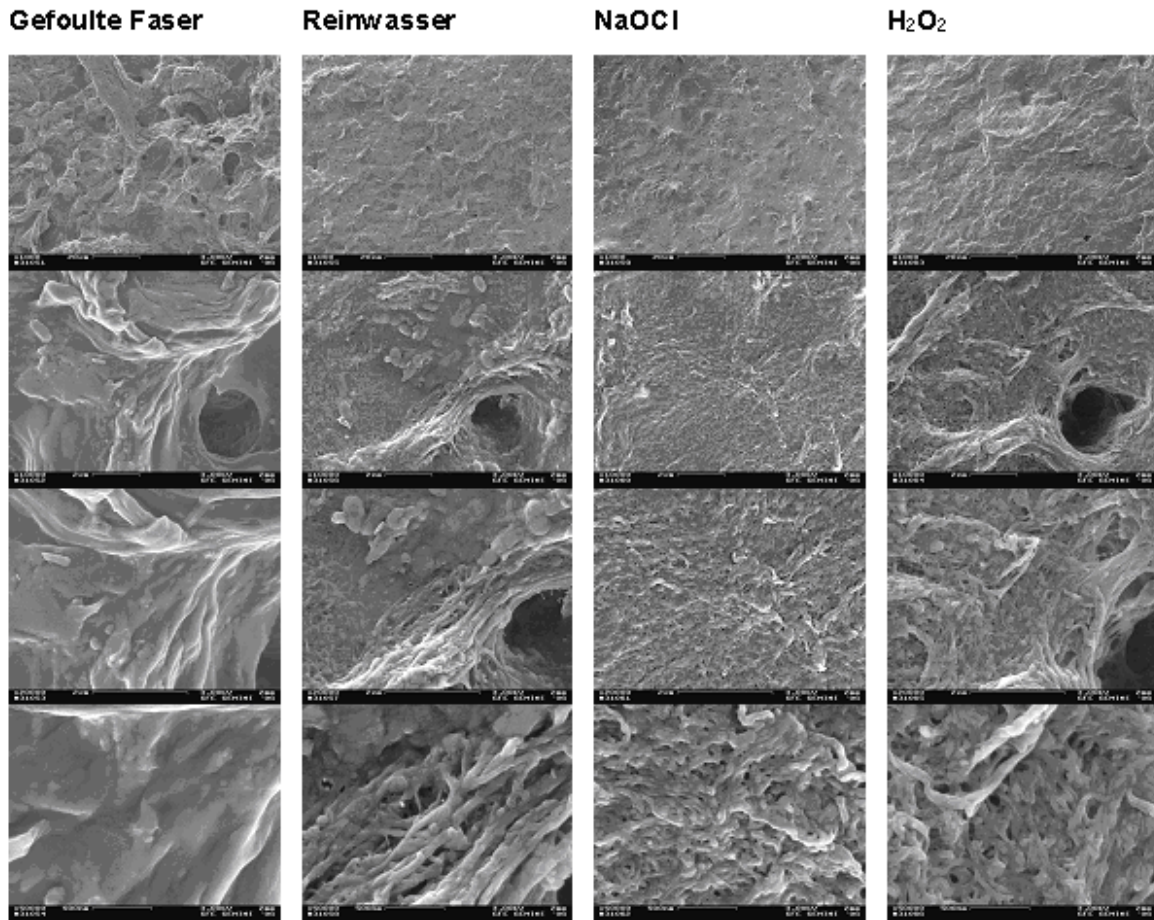


Abbildung 9-7: Vergleich der Oberflächen vor und nach der Reinigung

Die REM-Aufnahmen bestätigen den mit Reinwasser gering erzielten Reinigungseffekt – nicht einmal vereinzelt vorkommende Bakterien konnten mittels Reinwasser-Rückspülung entfernt werden. Der Vergleich der Oberflächen deutet auf den besten Reinigungseffekt durch die NaOCl-Reinigung hin. Auch mit einer H₂O₂-Reinigung wird ein Großteil der oberflächigen Deckschicht (Schleim-/Gelschicht bestehend aus Makromolekularen Substanzen) entfernt und die Poren/Membranmaterial wird deutlich sichtbar. Allerdings scheinen mit H₂O₂ die geflechtartigen Bestandteile des Biofilms deutlich schlechter entfernbar als mit NaOCl. Die Oberfläche erscheint damit etwas rauer als nach einer NaOCl-Reinigung.

Für die Aufnahmen in Abbildung 9-8 fällt eine starke Kompaktierung der Fasern auf („gewellte Lunkerwände“). Durch die chemisch unterstützte Reinigung scheint diese in gewissem Maße reversibel zu sein. Inwieweit dies eine Permeabilitätszunahme bewirkt konnte nicht explizit festgestellt/untersucht werden.

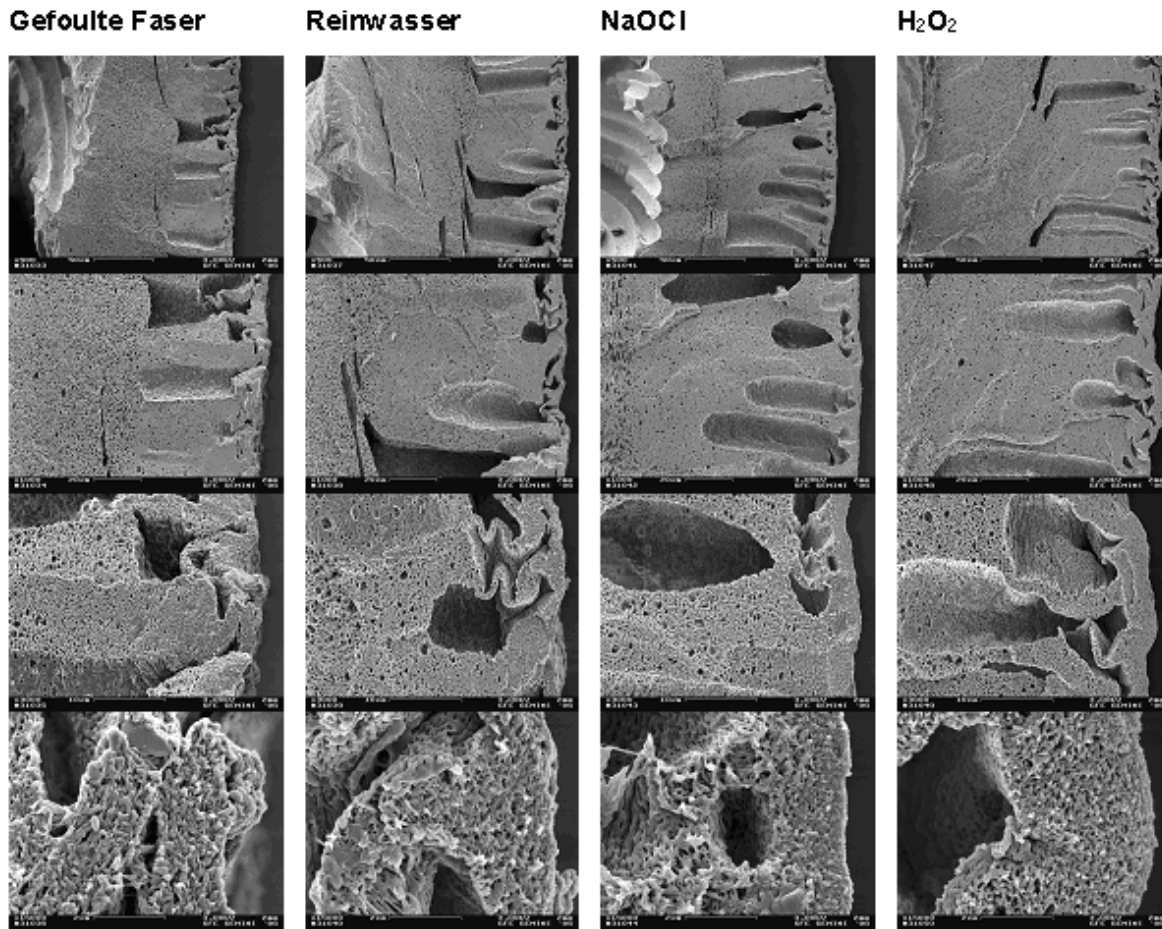


Abbildung 9-8: Vergleich der Brüche vor und nach der Reinigung

Zusammenfassung:

Durch die Reinigung konnten oberflächennahe Beläge entfernt werden. Zu sehen ist dies v. a. in den hohen Auflösungen. Die „weiche“, „leicht unscharfe“ Porenstruktur ist einer „schärferen“ gewichen. Signifikante Unterschiede zwischen den mit NaOCl- bzw. mit H₂O₂-gereinigten Membranen sind mittels REM-Aufnahmen nicht erkennbar. Beide Chemikalien bewirkten eine Eliminierung der Foulingschicht. Sowohl bei der H₂O₂-gereinigten Membranfaser, als auch bei der NaOCl-gereinigten Membranfaser waren keine Beläge im oberflächennahen Bereich mehr feststellbar. Die Rückspülung mit Reinwasser zeigt erwartungsgemäß keine Einflüsse und die Aufnahmen sind vergleichbar mit denen der ungereinigten Faser.

Molecular Weight Cut Off (MWCO)

Zusätzlich zu den REM- und EDX-Aufnahmen wurden von den gefaulten Membranfasern und den beiden gereinigten Fasern aus der MBR-Anlage Monheim MWCO-Bestimmungen durchgeführt (Bestimmung durch die Filtration einer breit verteilten Dextran-Standardlösung).

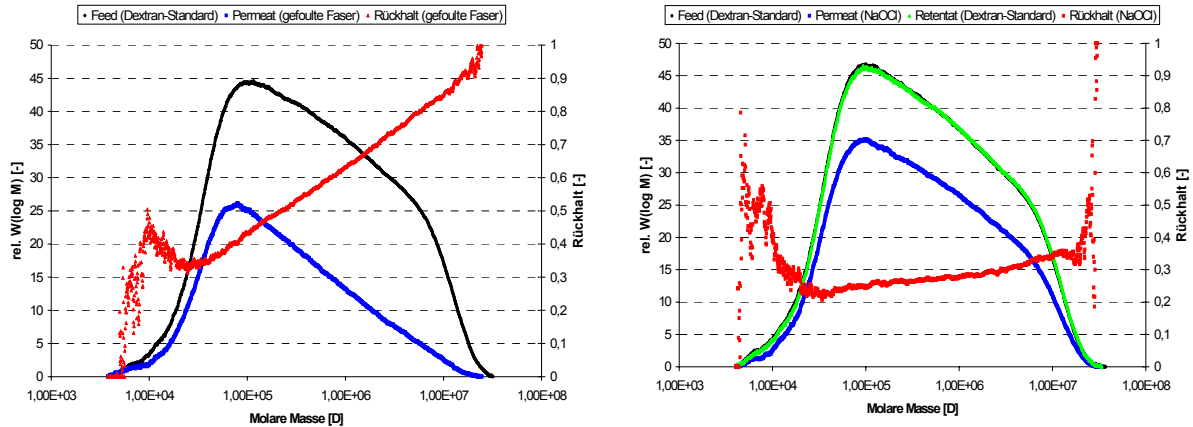


Abbildung 9-9: MWCO-Bestimmung für eine gefoulte Faser (links) und für eine mit NaOCl-gereinigte Faser (rechts)

Die Ergebnisse zeigen für die ungereinigte Faser einen MWCO von ca. 15000 kDa. Beim Vergleich mit früheren Messungen an ZENON®-Membranen ist dieser Wert als extrem hoch einzuschätzen. Üblicherweise liegen die MWCO-Werte im Bereich von 150 – 500 kDa. Möglicherweise sind Fehlstellen der Grund für die sehr hohe Trenngrenze der untersuchten Faser. Nach der chemischen Intensivreinigung konnte weder für die NaOCl- noch für die H_2O_2 -gereinigte Faser ein MWCO festgestellt werden. Während für die NaOCl-gereinigte Faser noch ein Rückhalt von etwa 35,5% feststellbar, so war für die H_2O_2 -gereinigte Faser kein Rückhalt der Dextran-Standardlösung auszumachen.

Beurteilung des Reinigungserfolges anhand der Permeate/Reinigungslösungen

Nach einer Einwirkzeit von 22 h in H_2O_2 bzw. NaOCl wurde abschließend eine weitere Filtration durchgeführt. Die Permeate dieser Filtration wurden aufgefangen und analysiert, um ggf. abgelöste Substanzen/Metaboliten zu detektieren (CSB/TOC und GPC). Als Referenz wurden zusätzlich von den Reinigungslösungen nach Abschluss des ersten Reinigungsschrittes analysiert.

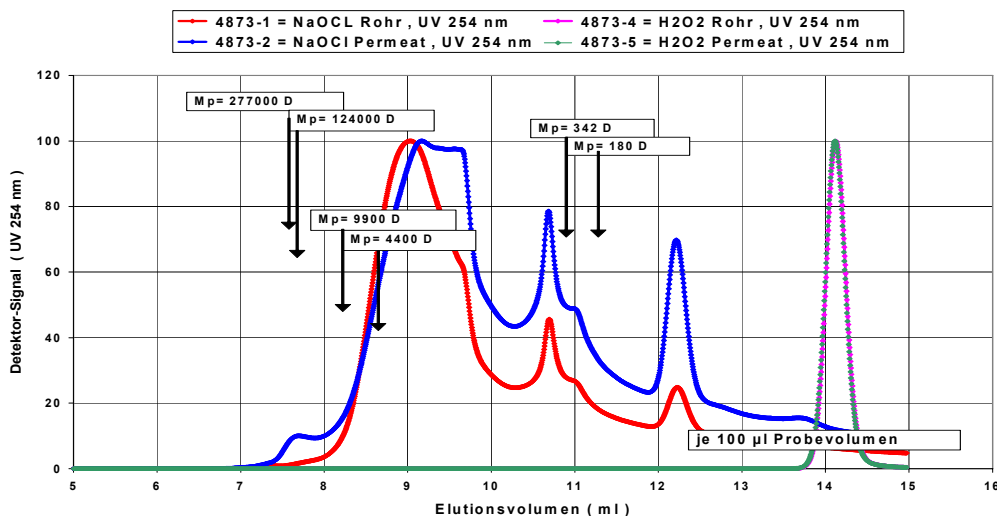


Abbildung 9-10: Molmassenverteilung der oxidativen Reinigungslösung

In der Abbildung 9-10 sind die Molmassenverteilungen der oxidativen Reinigungslösungen, die mittels GPC bestimmt wurden, aufgetragen. Auffällig ist vor allem der deutliche Unterschied zwischen den Verteilungen in der NaOCl- und der H₂O₂-Reinigungslösung. Während für NaOCl höhermolekulare Substanzen detektiert werden konnten (die Peaks zwischen 7 und 12 mL Elutionsvolumen), konnten für H₂O₂ nur ein Peak bei ca. 14 mL Elutionsvolumen festgestellt werden.

Interessant ist, dass keinerlei Unterschiede zwischen den Verteilungen im Permeat und im Hüllrohr (für NaOCl und H₂O₂) bzw. zwischen Permeat und Rohlösung (Citronensäure) festgestellt werden konnten. Die Unterschiedliche Verteilung zwischen den beiden Zitronensäure-Rohlösungen (nach NaOCl und H₂O₂) (hier nicht dargestellt) können z. Z. noch nicht erklärt werden und erfordert weitere Untersuchungen.

9.1.3 Chemische Intensivreinigung im großtechnischen Maßstab

Für die im November 2006 stattfindende externe chemische Intensivreinigung der Kläranlage Rödingen wurden begleitende Untersuchungen durchgeführt. Neben den Reinwasserpermeabilitäten wurden die Fasern mittels REM- und EDX-Aufnahmen analysiert. Zudem wurde die Trenngrenze der entnommenen Membranfasern mittels MWCO bestimmt.

Für die Untersuchungen jeweils vor und nach der chemischen Intensivreinigung mehrere Membranfasern sowohl von dem rechten, als auch aus der Mitte und aus dem linken Modulteil entnommen.

Bei der weiteren Auswertung ist zu beachten, dass sich die Reinwasserpermeabilitäten und damit der Zustand der untersuchten Fasern deutlich voneinander unterschieden. Abbildung 9-11 zeigt die enorme Schwankungsbreite der Reinwasserpermeabilitäten im gefaulten Modul. Aufgrund dieser Schwankungen war es nicht möglich ein regelmäßiges Muster oder Tendenzen zu höher- bzw. niederpermeablen Bereichen im Modul zu erkennen

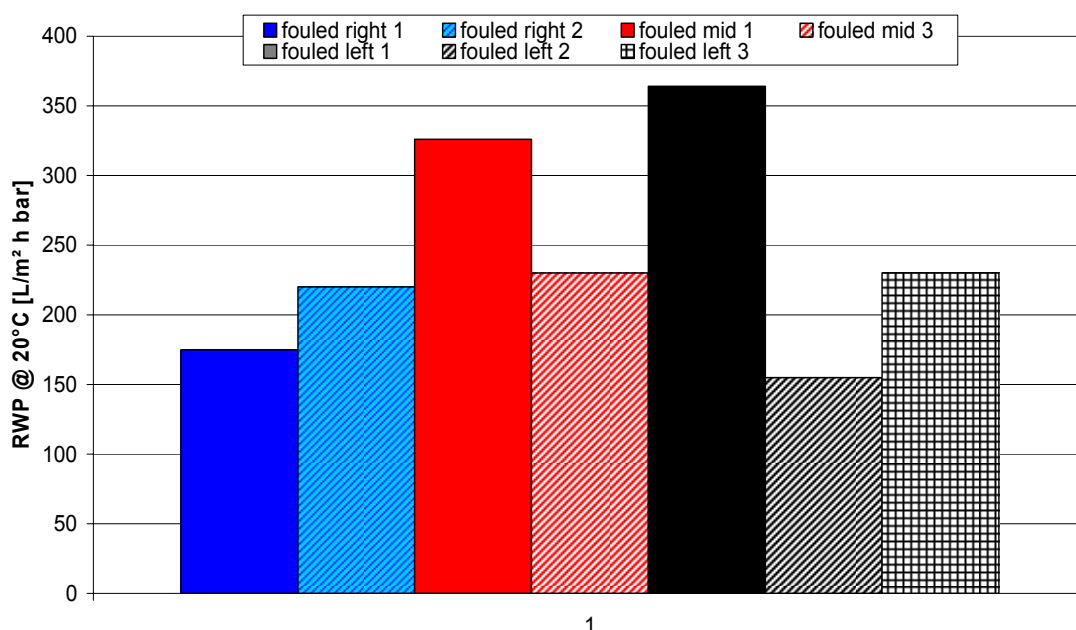


Abbildung 9-11: Verteilung der Reinwasserpermeabilitäten im gefaulten Modul (MBR Rödingen)

In den gereinigten Fasern waren diese Unterschiede deutlich geringer ausgeprägt (Abbildung 9-12).

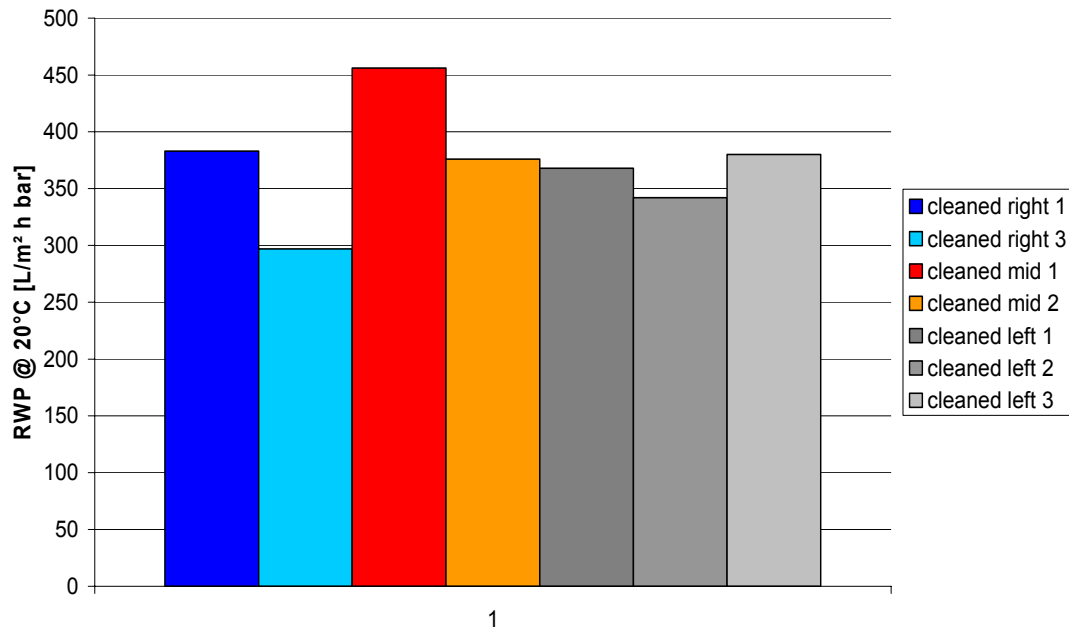


Abbildung 9-12: Verteilung Reinwasserpermeabilitäten im Modul gereinigten Modul (MBR Rödingen)

In Abbildung 9-13 wird der prozentuale Reinigungserfolg – bezüglich der Reinwasserpermeabilitäten vor und nach der chemischen Intensivreinigung – in Abhängigkeit von der Reinwasserpermeabilität der gefoulten Faser dargestellt. Erwartungsgemäß wurde die starke Abhängigkeit der Reinigungseffizienz von der Ausgangspermeabilität der zu reinigenden Faser festgestellt. Je höher die Ausgangspermeabilität war, desto geringer war der Reinigungserfolg.

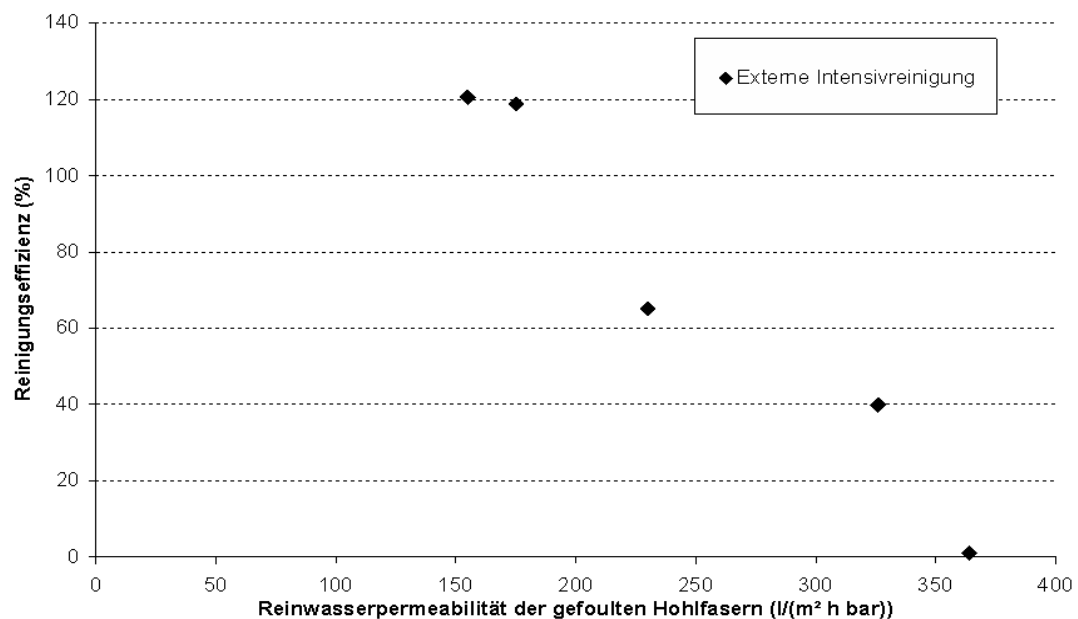


Abbildung 9-13: Effizienz der Reinigung in Abhängigkeit der Ausgangspermeabilität

Zusätzlich zu den Reinwasserpermeabilitäten wurden REM- und EDX-Aufnahmen von den Oberflächen und den Brüchen der Fasern durchgeführt.

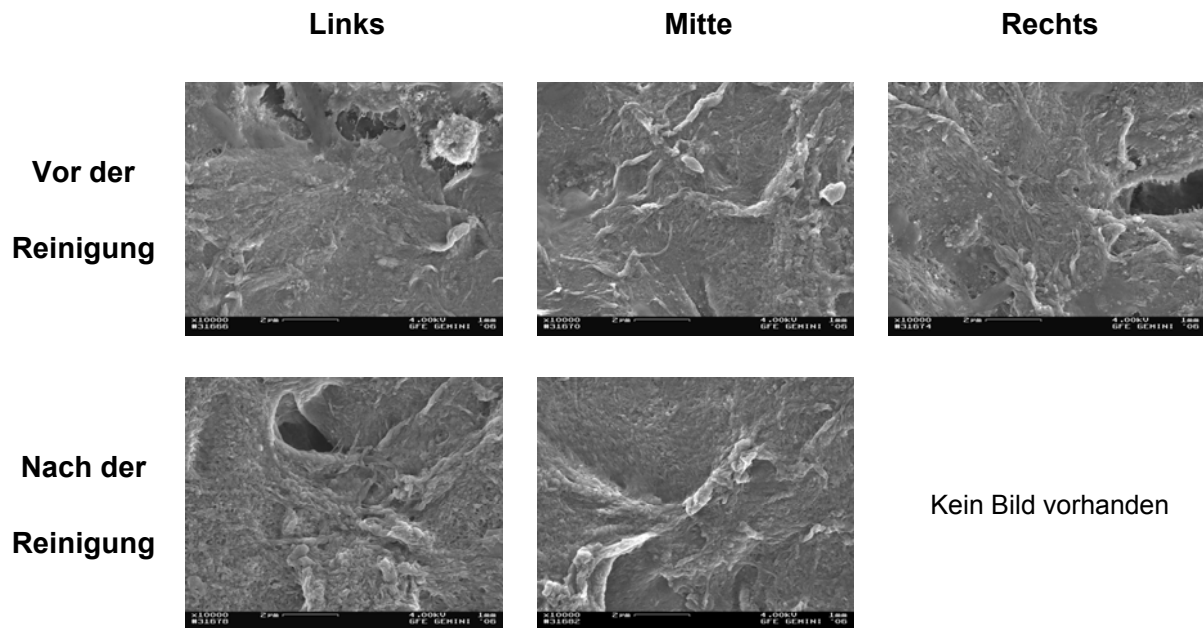


Abbildung 9-14: REM- Aufnahmen der Oberflächen (10000 fache Vergrößerung) (Faser aus der MBR-Anlage Rödingen)

Im Gegensatz zu den ermittelten Reinwasserpermeabilitäten, die zwar sehr stark schwankten aber insgesamt relativ hohe Werte aufwiesen, deuten die REM-Aufnahmen beim Vergleich der Oberflächen nur auf einen geringen Reinigungseffekt hin; die oberflächennahe Beläge ließen sich dabei nur teilweise entfernen. Alle Fasern wiesen auch nach der Reinigung eine dünne Deckschicht auf.

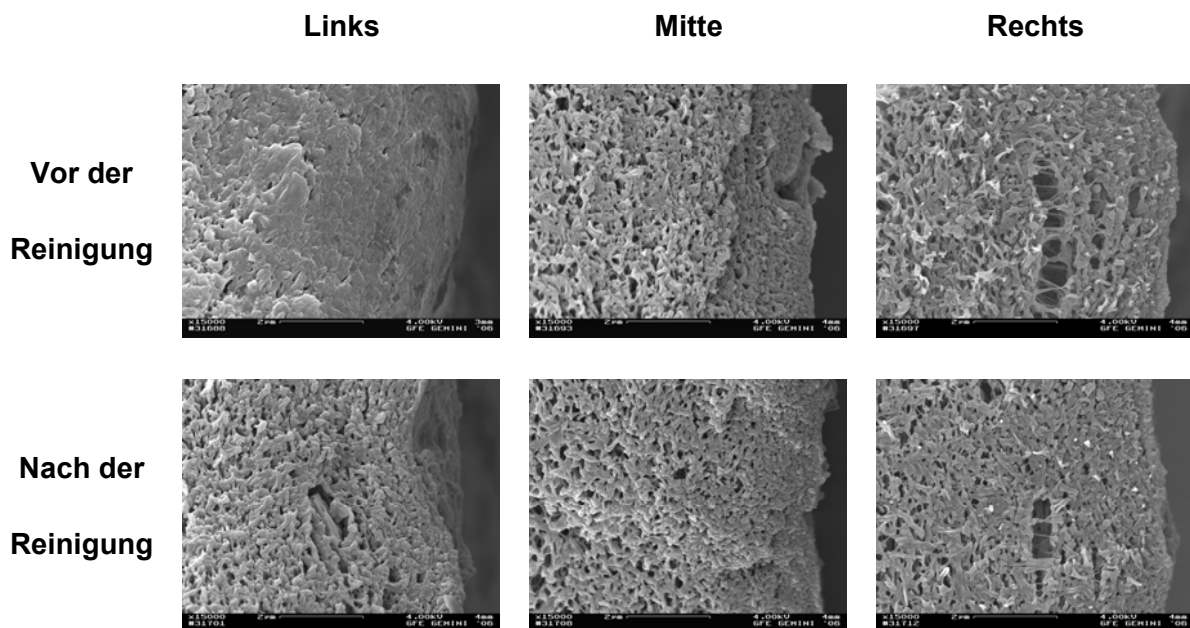


Abbildung 9-15: REM- Aufnahmen der Brüche (15000 fache Vergrößerung) (Fasern aus der MBR-Anlage Rödingen)

Ein signifikanter Unterschied zwischen vor und nach der Reinigung war anhand der REM-Aufnahmen nicht eindeutig feststellbar. Bei den Brüchen hingegen, zeigt sich vor allem bei den Fasern aus der linken Modulseite ein deutlicher Reinigungserfolg. Während vor der Reinigung die gesamten Poren der Membran mit einer dicken Gelschicht verschlossen waren, verfügte die Fasern nach der Reinigung über ein Großteil freier Porenöffnungen.

Bei den EDX-Aufnahmen waren die detektierten Bestandteile von Eisen (Fe-Doppel-Peak – der erste Fe-Peak wurde messtechnisch bedingt vom F-Peak überlagert), die aus Bestandteilen/Rückständen des eingesetzten Fällungsmittels bestehen könnten, sehr auffällig.

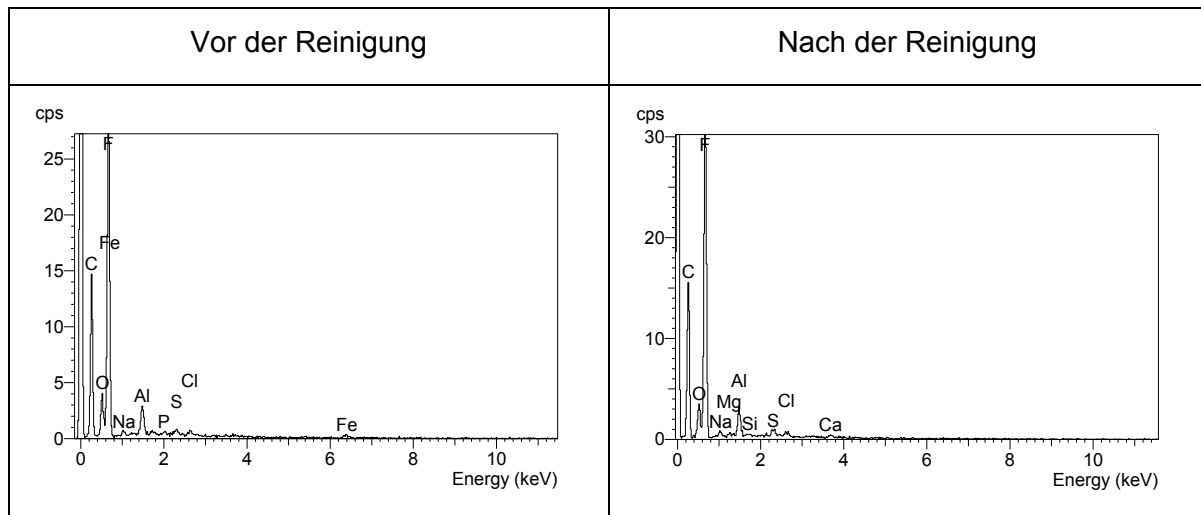


Abbildung 9-16: EDX-Aufnahmen vor und nach der Reinigung (linker Modulbereich) (MBR Rödingen)

Die weiteren detektierten Elemente beschreiben das Membranmaterial (C, F, O), organische Foulingbestandteile (C, O) und/oder anorganische Foulingbestandteile (Ca, Mg, etc). Zudem ist zu vermuten, dass es sich zum Teil auch um Bestandteile der Abwasser-/Belebtschlammmatrix handelt. Sehr deutlich zu sehen, war die effektive Entfernung dieser Fe-Bestandteile durch die ausgeführte Intensivreinigung. Nach der Reinigung konnten keine Eisenbestandteile detektiert werden.

An der Vielzahl an detektierten Elementen auf der Membranoberfläche hat sich allerdings durch die Intensivreinigung nicht signifikant viel geändert. Es wird vermutet, dass dies v. a. auf die unvermeidliche Grundbelastung durch das Permeat zurückzuführen ist.

Des Weiteren wurde die Trenngrenze der einzelnen Fasern vor und nach der Reinigung bestimmt (Tabelle 9-2).

Tabelle 9-2: Trenngrenzen der Membranen (MBR Rödingen)

	MWCO [kDa]	
	vor der Reinigung	nach der Reinigung
Links	1150	Rückhalt < 90%
Mitte	1808	Rückhalt < 90%
Rechts	567	Rückhalt < 90%

Die ungereinigten Fasern liegen mit einem ermittelten MWCO von 500-1800 kDa etwas über den Werten, die in früheren Versuchen (150–500 kDa) mit ZENON®-Membranen ermittelt wurden. Auch hier könnten vereinzelte Fehlstellen ein Grund für die etwas höhere Trenngrenze der untersuchten Fasern sein. Bei den Membranen nach der chemischen Intensivreinigung konnte bei keiner Faser eine Trenngrenze festgestellt werden; die Rückhalte der Dextran-Standardlösung betrugen weit unter 90%.

9.2 Reinigungsuntersuchungen im Pilotmaßstab

Im praktischen Anlagenbetrieb erfolgen regelmäßige Reinigungen zur Aufrechterhaltung einer betrieblich erforderlichen Mindestpermeabilität. Hierbei muss zwischen dem höheren Aufwand einer häufigeren Reinigung und dem wirtschaftlichen Vorteil einer höheren Permeabilität abgewogen werden. Als Reinigungsmethoden kommen sowohl In-Situ oder On-Air, als auch externe Intensivreinigungen in Frage. Im Pilotanlagenbetrieb dagegen bestand die Hauptaufgabe der Reinigung in der Wiederherstellung der Ausgangsbedingungen, dass heißt in einer möglichst vollständigen Beseitigung des Foulings und der Herstellung gleicher Permeabilitäten.

Neben den sog. Maintenance Cleanings wurden auch Intensivreinigungen durchgeführt. Vor allem praktisch auftretende Probleme bei der chemischen Membranreinigung konnten so untersucht werden. Dazu gehören vor allem permeatseitige Ausgasungen, die zu einem ineffizienten Reinigungserfolg führen können. Das „De-Aeration-Konzept“ wurde vor allem für das diesbezüglich anfällige PURON®-System verfolgt.

9.2.1 Effektivität der Reinigungschemikalien

Mit der ZENON®-Pilotanlage wurde unter anderem die Effizienz unterschiedlicher Reinigungschemikalien näher untersucht. Das Ziel bestand darin, gerade im Hinblick auf die AOX-Problematik und die Korrosionsprobleme in den Rohrleitungen, eine chlorfreie chemische Reinigung zu erzielen. Neben den basischen Reinigern bestehend aus Natronlauge mit Zusatz von Tensiden, sowie den Reiniger P3 Ultrasil wurden auch neutrale Reiniger in Form von Terpenen mit Orangenzusatz eingesetzt.

Während die ersten chemischen Reinigungen mit dem Reinigungsschema des GKW Nordkanals nach dem Citronensäure-Schritt mit Natriumhypochlorit (sowohl In-Situ, als auch On-Air) zu reinigen, einen sichtbaren Erfolg in Form einer Permeabilitätsanstieges mit sich brachte, zeigte sich bei den chlorfreien Chemikalien kaum eine Leistungssteigerung (Abbildung 9-17). Sicher spielt auch hier das Permeabilitätsniveau eine gewisse Rolle (Kap. 9.1.3), doch insgesamt bestätigen die Untersuchungen die Erkenntnisse des Erftverbandes, das eine chemische Reinigung ohne eine chlorhaltige Komponente nicht den erwünschten langfristigen Reinigungserfolg hat. (Erftverband, 2004)

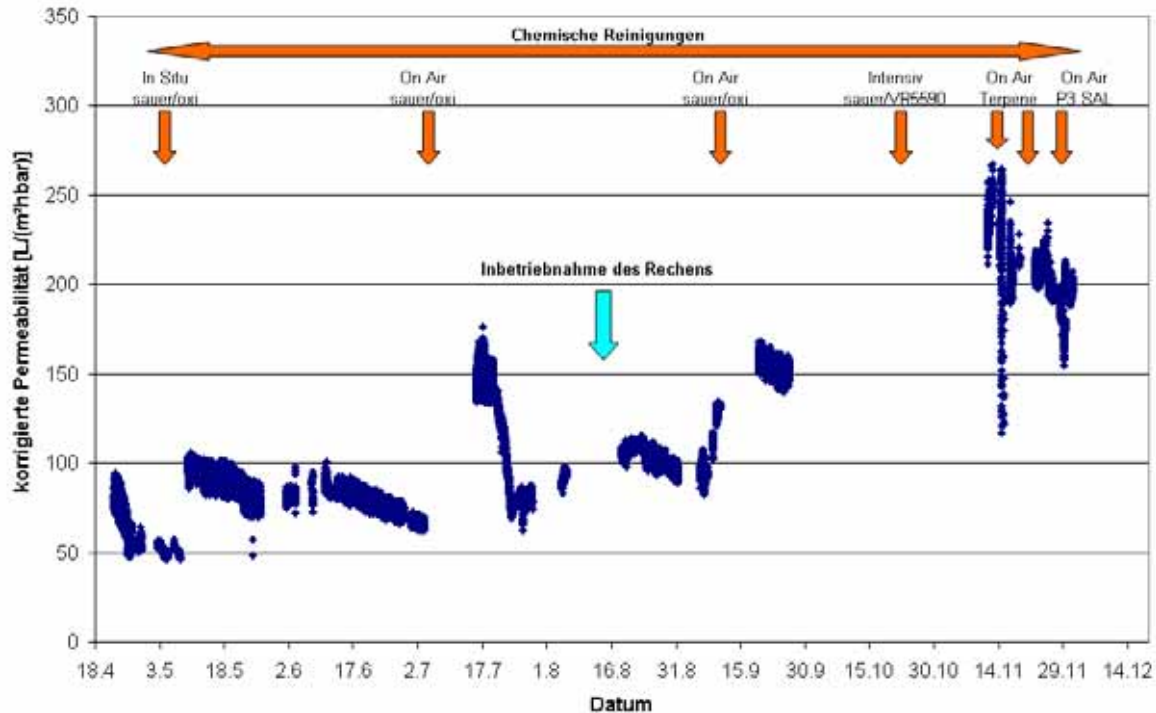


Abbildung 9-17: Variation der Reinigungschemikalien

9.2.2 Einfluss des pH-Wertes auf die Wirksamkeit einer Reinigung mit Natriumhypochlorit

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Wirksamkeit einer NaOCl-Reinigung wurde anhand der PURON®-Anlage in Eilendorf untersucht. Der Reinigungswirkung von Natriumhypochlorit liegen zwei verschiedene Mechanismen zugrunde, die oxidative Wirkung durch Bildung von Sauerstoffradikalen, sowie die desinfizierende Wirkung durch Bildung von unterchloriger Säure (HOCl).



Wie aus den Reaktionsgleichungen ersichtlich, sind beide Reaktionswege pH-abhängig, Während die unterchlorige Säure vor allem im neutralen Bereich gebildet wird, dominiert die Bildung von freiem Sauerstoff im alkalischen Milieu. Letzteres ist der Reinigungsmechanismus im „Normalfall“ einer alkalisch-oxidativen Reinigung mit NaOCl bei pH 12.

Ziele der weiteren Untersuchung waren zum einen der Nachweis eines möglichen Reinigungserfolges mit NaOCl im neutralen Bereich und zum anderen der direkte Vergleich mit dem Reinigungserfolg einer alkalischen NaOCl-Lösung.

Für die Versuche wurde die Reinigungslösung jeweils mit Trinkwasser angesetzt. Die Anpassung des pH-Wertes erfolgte mit HCl (pH 7) bzw. NaOH (pH 11). Als Referenz wurde jeweils ein Strang ausschließlich mit Trinkwasser rückgespült.

Es wurden drei Einzelversuche durchgeführt. Im ersten Versuch wurde untersucht, ob ein Reinigungseffekt besteht. Im zweiten Versuch (26 d später) sollten die Ergebnisse des ersten Versuches verifiziert werden und zudem wurde überprüft, ob sich durch eine höhere Reinigungsmittelkonzentration ein stärkerer Effekt erzielen lässt. Das Ziel des dritten Versuches (7 d nach Versuch 2) bestand darin zu ermitteln, ob sich die Permeabilität durch mehrmalige Rückspülung in kurzen Zeitabständen steigern lässt.

Tabelle 9-3: In-Situ-Reinigungsversuche

Versuch Nr.	Temp. [°C]	Foulingzustand der Membranen (Permeabilität) [L/(m ² h bar)]			Eingesetzte Reinigungslösung (jeweils 3 l Trinkwasser + Reinigungsmittel)		
		Strang 1	Strang 2	Strang 3	Strang 1	Strang 2	Strang 3
1	30	112	99	110	Trinkwasser	NaOCl 300 ppm, pH 7	NaOCl 300 ppm, pH 11
2	22	122	125	106	NaOCl 1000 ppm, pH 11	Trinkwasser	NaOCl 1000 ppm, pH 7
3	22	122	127	109	Trinkwasser	Trinkwasser	NaOCl 1000 ppm, pH 7

Die Abbildung 9-18 zeigt die Reinigungserfolge der Versuche 1 und 2. Die beiden Versuche zeigen in etwa gleiche Ergebnisse, die etwas höhere prozentuale Verbesserung bei Versuch 1 liegt im stärker gefaulten Zustand der Membranen zu diesem Zeitpunkt begründet.

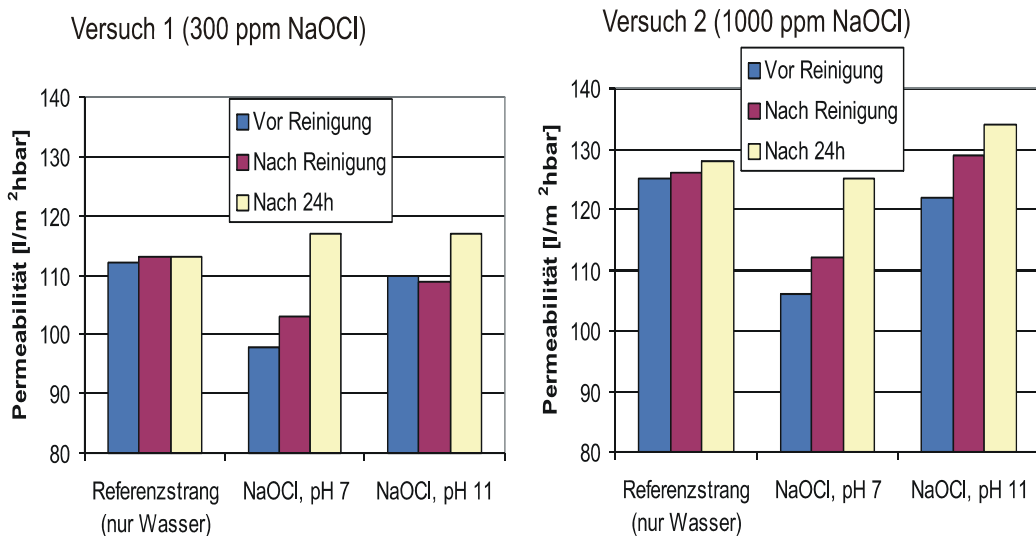


Abbildung 9-18: Reinigungserfolg Versuch 1 und 2

Im Vergleich der unterschiedlichen Reinigungslösungen zeigt sich eine überraschend deutlich höhere Wirkung der neutralen NaOCl-Lösung. Deutlich wird auch, dass die Wirkung zeitverzögert eintritt. Grund hierfür könnte sein, dass es nach der unmittelbaren Desinfektion der Membran zu einer langsamen Auflösung des Biofilmes kommt.

Der Reinigungserfolg bei pH 7 ließ sich durch die höhere Konzentration nicht steigern, der Reinigungserfolg der alkalischen Lösung fiel im zweiten Versuch, bei 1000 ppm, etwas höher aus als im ersten Versuch bei 300 ppm (Tabelle 9-3).

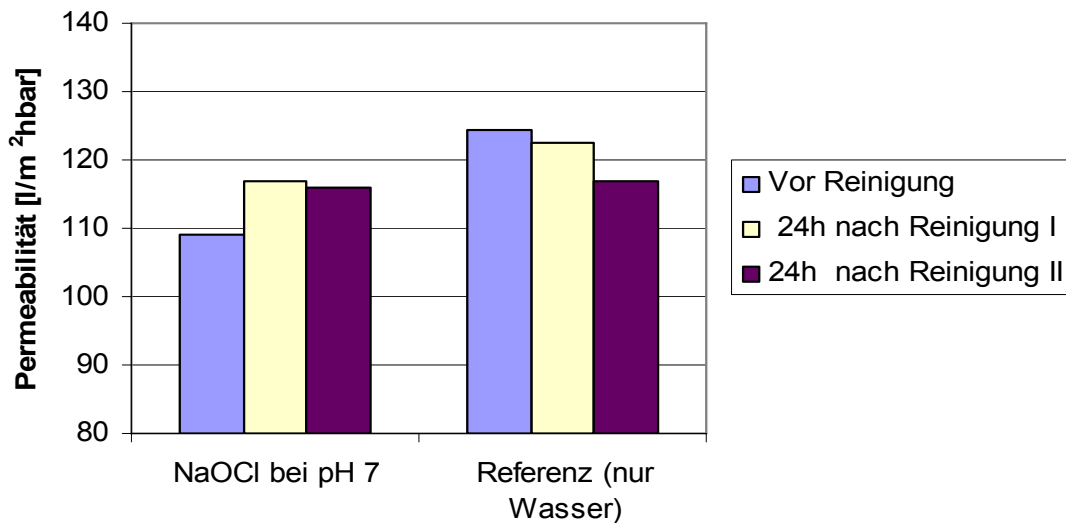


Abbildung 9-19: Reinigungserfolg Doppelversuch

Im dritten Versuch (Abbildung 9-19) wurde die Rückspülung bei pH 7 zweimal im Abstand von 24 h durchgeführt. Es zeigt sich deutlich, dass der zweite Durchlauf keine Steigerung der Permeabilität mehr bewirkte und somit nicht zu empfehlen ist.

Zusammenfassung:

Die Desinfektion der Membran durch Rückspülung mit neutraler NaOCl-Lösung bewirkte Permeabilitätssteigerungen von 3-18 %, abhängig von Foulingzustand und Zeitintervall zwischen zwei Desinfektionen und zeigte sich deutlich wirksamer als eine gleichartige Rückspülung mit alkalischer NaOCl-Lösung. Wirkungsvoll sind Desinfektionen nur in größeren Zeitabständen (> 7 d), eine höhere Frequenz zeigt nur geringe Wirkung. Ein höherer Reinigungserfolg mit 1000 ppm NaOCl gegenüber 300 ppm ließ sich nicht nachweisen.

9.2.3 Chemische Intensivreinigung

Chemische Intensivreinigungen wurden auch im Pilotanlagenbetrieb mit den beiden PURON®-Pilotanlagen untersucht. Im Mittelpunkt der Auswertung stand dabei der Einfluss der Reinigungstemperatur.

Bei den Untersuchungen an der Pilotanlage auf dem GKW Nordkanal wurden zunächst nur „einfache“ Intensivreinigungen (d.h. die Membrankammer wurde mit Permeat gefüllt und die Dosierung der Chemikalien erfolgte per In-Situ-Stöße über die Permeatpumpe) bei Umgebungstemperatur durchgeführt, die jeweils für einen Anstieg der Permeabilität um jeweils 50-80 „Punkten“ ($L/(m^2hbar)$) sorgten (1.Versuchsphase im Sommer).

Ausschlaggebend für den guten Reinigungserfolg war zum einen, das zum Zeitpunkt der Reinigung niedrige Permeabilitätsniveau der Membranen, und zum anderen, war der Ein-

fluss der Temperatur aufgrund der hohen Außentemperaturen nicht so entscheidend, da sich die diese im Sommer nur geringfügig von denen im Filtrationstank unterschieden.

Nach einer 6-wöchigen Relaxionszeit wurden die Membranen vor der Wiederinbetriebnahme mit Bebletschlamm einer 2-tägigen chemischen Intensivreinigung unterzogen (Reinigung: für 27 h in NaOCl und anschließend für 17 h in Citronensäure). Aufgrund der relativ kalten Reinigungstemperatur von 15°C war der Erfolg der Reinigung erwartungsgemäß mit einem Anstieg von 50 „Punkten“ ($\text{L}/(\text{m}^2\text{hbar})$) bei entsprechend niedrigem Permeabilitätsniveau äußerst gering.

Um auch im Winter einen stabilen Betrieb auf möglichst hohem Permeabilitätsniveau sicherzustellen, wurde in der zweiten Versuchsphase (Winter) die Reinigungsstrategie verändert. Neben der Erwärmung des Permeates auf Temperaturen von 21-29°C wurden zusätzlich die Abstände zwischen den einzelnen Intensivreinigungen auf wenige Tage verkürzt (Abbildung 9-20). Dabei stellte sich eine hohe Effizienz der temperaturerhöhten Reinigung heraus, so das auch bei Permeabilitätsniveaus $> 150 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ noch deutliche Reinigungserfolge erzielt werden konnten.

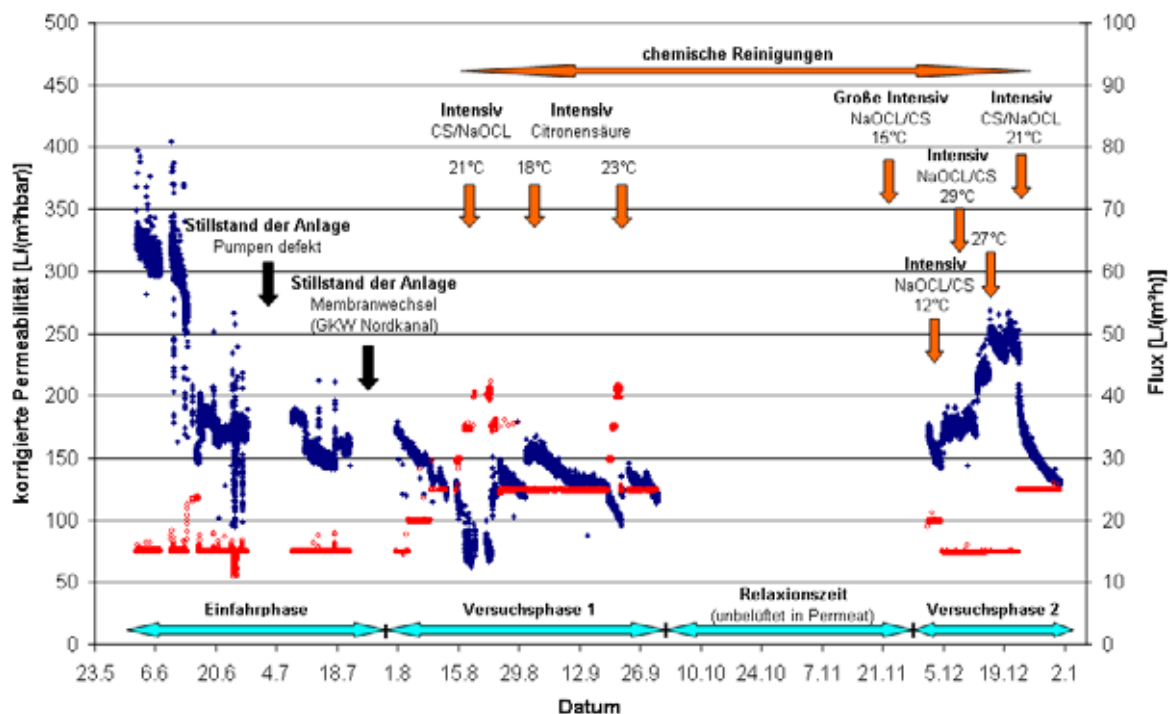


Abbildung 9-20: Permeabilitätsverlauf der PURON®-Pilotanlage GKW Nordkanal

Auffällig ist jedoch der starke Permeabilitätsabfall (20-30 „Punkte“ pro Tag) nach der letzten Intensivreinigung Mitte Dezember. Aufgrund der nach der Intensivreinigung fehlenden, jedoch schützenden Gelschicht auf der Membran, verblocken die Poren bei erhöhten Flüssen ($25 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$) wieder relativ schnell. Zudem befinden sich die Membranen auf einem Permeabilitätsniveau $> 180 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ und somit in einem äußerst instabilen Bereich, in dem die Foulingtendenz besonders hoch ist.

Im Laufe der Pilotierung stellte sich für die PURON®-Membranen am Standort GKW Nordkanal ein sog. „optimales Permeabilitätsniveau“ ein, das im Bereich von $100 - 170 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$

lag und einen stabilen Betrieb ermöglichte. Während im Bereich $> 180 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ mit extremen Foulingraten zu rechnen war, konnte im Bereich $< 100 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ jederzeit mit einer Filtrationsabschaltung aufgrund eines zu hohen TMP's gerechnet werden.

Dieses Phänomen spiegelte sich auch bei der Reinigungseffizienz wieder. Chemische Reinigung bei Permeabilitäten $> 180 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ erzielten einen wesentlich schlechteren Reinigungserfolg, als im Bereich von $100 - 170 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$.

Zeitgleich wurden auch an der PURON®-MBR in Eilendorf Reinigungsversuche mit Variation der Temperatur durchgeführt. Zur Kontrolle des Reinigungserfolges wurden jeweils vor, zwischen dem ersten und zweiten Reinigungszyklus und nach Ende der Reinigung die Reinwasserpermeabilitäten ermittelt.

Zu Beginn der Versuche wurde gemäß Herstellerangaben eine Dauer von 24 h je Reinigungsstufe gewählt. Diese Zyklusdauer war einfach zu handhaben und garantierte eine ausreichend hohe Reaktionszeit. Aufgrund der langen Stillstandszeit der Anlage und dem damit verbundenen Stress für die Biozönose durch die fehlende Nahrungszufuhr, wurde überprüft, ob sich mithilfe einer erhöhten Reinigungstemperatur eine Verringerung des Zeitaufwandes erzielen lässt, ohne dabei Einbußen in der Reinigungsleistung zu erhalten.

In Tabelle 9-4 sind die jeweiligen Reinigungserfolge dargestellt. Eine direkte Korrelation zwischen Temperatur oder Länge des Reinigungszyklus lies sich nicht feststellen.

Tabelle 9-4: Reinigungserfolge

Reinigung Nr.	Dauer Reinigungszyklus [h]	Durchschnittl. Reinigungstemperatur [°C]	Durchschnittliche Reinwasserpermeabilität [L/ (m ² h bar)]		
			Vor Reinigung	1. Schritt NaOCl	2. Schritt Zitronensäure
1	24	11	193	425	553
2	3	35	156	397	510
3	4	30	153	325	458
4	4	40	152	263	463
5	10	25	145	283	477
7	24	15	85	132	297
8**	3	35	112	289	380

8**: NaOCl-Konzentration 1000 ppm statt 500 ppm

Der Reinigungserfolg der beschleunigten Reinigung bei hohen Temperaturen (Reinigung 2-4) lässt sich aber mit dem langer Reinigungen bei niedriger Temperatur vergleichen. Eine Anhebung der Temperatur zur Verkürzung der Reinigungsdauer erscheint praktikabel, eine Steigerung des Reinigungserfolges lässt sich durch höhere Temperaturen aber offensichtlich nicht erzielen. Auch eine geringere Reinigungstemperatur lässt sich nicht durch eine Verlängerung der Reinigungsdauer ausgleichen. Auffallend ist, dass sich der anteilige Reinigungserfolg der oxidativen und sauren Reinigungsstufen von Fall zu Fall stark unterscheidet. Dies könnte zum einen an den unterschiedlichen Anteilen der einzelnen Foulingarten (Biofouling/Anorganisches Fouling) in den verschiedenen Betriebsphasen liegen und zum anderen könnte es sein, dass eine unvollständige Beseitigung von oxidativ entfernbarem Fouling im

ersten Reinigungsschritt durch die anschließende saure Reinigung teilweise kompensiert werden kann. Es besteht eindeutig ein Zusammenhang zwischen hohem anteiligem Reinigungserfolg der sauren Stufe und geringer Reinigungsleistung der oxidativen Stufe. Foulingkomponenten, die bei einer wenig erfolgreichen oxidativen Reinigung unvollständig entfernt wurden, werden somit teilweise in der sauren Stufe eliminiert.

Zusammenfassung:

Eine beschleunigte Intensivreinigung bei höheren Temperatur (30 - 40°C) zeigt vergleichbare Resultate mit denen einer 24 h-Reinigung bei Umgebungstemperatur. Sie kann somit zur Entlastung der Biozönose ohne Bedenken eingesetzt werden. Von einer Einwirkzeit < 3 h je Reinigungsstufe sei jedoch an dieser Stelle abzuraten.

10 Einfluss der Reinigungsmethodik auf die Filtrationsleistung

In diesem Punkt werden die durchgeführten Reinigungsmethodiken auf den Pilotanlagen in Abhängigkeit der Betriebseinstellungen bewertet. Außerdem wird die Reinigungseffizienz mit der des GKW Nordkanal verglichen. Damit können Aussagen bezüglich des Einflusses einer gleichmäßigen Verteilung der Chemikalien im System getroffen werden, da diese im Pilotmaßstab wesentlich einfacher zu realisieren ist.

10.1 Alternative Betriebsstrategien zur Regeneration der Membran

Mit der ZENON®-Pilotanlage (Waschzelle) wurden zwei alternative Betriebskonzepte simuliert:

- 1) Regeneration der Permeabilität ohne chemisch unterstützte Reinigungen
- 2) Betrieb mit kurzen Filtrationsintervallen, unterbrochen von chemisch unterstützten Reinigungen (Erhöhung der Reinigungsfrequenz)

Konzept 1

Bei dem ersten Konzept ging es vorwiegend um die Entfernung des zuvor dosierten Fällmittels, insbesondere des Eisens aus den Poren und von der Oberfläche der Membranen. Dabei sollte zunächst auf den Einsatz von Chemikalien verzichtet werden und Alternativen aufgezeigt werden. Das Konzept beinhaltete dabei sowohl intensivierte Permeatrückspülungen als auch längere Relaxationszeiten. Bei den Relaxationsphasen wurde variiert zwischen belüfteten Stillstandszeiten im Belebtschlamm als auch im Permeat.

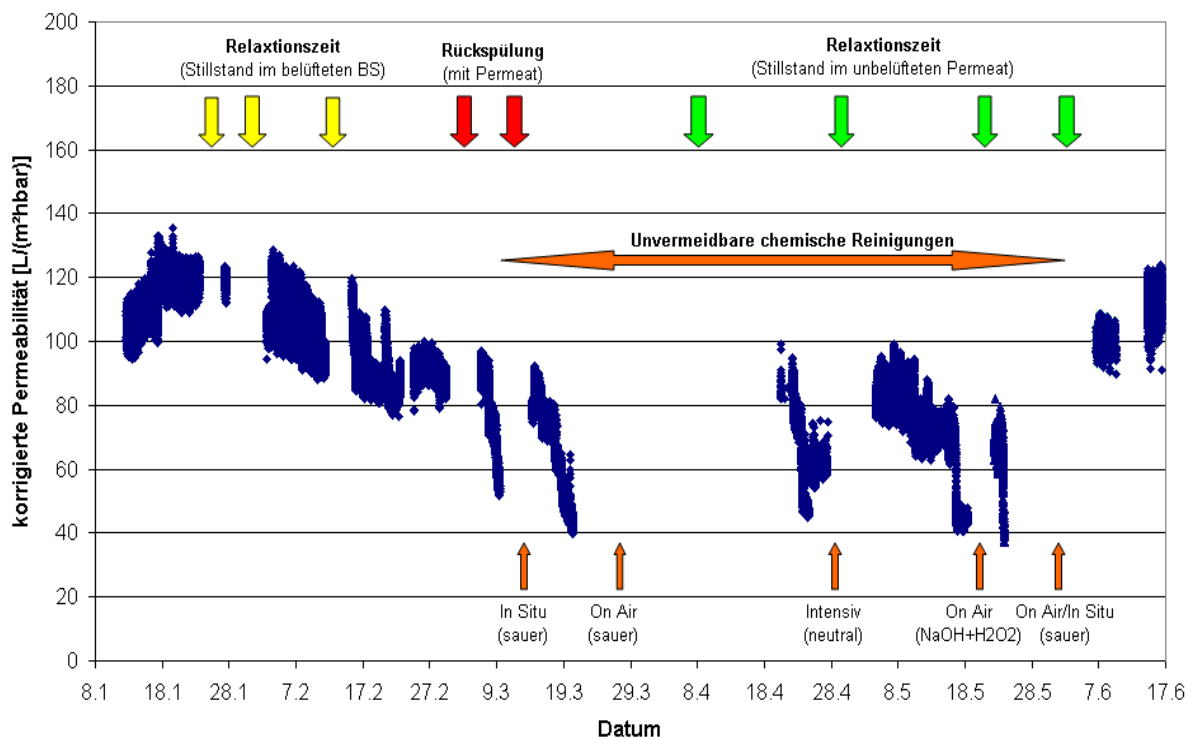


Abbildung 10-1: Permeabilitätsverlauf von Konzept 1

Der Permeabilitätsverlauf zeigt besonders direkt nach der Fällmitteldosierung im Februar eine starke Abnahme der Permeabilität. Auch die Maßnahme zyklischer Permeatrückspülungen (jeweils 150 s) im Abstand von 2 Stunden bewirkte keinen Permeabilitätsanstieg, so dass eine chemische Reinigung mit Zitronensäure unvermeidbar war. Aufgrund der unzureichenden Reinigungsleistung und der stark gefaulten Membranen mit Permeabilitäten unter 50 L/(m²hbar) entschied man sich im März für eine etwas längere Relationszeit von vier Wochen (Stillstand im Permeat). Doch auch dieser Permeabilitätsanstieg war nur von kurzer Zeitdauer und erforderte zusätzlich zu den Relationszeiten noch mehrere chemische Reinigungen, um einen sicheren Betrieb mit Transmembrandrücken < 500 mbar weiter zu gewährleisten.

Der Versuch die Membranen mittels Relaxionszeiten zu regenerieren funktionierte nicht in dem erwünschten Maße. Schwierigkeiten verursachte die starke Verschmutzung der Membranen mit Eisen, die sich jedoch erst zeitverzögert bemerkbar machte. Hinzu kam das relativ niedrige Permeabilitätsniveau, auf dem sich die Membranen bereits befanden. Sind die Membranporen erst einmal verblockt und die Fasern mit einer kompakten Deckschicht versehen, ist eine Reinigung ohne Chemikalienzusatz zwecklos, bzw. der Erfolg nur von kurzer Dauer. Weder die Citronensäure, noch die basischen Reinigungschemikalien erbrachten den gewünschten Reinigungserfolg.

Konzept 2

Das zweite Konzept wurde ergänzend zu den Untersuchungen am GKW Nordkanal durchgeführt. Während auf der großtechnischen Anlage die Filtrationszyklen für eine Strasse verlängert wurden, wurden diese in der Pilotanlage verkürzt.

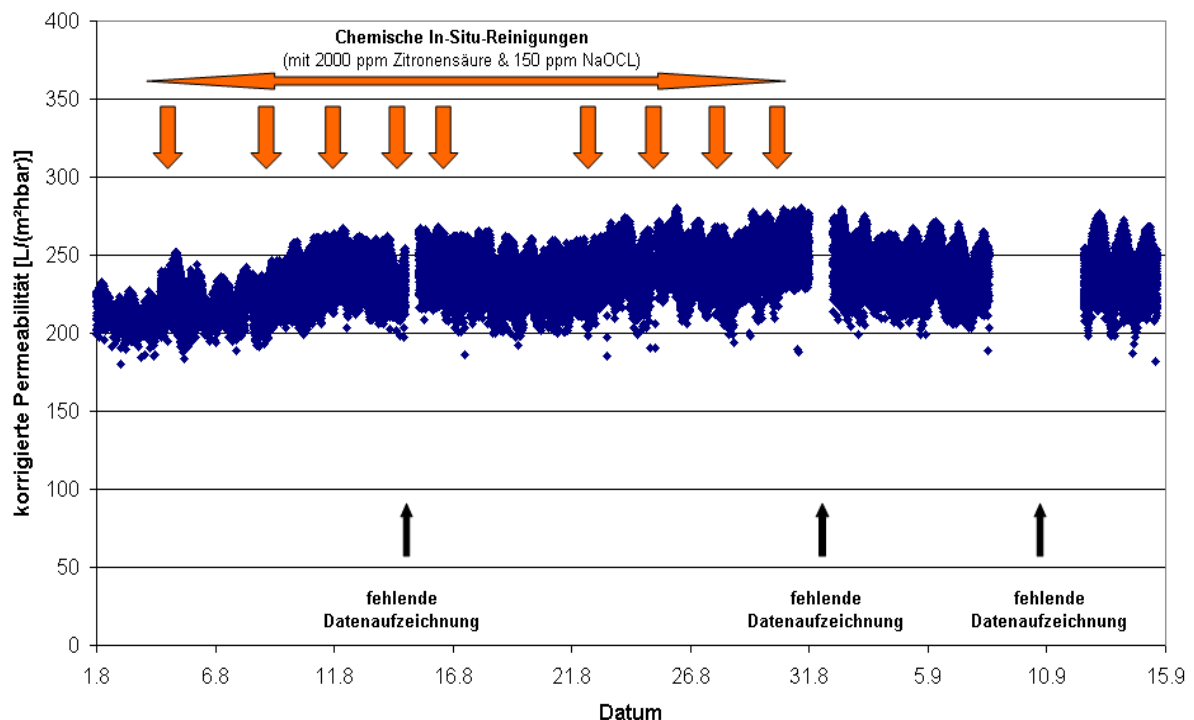


Abbildung 10-2: Permeabilitätsverlauf von Konzept 2

Das Ziel der Untersuchungen war die Erhöhung des Reinigungszyklus auf zwei Reinigungen pro Woche zu verringern. Der Versuchszeitraum betrug insgesamt 4 Wochen. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die häufige chemische Reinigung bei einem relativ hohen Permeabilitätsniveau, nochmals einen Anstieg der Permeabilität um ca. „20 Punkte“ ($\text{L}/(\text{m}^2\text{hbar})$) erreicht wird.

Ob sich diese Reinigungsstrategie sich auch auf den Großmaßstab übertragen lässt, ist fraglich, da häufige chemische Reinigungen sowohl einen finanziellen, als auch einen personellen Aufwand mit sich bringen. (Kap. 11.3) Aus diesem Grund wurde zeitgleich auf dem GKW Nordkanal die Reinigungszyklus von einer Woche auf zwei Wochen verlängert und dessen Auswirkungen auf den Permeabilitätsverlauf näher. Die Auswertung der Versuchsergebnisse steht noch aus und konnte zum Abgabezeitpunkt des Berichtes nicht mehr fertig gestellt werden.

11 Wirtschaftlichkeit und Erarbeitung von Verfahrensgrundsätzen

Im dem folgenden Kapitel werden die wesentlichen Kostenfaktoren zur Realisierung eines Membranbelebungsverfahrens im Vergleich zu konventionellen Verfahrensstrategien am Beispiel des GKW Nordkanal diskutiert. In diesem Zusammenhang wird ein Konzept zur Abschätzung der Betriebskosten als Funktion der Belüftungsrate der Membranstufe vorgestellt. Darüber hinaus werden die zur Auslegung von Ultra- und Mikrofiltrationsprozessen in der kommunalen Abwasserbehandlung relevanten Vorüberlegungen exemplarisch für den Fall des GKW Nordkanal erläutert.

11.1 Gesamtkostenvergleich von Membranbelebungsanlagen und konventioneller Technik

Immer häufiger kann sich der Einsatz der Membrantechnik gegenüber den konventionellen Verfahren als wirtschaftlich erweisen. Als Gründe sind hier nicht nur die weitergehende oder zusätzlichen Anforderungen an die Ablaufqualitäten zu nennen, sondern auch der wesentlich geringere Flächenbedarf und letztendlich auch die Möglichkeit zur anschließenden Wiederverwendung des gereinigten Abwassers sind entscheidende Kriterien für den steigenden Absatz von Membrananlagen. Im Rahmen einer Konzepterstellung zur Behandlung des in den Städten Kaarst, Korschenbroich und Neuss anfallenden Abwassers wurden unterschiedliche Verfahrensstrategien ausgearbeitet und hinsichtlich der Bewertungskriterien Raumbedarf, Energiebedarf sowie Eignung für eine Stickstoffelimination miteinander verglichen und ergab einen Kostenvorteil des Membranverfahrens gegenüber einer hinsichtlich der Ablaufqualität vergleichbaren, konventionellen Abwasserbehandlung (Melin et al., 2007).

Sicherlich sind die Investitionskosten, vor allem für den Neubau von Membrananlagen aufgrund des höheren Technisierungsgrad der Anlagen und Maschinen, wesentlich höher, als für die konventionelle Bauweise. Dennoch wird dieser Kostenunterschied immer stärker kompensiert, denn je höher die Qualitätsanforderungen der gereinigten Abwässer steigen, desto gravierender steigen die Kosten der herkömmlichen Verfahren. Während die Membrananlagen bereits über diese Anlagenstandards verfügen, müssen die herkömmlichen Anlagen erhebliche Zusatzinvestitionen aufbringen, um den hohen Anforderungen gerecht zu werden. Zudem fallen die Kosten für die Bautechnik aufgrund des geringeren Platzbedarfes deutlich niedriger aus. Für das betrachtete Konzept erkannte (Melin et al., 2007) spezifische Investitionskosten der unterschiedlichen Varianten eines Membranbioreaktors mit 259 – 277 EUR/EW unterhalb der spezifischen Investitionskosten der betrachteten konventionellen Verfahrensstrategien mit 278 – 297 EUR/EW.

Bei den Betriebskosten liegt das Membranverfahren noch leicht über denen der konventionellen Verfahren. Grund hierfür ist der notwendige Energiebedarf für die Belüftung und die Sauerstoffversorgung der Biologie. Aufgrund der höheren TS-Gehalte erfordert die Biologie erhöhte Sauerstoffeinträge. Bei der Betrachtung der Verbrauchs- und Entsorgungskosten, wie Fällmittel, Schlamm Entsorgung, Brauchwassernutzung usw. wirken sich die Kosten zugunsten der Membrantechnik aus, da sich zum einen der Überschussschlammanfall verringert und zum anderen das Permeat als Brauchwasser wieder verwendet werden kann. Wäh-

rend sich die spezifischen Betriebskosten eines konventionellen Verfahrens auf 0,20 EUR/m³ Abwasser (anaerobe Schlammbehandlung) bzw. 0,22 EUR/m³ Abwasser (aerobe Schlammstabilisierung) belaufen, müssen für die unterschiedlichen Ausführungen eines Membranbioreaktors 0,24 – 0,25 EUR/m³ Abwasser veranschlagt werden (Engelhardt et al., 2001).

Um den derzeitigen Stand der Technik im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit von Membranbelebungsanlagen in der kommunalen Abwasserbehandlung an einem Beispiel zusammenfassend zu erläutern, sind in Abbildung 11-1 die im Rahmen der Konzepterstellung geschätzten Gesamtkosten einer großtechnischen Kläranlage ohne und mit Membrantechnik gegenübergestellt worden.

Die Kapitalkosten ergeben sich hierbei aus dem Ansatz eines Kapitaldienstes von 9 % für Zinsen und Abschreibung zu 1.930.000 EUR/a bzw. 24,20 EUR/(EW*a) (Engelhardt, 2001).

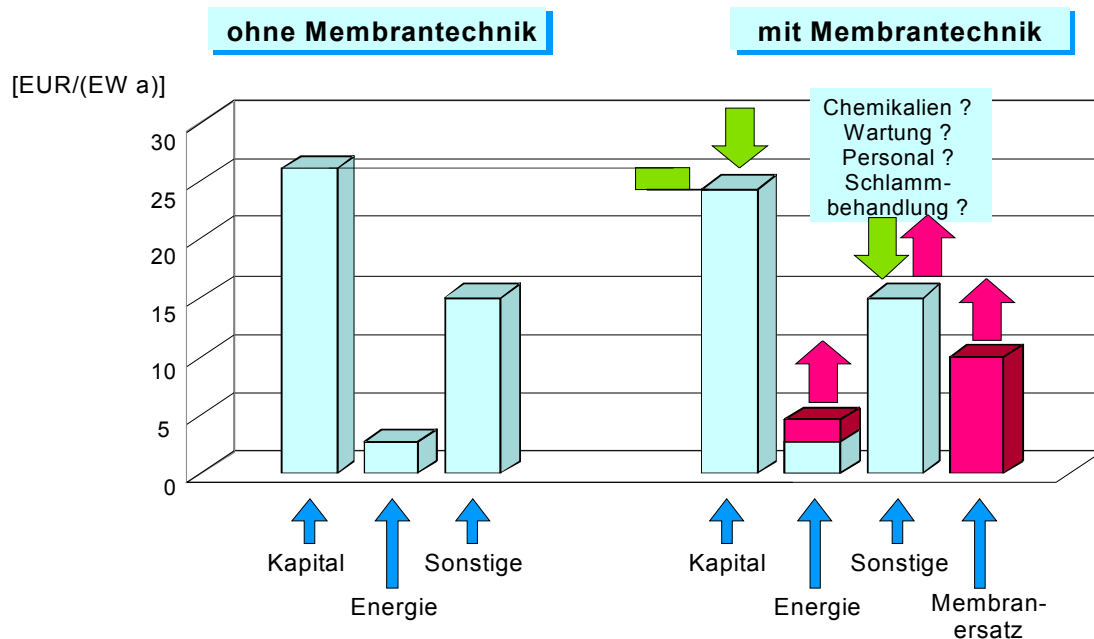


Abbildung 11-1: Vergleich der spezifischen Membrankosten (Melin, 2001)

Aus Abbildung 11-1 wird ersichtlich, dass der Vorteil der Membrantechnik im Bereich der Kapitalkosten durch die höheren Kostenanteile für Energie und Membranersatz überkompensiert wird. Hinsichtlich der Chemikalien-, Wartungs-, Personal- und Schlammbehandlungskosten sind ebenfalls Veränderungen zu erwarten, wobei diesbezüglich unterschiedliche Tendenzen diskutiert werden. Erst die Erfahrungen aus dem Betrieb realisierter Anlagen werden jedoch einen genaueren Aufschluss über die entstehenden Kosten geben können. Für das GKW Nordkanal wurde eine erste Abschätzung und Bewertung der spezifischen Chemikalienkosten für den Projektzeitraum durchgeführt.

11.2 Erfassung der Chemikalienkosten für den Membranreinigungsprozess am Beispiel GKW Nordkanal

Neben den hohen Energiekosten spielen auch die zur Reinigung der Membranen benötigten Chemikalien, bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung eine entscheidende Rolle. Während bei den Pilotanlagen die chemische Reinigung ausschließlich der Wiederherstellung repräsenta-

tiver Ausgangszustände diene, erfolgten im praktischen Großanlagenbetrieb des GKW Nordkanal regelmäßige wöchentliche Reinigungen zur Aufrechterhaltung einer betrieblich erforderlichen Mindestpermeabilität. Dabei ist zwischen dem höheren Aufwand einer häufigeren Reinigung und dem wirtschaftlichen Vorteil einer höheren und stabileren Permeabilität abzuwägen.

Als Reinigungsmethoden kommen sowohl die In-situ- bzw. On-air-Maintenance-Reinigungen, als auch die Recovery-Reinigung durch externe Intensivreinigungen in Frage. Für alle drei Reinigungsmethoden werden die gleichen Chemikalien verwendet. Während die organischen Rückstände im alkalischen Bereich mit Natriumhypochlorit und Natronlauge entfernt werden, erfolgt die Eliminierung der anorganischen Rückstände im sauren Bereich mit Citronensäure und Salzsäure. Tabelle 11-1 gibt einen Überblick über die Spezifikationen der im GKW Nordkanal eingesetzten Reinigungschemikalien.

Tabelle 11-1: Chemikalienkosten laut Herstellerangaben

Chemikalie	Konzentration	Dichte	Kosten
Citronensäure	50%	1,240 kg/L	0,58 €/kg
Salzsäure	25%	1,125 kg/L	0,23 €/kg
Natronlauge	18%	1,219 kg/L	0,28 €/kg
Natriumhypochlorit	12% (Cl aktiv)	1,220 kg/L	0,24 €/kg

Im Anschluss an die erste externe Intensivreinigung der Membranen im GKW Nordkanal im Frühjahr 2005 wurde die Anlage mit einer optimierten Reinigungsstrategie betrieben. Um eine Mindestpermeabilität von 200 – 250 L/(m²hbar) auf dem GKW Nordkanal sicherzustellen, ist neben der zweiwöchig stattfindenden On-Air-Reinigung zusätzlich alle zwei Wochen eine In-Situ-Reinigung pro Membranstrasse erforderlich. Bezogen auf die Gesamtmembranfläche von 84.480 m² fallen für die Reinigung der gesamten Membranstufe folgende Kosten an:

Tabelle 11-2: Chemikalienkosten pro Reinigung der gesamten Membranstufe im Vergleich

pro Reinigung	On Air		In Situ	
	Verbrauch	Kosten	[kg]	[€]
Salzsäure	248 kg	57 €	248 kg	57 €
Citronensäure	992 kg	575 €	992 kg	575 €
Natronlauge	54 kg	15 €	54 kg	15 €
Natriumhypochlorit	976 kg	234 €	542 kg	130 €
Gesamtkosten	881 €		777 €	

Beim Vergleich der beiden Reinigungsmethoden wird deutlich, dass die In-Situ-Reinigung 12% geringere Gesamtkosten aufweist, als die On-Air-Reinigung. Die jeweiligen Chemikalienverbräuche sind, mit Ausnahme der von Natriumhypochlorit, identisch. Einzig der

Verbrauch an Natriumhypochlorit ist bei der On-Air-Reinigung nahezu doppelt so hoch, wie bei der In-Situ-Reinigung. Der Grund für den deutlich höheren Verbrauch ist die erhöhte Konzentration an Reinigungschemikalien. Während bei der In-Situ-Reinigung die Konzentration 250 ppm beträgt liegt diese bei der On-Air-Reinigung bei 500 ppm.

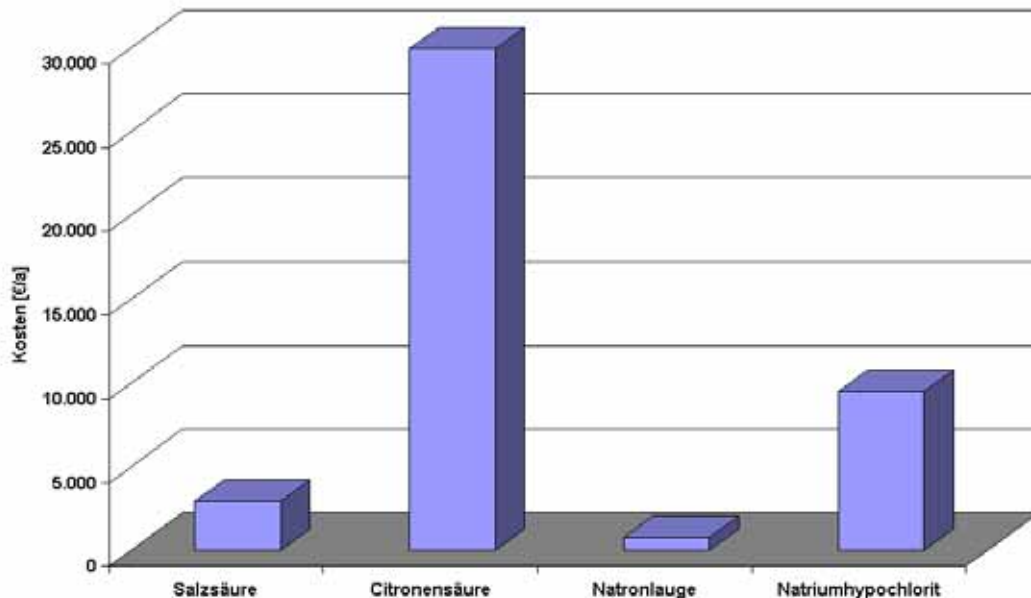


Abbildung 11-2: Jahresgesamtkosten für die Reinigungschemikalien GKW Nordkanal

In Abbildung 11-2 ist die Aufteilung der gesamten Chemikalienkosten für das Jahr 2006 dargestellt. Deutlich erkennbar sind die wesentlich höheren Gesamtkosten der Citronensäure im Vergleich zu Natriumhypochlorit. Diese resultieren aus dem wesentlich höheren Chemikalienpreis. (Tabelle 11-2) Die deutlich geringen Gesamtkosten der Salzsäure und der Natronlauge lassen sich mit den wesentlich geringeren Verbräuchen beim Einsatz zur pH-Regulierung erklären. Die in Abbildung 11-2 dargestellten Kosten beinhalten lediglich die Kosten für die „Maintenance-Cleanings“ und belaufen sich beim GKW Nordkanal jährlich auf ca. 43.000 €. Die jährlichen Kosten für die On-Air-Reinigungen betragen dabei 22.919 € und die der In-Situ-Reinigungen 20.909 €. Kosten für die externen Intensivreinigungen, die laut Membranhersteller einmal jährlich durchzuführen sind, wurden nicht berücksichtigt.

11.3 Erste Modellversuche zur Reduzierung der Energiekosten

Die Analyse der spezifischen Gesamtkosten (Jahreskosten; siehe auch Kapitel 11.4) für Membranbelebungsanlagen zeigt jedoch, dass die Wirtschaftlichkeit der Membrantechnik in der großtechnischen Wasseraufbereitung auf drei wesentlichen Einflussfaktoren beruht: Energiebedarf, Modulkosten und Filtrationsleistung (Wintgens, 2005).

Der vergleichsweise hohe Energiebedarf für die erforderliche Belüftung der getauchten Membranmodule konnte mittlerweile anlagentechnisch durch eine intermittierende Luftzufuhr gesenkt werden. Größere bzw. weniger variable Flüsse werden durch die Membran derzeit mit höherem Energieverbrauch erkaufte (siehe Abbildung 11-1). Dementsprechend muss zwischen Investitionskosten (Membranflächenbedarf) und Betriebskosten (Energiebedarf) abgewogen werden (siehe auch Kapitel 11.4).

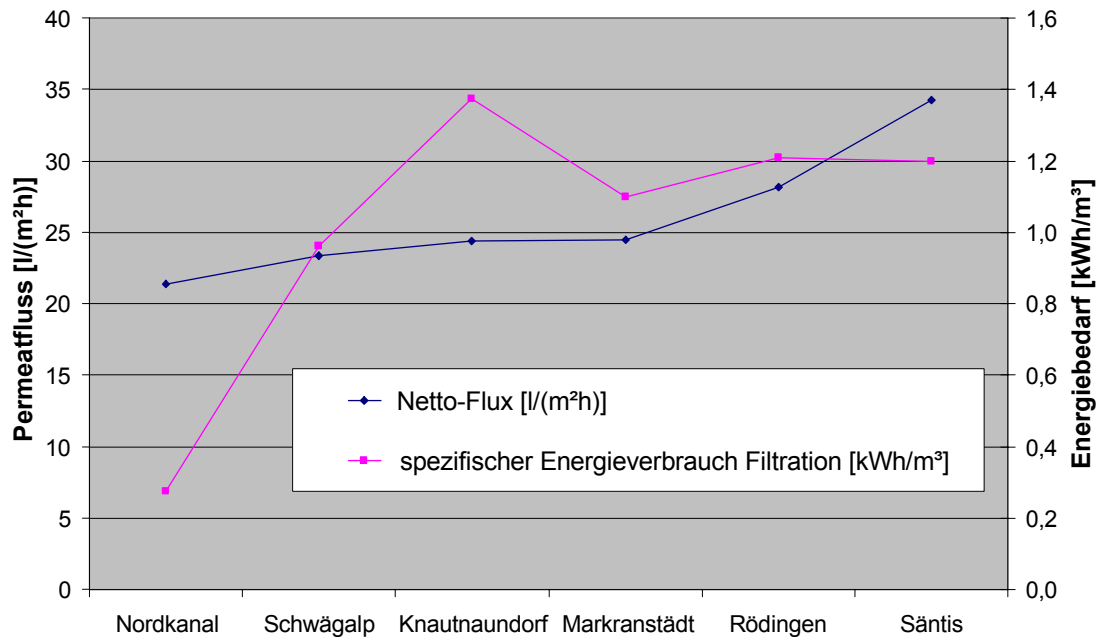


Abbildung 11-3: Zusammenhang von spezifischem Energieverbrauch und Fluss (Wintgens, 2005)

Ein wesentlicher Teil der Energiekosten wird durch die grobblasige Belüftung der Membranmodule verursacht (DWA, 2005). Dementsprechend wird nach Möglichkeiten gesucht, den Belüftungsbedarf zu bestimmen und weitestgehend zu reduzieren. In der Literatur wurden Modelle vorgestellt, mit welchen die erforderliche Belüftungsrate der Nitrifikationsstufe einer konventionellen kommunalen Kläranlage auf der Grundlage von biokinetischen Ansätzen abgeschätzt werden kann. Diese bereits etablierten Modelle wurden um empirische Beziehungen erweitert und auf Membranbelebungsverfahren übertragen (Fletcher et al., 2007). Die so erweiterten Modelle sind nun in der Lage, den Einfluss der Belüftungsrate der Membranstufe auf die Betriebskosten des Gesamtprozesses näherungsweise zu beschreiben.

Grundlage der Modellbildung waren insgesamt 16 Fallstudien und fünf vergleichbare Pilotierungen, um den Zusammenhang zwischen der Reinwasserqualität und den Betriebskosten der Membranstufe zu erfassen. Neben den über einen gewissen Zeitraum gemittelten Betriebsdaten, wurden die zeitlichen Verläufe der wesentlichen Betriebsparameter unterschiedlicher großtechnischer Anlagen gesammelt, um das Modell zu validieren. Darüber hinaus soll das Modell an bestimmte Modulsysteme angepasst werden können, so dass der Einfluss der Modulbauweise auf die Betriebskosten des Verfahrens im Vorfeld abgeschätzt werden kann (Fletcher et al., 2007).

Im Rahmen dieses Projektes soll die vorläufige Version des Kostenmodells nach Fletcher et al. (2007) angewendet werden, um anhand eines fiktiven Beispiels den Einfluss einer Fluxsteigerung auf die Kosten einer Membranbelebungsanlage zu veranschaulichen. Anhand einer fiktiven Membranbelebungsanlage, ausgelegt auf 80.000 EW, sollen die Einflüsse auf die Energiekosten durch Steigerung des Auslegungsflux infolge intensiverer Belüftung gezeigt werden. Die damit verbundene Energiekostenerhöhung wird der Erhöhung der Investitionskosten gegenüber gestellt, die eine vergleichbare Kapazitätssteigerung der Anlage durch Erhöhung der installierten Membranfläche bei geringerem Bemessungsflux bedingt.

Die in Tabelle 11-3 dargestellten vier Szenarien wurden simuliert. Zu Vergleichszwecken dienten die Auslegungsdaten des GKW Nordkanal. Als Mischwasserzufluss Q_M wurde mit einem Wert von 2.000 m³/h eine Größe gewählt die durchaus der Realität entspricht. Der etwas geringere Mischwasserzufluss des GKW Nordkanal ist standortspezifisch.

Tabelle 11-3: Auslegungsdaten der simulierten Szenarien

Parameter	Einheit	GKW Nordkanal	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3	Szenario 4
Ausbaugröße	EW	84.480	80.000	80.000	80.000	80.000
Q_M	m ³ /h	1.881	2.000	2.000	2.000	2.000
$Q_{a,M}$	m ³ /a	8.760.000	9.314.195	9.314.195	9.314.195	9.314.195
Auslegungsfluss	l/(m ² h)	22,3	10	20	30	40
Membranfläche	m ²	84.480	200.000	100.000	66.667	50.000

Bemessungsgrundlage kommunaler Membranbelebungsanlagen ist der Mischwasserzufluss Q_M bei der niedrigsten Abwassertemperatur (DWA, 2005). Der Auslegungsfluss im Dauerbetrieb (Netto-Permeatfluss) bildet sich aus dem Quotienten Q_M zur installierten Membranfläche A_M und variiert in Abhängigkeit der Modulart zwischen 8 – 30 L/(m²h) (DWA, 2005).

Zentraler Punkt des Kostenmodells nach Fletcher et al. (2007) ist der Zusammenhang zwischen erzielbarem kritischen Flux und dazu notwendiger Modulbelüftung. Anhand der Pilotversuche konnte die Abhängigkeit der Foulingrate von der Belüftungsintensität gezeigt werden (Abbildung 8-32). Der durch Pilotversuche ermittelte Belüftungseinfluss auf den Critical Flux mit den diesbezüglichen Korrelation des Modells verglichen (Abbildung 11-4) (siehe auch Kapitel 8.2.3). Die Gasgeschwindigkeit U_g wurde für die Pilotanlage aus dem Modulbelüftungsvolumenstrom Q_L und der Querschnittsfläche A_Q des Aufströmkanals wie folgt berechnet:

$$U_g = \frac{Q_L}{A_Q} \quad \text{Formel 11-1}$$

Es zeigte sich, dass die ermittelten kritischen Flüsse aus den Pilotversuchen signifikant größer waren als die vergleichbaren Literaturwerte. Dafür gibt es verschiedene Erklärungsansätze. Zum einen gibt es unterschiedliche Definitionen des Parameters Critical Flux in der Literatur. Außerdem wird die Critical Flux-Bestimmung von den spezifischen Versuchsbedingungen entscheidend beeinflusst. Der Belebtschlamm des GKW Nordkanal kann als gut absetzbar und gut filtrierbar eingestuft werden (Abbildung 6-25, Abbildung 6-26, und Abbildung 6-31).

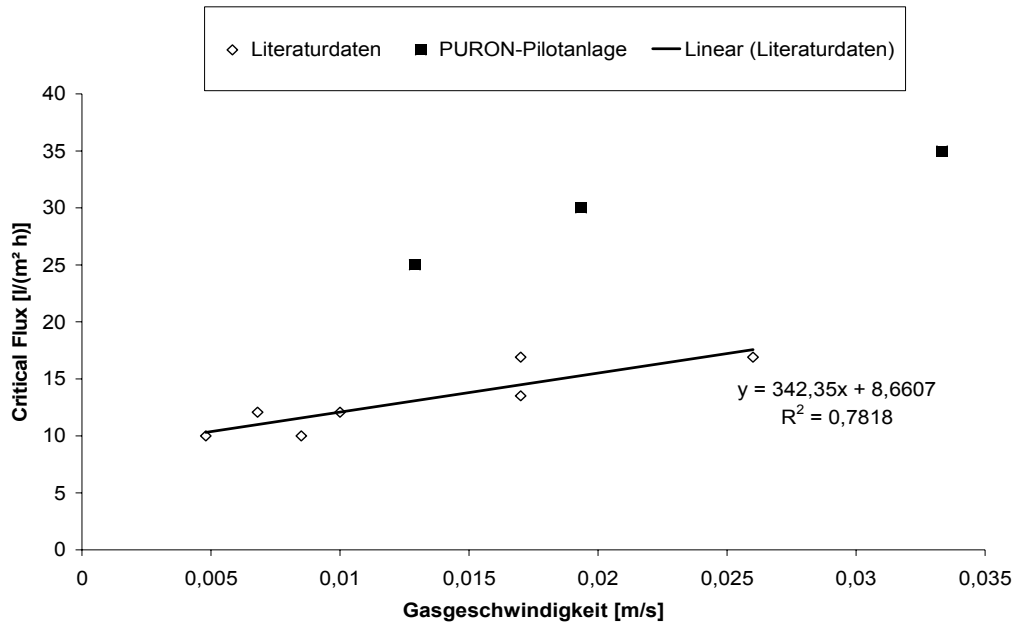


Abbildung 11-4: Critical Flux über Gasgeschwindigkeit – Vergleich Literaturdaten und Pilotversuche

Weiterhin muss beachtet werden, dass in den Vergleichsstudien ausschließlich das ZENON ZeeWeed®500c Modul eingesetzt wurde und das in den Pilotuntersuchungen eingesetzte PURON®Modul vor allem in den ersten Versuchsphasen höhere Permeabilitäten aufwies (Abbildung 8-2, Abbildung 8-4, Abbildung 8-6). Die Kombination dieser Effekte ist verantwortlich für die höheren Absolutwerte.

Die dem Kostenmodell zugrunde liegende lineare Abhängigkeit des Critical Flux von der Gasgeschwindigkeit konnte in den Pilotversuchen bestätigt werden (Abbildung 11-4). Es muss beachtet werden, dass die Linearität nur für einen sehr engen Fluxbereich zutreffend ist (Δ critical flux = 7 L/(m² h)) und der Critical Flux nicht unendlich gesteigert werden kann durch Erhöhen der Belüftungsrate. Demnach können im praktischen Betrieb und in Pilotuntersuchungen zwar höhere kritische Flüsse kalkuliert werden, aber zur sicheren Angabe eines Zusammenhanges zwischen erzielbarem Flux und notwendiger Modulbelüftung bedarf es weiterer gezielter Untersuchungen (Judd, 2006). Vor allem im Bereich höherer Flüsse ist ein potentieller Zusammenhang zwischen Critical Flux und Gasgeschwindigkeit wahrscheinlicher. Die in Abbildung 11-4 dargestellten Literaturwerte wurden daher mit einer potentiellen Regressionsgeraden angepasst und ergaben ein ähnliches Bestimmtheitsmaß wie die lineare Regression.

Abbildung 11-5 zeigt den Unterschied zwischen der gewählten Anpassung (potentielle oder lineare Regression) für die benötigte Gasgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Critical Flux. Die Darstellung der kalkulierten Gasgeschwindigkeit über dem Critical Flux wurde gewählt, da so die Auswirkung hoher Flüsse wesentlich deutlicher wird als bei der Darstellung in Abbildung 11-4. In rot ist die im Modell lineare Anpassung dargestellt. Aufgrund der hohen kritischen Flüsse in den Pilotversuchen (Abbildung 11-4) würden damit unrealistisch geringe Gasgeschwindigkeiten kalkuliert werden. Die in schwarz dargestellte potentielle Anpassung der Literaturdaten liefert deutlich höhere, realistischere Gasgeschwindigkeiten vor allem im

Bereich höherer Flüsse. Es wird nochmal darauf hingewiesen, dass die Gültigkeit einer Extrapolation dieses Zusammenhanges über den Datenbereich hinaus durch weitere Versuche im Pilot- und großtechnischen Maßstab überprüft werden muss. Intuitiv wurde der potentielle Ansatz (schwarz gekennzeichnet) für die Literaturdaten als am geeignetsten eingeschätzt und für die Beispielrechnung angewandt.

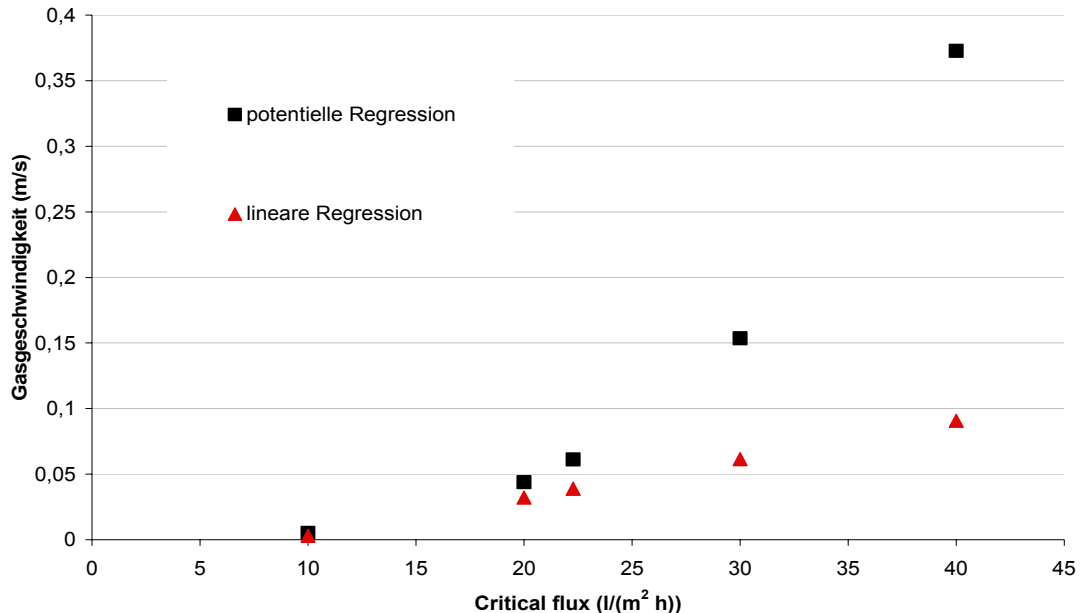


Abbildung 11-5: Erweiterter Modellansatz und Darstellung des Zusammenhang Critical Flux und Gasgeschwindigkeit über einen größeren Fluxbereich

Entsprechend des Kostenmodells von Fletcher et al. (2007) wurde der Energieverbrauch für die Modulbelüftung in Abhängigkeit des Auslegungsflusses nach

$$E_A = \frac{U_g k}{L(J)} \left(\frac{4}{\phi} - d_f \right) \quad \text{Formel 11-2}$$

berechnet. Die Parameter $k=14724,9$ und $\phi=300$ wurden empirisch ermittelt und sind spezifisch für das ZENON ZeeWeed®500c-System. Der Durchmesser und die Länge der ZENON ZeeWeed®500c-Hohlfasern wurde mit $d_f=1,9 \text{ mm}$ und $L=2000 \text{ mm}$ angenommen.

Der Fluss J muss in dieser Gleichung als von der Modulbelüftung abhängige Funktion eingesetzt werden. Die graphische Darstellung der Funktion $J(U)$ ist in Abbildung 11-5 angegeben. In der bestehenden Modellversion ist die lineare Regression der Literaturdaten (rot markiert in Abbildung 11-5) implementiert:

$$J = 342 \cdot U_g + 8,7 \quad \text{Formel 11-3}$$

Über einen größeren Fluxbereich erscheint die potentielle Regression des Zusammenhanges $J(U)$ plausibler und wurde gemäß der schwarzen Markierung in Abbildung 11-5 als

$$J = 55,086 \cdot U_g^{0,3243} \quad \text{Formel 11-4}$$

in die Formel zur Berechnung des Energieverbrauches E_A implementiert. Die spezifischen Energiekosten durch die Crossflow-Belüftung $K_{Energie, Crossflow}$ wurden für einen angenommenen Energiepreis $EP=0,1 \text{ €/kWh}$ berechnet:

$$K_{Energie, Crossflow} = EP \cdot E_A \quad \text{Formel 11-5}$$

Bei Annahme eines spezifischen Membranpreises $MP=60 \text{ €/m}^2$ und entsprechend der Jahresabwassermenge $Q_{a,M}$ wurden die Kapitalkosten K_{Invest} infolge der zu installierenden Membranfläche A_M bestimmt:

$$K_{Invest} = \frac{(MP \cdot A_M) \cdot r}{Q_{a,M}} \quad \text{Formel 11-6}$$

Die Annuität r wurde für einen Zinssatz $z=0,04 \text{ a}^{-1}$ und einen Abschreibungszeitraum $n=10a$ berechnet (Melin et al., 2004):

$$r = \frac{q^n \cdot (q-1)}{q^n - 1} \quad \text{Formel 11-7}$$

$$q = 1 + z \quad \text{Formel 11-8}$$

Die spezifischen Gesamtkosten K_{Gesamt} ergeben sich aus der Summe der spezifischen Kostenanteile:

$$K_{Gesamt} = K_{Invest} + K_{Energie, Crossflow} \quad \text{Formel 11-9}$$

Der spezifische Energieverbrauch für die Permeatextraktion wurde als durchflussunabhängig ermittelt, so dass eine vereinfachte Betrachtung erfolgte: Die relative Änderung der spezifischen Gesamtkostenanteile aus Investitions- und Betriebskosten bei Variation des Ausleungsflusses wird nur vom Energieverbrauch infolge Belüftung und von den Kapitalkosten infolge der Investitionen für die installierte Membranfläche beeinflusst (Engelhardt et al., 2005).

Das gegenläufige Verhalten der spezifischen Energiekosten infolge der Modulbelüftung $K_{Energie, Crossflow}$ und der Kapitalkosten infolge der zu installierenden Membranfläche K_{Invest} wird in Abbildung 11-6 deutlich.

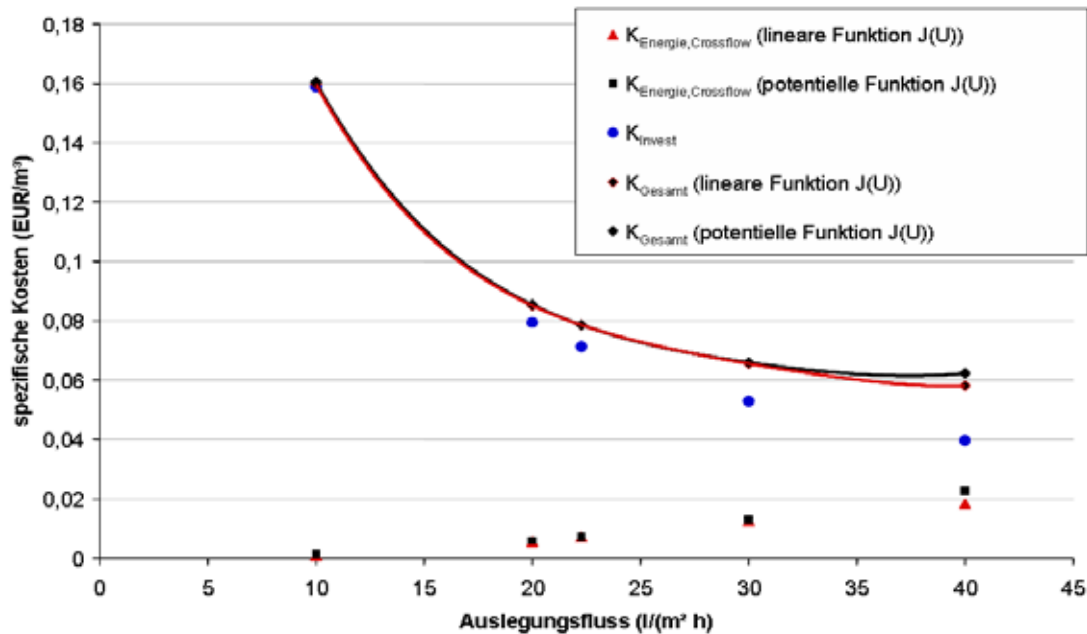


Abbildung 11-6: Aufteilung der spezifischen Gesamtkosten in Abhängigkeit des Auslegungsflusses

Mit Erhöhung des Auslegungsflusses gehen eine überproportionale Abnahme der Kapitalkosten infolge der installierten Membranfläche und ein Anstieg der spezifischen Energiekosten infolge der Crossflow-Belüftung einher. Bei höheren Auslegungsflüssen ($> 20 \text{ L/(m}^2 \text{ h)}$) werden die Kurvenverläufe der spezifischen Kostenanteile unterproportional. Für die Summe aus beiden Kostenanteilen wurde eine Abnahme mit steigendem Auslegungsfluss ermittelt, die deutlich von den spezifischen Investitionskosten beeinflusst ist. Eine ähnliche Entwicklung wurde für die Gesamtkosten pro Jahr einer Membranbelebungsanlage von Wintgens (2005) ermittelt. Damit wurde ein möglichst hoher Permeatfluss als entscheidend für die Wirtschaftlichkeit von Membranbelebungsanlagen erkannt.

Für die Kapitalkosten infolge der zu installierenden Membranfläche ist der spezifische Membranpreis von Bedeutung. Entsprechend einer Auswertung der Membranpreisentwicklung durch Wintgens (2005) kann ein anhaltender Trend stetig sinkender Membranpreise postuliert werden. Für die Annahme eines zukünftig niedrigeren Membranpreises werden deutlich geringere Kapitalkosten ermittelt. Der Unterschied ist umso ausgeprägter je geringer der Auslegungsfluss ist. Für einen postulierten Anstieg des zukünftigen Energiepreises wird ein Anstieg der spezifischen Energiekosten erwartet. Dieser Anstieg ist umso stärker je höher der Auslegungsfluss ist. Demnach wird die Gegenläufigkeit der Kostenverläufe durch zukünftige Preisentwicklungen weiter verstärkt. Der prinzipielle Kurvenverlauf der spezifischen Kostenanteile ließe die Existenz eines Minimums für die spezifischen Gesamtkosten erwarten.

Werden die Absolutwerte der spezifischen Kosten betrachtet fällt auf, dass diese deutlich unterhalb der Erfahrungswerte ausgeführter Anlagen liegen. Engelhardt et al. (2005) geben für die Crossflow-Belüftung spezifische Energieverbräuche von $0,3$ bis $0,19 \text{ kWh/m}^3$ an. Die geringeren Werte werden bei höherem Durchfluss erzielt, da der spezifische Energiebedarf von Membranbelebungsanlagen umso geringer wird je mehr sich der Anlagendurchsatz der Auslegungsvollast nähert (DWA, 2005). Bei einem angenommenen Energiepreis von $0,1$

EUR/kWh ergeben sich für das GKW Nordkanal spezifische Crossflow-Belüftungskosten zwischen 0,08 und 0,02 EUR/m³. Auch eine Beispielrechnung von Wintgens (2005) ergab spezifische Energiekosten von 0,036 EUR/m³. Mithilfe des Kostenmodells nach Fletcher et al. (2007) wurde für das GKW Nordkanal ein Vergleichswert von 0,01 EUR/m³ ermittelt. Damit wird deutlich, dass mittels des Modells eine leichte Minderbestimmung der Energiekosten erfolgt. Als Grund wird hierfür die Betriebsweise bestehender Membranbelebungsanlagen genannt (Fletcher et al., 2007). Diese sieht in der Regel keine Möglichkeit vor die Modulbelüftung abhängig vom Membranfluss anzupassen. Die Modellrechnung betrachtet dagegen den optimalen Betrieb mit der geringst möglichen Belüftung zur Sicherstellung des Auslegungsfusses. Demnach werden höhere Energiekosten im realen Anwendungsfall festgestellt. Das unterstreicht die Notwendigkeit Membranbelebungsanlagen möglichst nahe am Auslegungswert zu betreiben.

Interessant ist, dass die unterschiedliche Regression des Zusammenhanges Membranfluss und Gasgeschwindigkeit keine signifikanten Unterschiede in den spezifischen Energiekosten nach sich zieht (Abbildung 11-6). Die Kostenkurven verlaufen nahezu deckungsgleich, obwohl sich die mittels Regression ermittelten Gasgeschwindigkeiten vor allem für höhere Membranflüsse deutlich unterscheiden (Abbildung 11-5).

Da bei den betrachteten Szenarien unterschiedliche Membranflächen installiert werden müssen, wurden die zu schaffenden Rücklagen für einen Membranersatz betrachtet. Es wird angenommen dass aufgrund der höheren hydraulischen und mechanischen Belastung der Membranen bei höheren Flüssen ein Einfluss auf die Membranstandzeit vorhanden sein kann (Wintgens, 2005). Genaue Daten stehen dazu noch nicht zur Verfügung, da das Membranbelebungsverfahren noch eine verhältnismäßig neue Technologie darstellt. Die erste kommunale Membranbelebungsanlage in Deutschland (KA Rödingen) wurde im Jahre 1999 in Betrieb genommen. Die stetig steigende Zahl ausgeführter Anlagen lässt in Zukunft aber diesbezügliche Daten/Erfahrungen erwarten. Neben den physikalischen Belastungen der Membranen ist bei höheren Flüssen von häufigeren chemischen Reinigungen auszugehen. In Kapitel 10.1 wurde eine alternative Betriebsstrategie zur Gewährleistung stabiler und hoher Permeabilitäten vorgestellt, die häufige Reinigungszyklen vorsah. Der Einfluss von Reinigungskemikalien auf die Membranalterung wurde von Rouaix et al. (2006) grundlegend untersucht und nachgewiesen. Da es bisher keinen Nachweis der Verringerung der Membranstandzeiten gibt, wurde als Referenz ein Fall betrachtet, der von konstanten Membranstandzeiten auch bei höheren Auslegungsfüssen ausgeht.

Drei Fälle wurden unterschieden und vergleichend betrachtet:

- Fall 1: konstante Membranstandzeit von 7 Jahren
- Fall 2: leichte Verringerung der Membranstandzeit bei höheren Auslegungsfüssen
- Fall 3: starke Verringerung der Membranstandzeit bei höheren Auslegungsfüssen

Die der Rechnung zugrunde liegenden Annahmen sind in Tabelle 11-4 zusammengefasst. Für die zwei Annahmen variierender Membranstandzeit in Abhängigkeit des Auslegungsfusses

es wurden jeweils die Grenzmembranstandzeiten für den minimalen Auslegungsfluss (10 Jahre) und den maximalen Auslegungsfluss (5 Jahre im Fall 2 bzw. 3 Jahre im Fall 3) festgelegt und die Zwischenwerte im Verhältnis dazu berechnet.

Tabelle 11-4: Annahmen der Membranstandzeit in Abhängigkeit vom Auslegungsfluss

Auslegungsfluss [L/(m ² h)]	Fall 1: Membran- standzeit (a)	Fall 2: Membran- standzeit (a)	Fall 3 Membranstandz eit (a)
10	7	10	10
20	7	8,4	7,6
30	7	6,7	5,3
40	7	5	3

Abbildung 11-7 zeigt für konstante Membranstandzeiten den erwarteten Rückgang der einzuplanenden Rücklagen mit Erhöhung des Auslegungsflusses (Fall 1, schwarz markiert). Die Absolutwerte zeigen, dass die Rücklagen in jedem Fall die Betriebskosten dominieren (Vergleich siehe Abbildung 11-6. Die Rechnung mit einer leichten Verringerung der Membranstandzeit (Fall 2, grün markiert) zeigt einen ähnlichen leicht abgeschwächten Kurvenverlauf. Für die Rechnung mit einem starken Rückgang der Membranstandzeit bei Erhöhung des Auslegungsflusses (Fall 3, rot markiert) zeigt sich ein verändertes Verhalten.

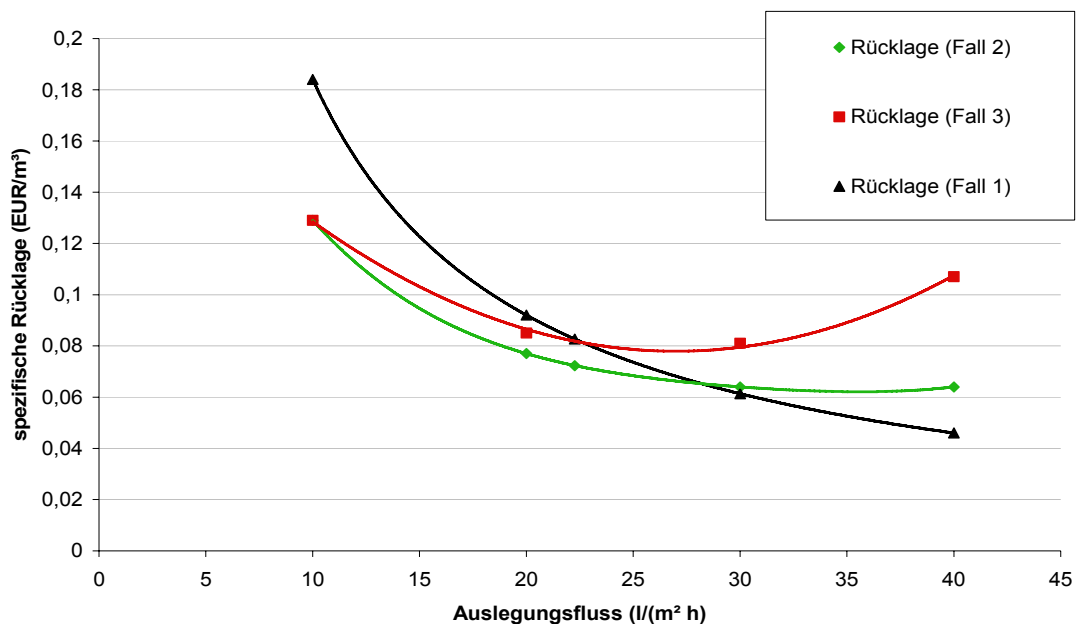


Abbildung 11-7: Spezifische Kosten für Rücklage Membranersatz

Es wird ein Minimum der Aufwendungen für Rücklagen bei einem Auslegungsfluss von ca. 25 L/(m² h) ermittelt. Das bedeutet, dass in diesem Fall bei höheren Auslegungsflüssen die verringerte Membranstandzeit die Aufwendungen für Rücklagen erhöht.

Die hohen Absolutwerte der Reinvestitionskosten für den Membranersatz bedingen möglichst lange Membranstandzeiten, um die Wirtschaftlichkeit des Membranbelebungsverfahrens zu gewährleisten.

rens zu gewährleisten. Auf dem Gebiet der Membranherstellung ist diesbezüglich noch ausreichend Forschungsbedarf vorhanden. Zum Vergleich: Eine Halbierung des Membranpreises würde nicht annähernd die Kostenersparnis bedeuten wie eine Verdopplung der Membranstandzeit.

Abschließend muss festgestellt werden, dass eine realistischere und weitergehende Betrachtung dieses komplexen Zusammenhangs zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich ist und die Integration eines umfassenden Prozessmodells erfordert, da die Auswirkungen von Interaktionen zwischen einzelnen Prozessparametern nur so quantitativ erfasst und bewertet werden können.

11.4 Erarbeitung von Auslegungs-, Gestaltungs- und Betriebsgrundsätzen für die Membranfiltration in Membranbelebungsanlagen

Die Membrantechnologie im kommunalen Bereich entwickelt sich derzeit in erheblichem Tempo, so dass bestehende Richtlinien und Arbeitsberichte ständig ergänzt werden (DWA, 2005). Der DWA Fachausschuss KA-7 „Membranbelevungsverfahren“ wird im Jahr 2007 ein Merkblatt veröffentlichen, was neueste Erkenntnisse für Auslegung, Gestaltung und Betrieb zusammenfasst (DWA, 2005). Aufgrund der engen Kooperation mit dem Projektpartner und Anlagenbetreiber Erttverband können auf Grundlage der Projektbearbeitung Betriebsgrundsätze abgeleitet werden.

Grundlage für einen störungsunanfälligen Betrieb ist die Sicherstellung einer effizienten Vorbehandlung durch eine ausreichende Siebung des Rohabwassers. Eine sichere Entfernung von Grob- und Faserstoffen ist zudem Grundlage für die Gewährleistung ausreichender Membranstandzeiten, da so mechanische Abrasionen minimiert werden können. Im Rahmen der Untersuchungen dieses Forschungsprojektes zeigten Maschensiebe Vorteile gegenüber Spaltsieben. Zu Wahrung einer ausreichenden Belebtschlammqualität können die bestehenden Vorbehandlungsaggregate in Schwachlastphasen zur Reinigung des Belebtschlammes genutzt werden. Dies ist vor allem zu empfehlen wenn keine Abdeckung der Belebungsbecken vorhanden ist.

Grundlage für die Beurteilung der Leistung der Membranen ist eine repräsentative permeatseitige Druckmessung zur Kalkulation der transmembranen Druckdifferenz und der Permeabilität. Sowohl im Pilotbetrieb als auch in der großtechnischen Fallstudie GKW Nordkanal zeigten sich permeatseitige Luftansammlungen. Diese sind durch den permeatseitigen Unterdruck bedingt und unumgänglich. Außerdem kommt es vor allem beim Einsatz oxidativer Reiniger zu Ausgasungen infolge chemischer Reaktionen von Reinigungschemikalien und Abwasserinhaltsstoffen. Ein kompressibles Medium auf der Permeatseite des Systems führt unweigerlich zu verfälschten Druckmessungen, so dass eine permeatseitige Entlüftung unbedingt sichergestellt werden muss. Dabei sollte je nach Bedarfsfall zwischen passiven und aktiven Methoden ausgewählt werden. Die beim PURON®-System etablierte „De-Aeration“, wo bei maximalem Fluss Luft einschüsse aus den Fasern hydraulisch entfernt werden, sollte vor und nach chemischen Reinigungsschritten auch bei den beidseitig eingespannten ZE-NON ZeeWeed®-Hohlfasern angewendet werden. Unter diesen Voraussetzungen kann der Zustand der Membranstufe über die online-Druckmessung (und die daraus errechneten

Transmembrandrücke bzw. Permeabilitäten) überwacht werden. Eine sichere Entlüftung ist weiterhin Voraussetzung für eine effizient chemische Rückspülung, da permeatseitige Luft-einschlüsse ansonsten eine Verteilung der Chemikalien in den Fasern verhindern.

Für einen stabilen Betrieb ist ein umfassendes Überwachungs- und Monitoringkonzept zu empfehlen, was über Aufwendungen konventioneller Belebungsanlagen hinausgeht. Grundsätzlich muss zwischen dem Zustand der Membranen und dem Zustand des Belebtschlammes unterschieden werden. Der aktuelle Membranzustand sollte über zyklische Reinwasserpermeabilitätsbestimmungen bewertet werden. Dies sollte bereits bei der Konstruktion der Anlage berücksichtigt werden, so dass diese Bestimmung ohne wesentliche Beeinträchtigung des Betriebsregimes durchgeführt werden kann. Mit diesem Wert ist eine Beurteilung des Membranzustandes unabhängig vom zu filtrierenden Medium möglich.

Der Zustand des Belebtschlammes sollte regelmäßig überwacht werden. Neben den Standardparametern sollte vor allem die Filtrierbarkeit des Belebtschlammes bestimmt werden, da die ausschließliche Nutzung der klassischen Parameter Absetzbarkeit und Entwässerbarkeit für eine Membranbelebungsanlage keine ausreichende Bewertungsgrundlage darstellt. Mittels der drei Parameter

- Permeabilität der Membranen während der Filtration von Belebtschlamm (in der Regel online gemessen),
- Reinwasserpermeabilität der Membranen unabhängig vom zu filtrierenden Mediums und
- Filtrierbarkeit des Belebtschlammes

kann der Betrieb einer Membranbelebungsanlage sicher überwacht und gesteuert werden. Bei Änderungen des Anlagenzustandes, feststellbar über die online-Druckmessung, können durch die beiden zusätzlichen Parameter zwischen Membran- und Belebtschlammeigenschaften als Ursache unterschieden werden. Dementsprechend kann im Nachgang mit geeigneten Maßnahmen wirksam reagiert werden.

Als besonders kritische Betriebsphasen wurden Perioden tieferer Abwassertemperaturen erkannt. Während diesen Phasen sollte der Überwachungsaufwand intensiviert und die Reinigungsstrategie ggf. angepasst werden.

Die Membranreinigung stellt ein wichtiges Werkzeug zur Foulingkontrolle dar. Die Untersuchung der Membranreinigung erfolgt fast ausschließlich anwendungsorientiert. Die Wirksamkeit von Wasserstoffperoxid konnte im Rahmen des Projektes für den großtechnischen Fall des Membranbelebungsverfahrens nicht nachgewiesen werden. Der Einsatz von Natriumhypochlorit war sehr viel versprechend und muss nach derzeitigem Kenntnisstand der Anwendung von Wasserstoffperoxid vorgezogen werden. Mit der Verwendung chlorhaltiger Reinigungschemikalien ist aber die Bildung von Chlororganika verbunden, so dass auf dem Gebiet der Membranreinigung weiterer Forschungsbedarf besteht. Wichtigste Voraussetzung wäre ein wissenschaftlicher Ansatz bei der Erforschung von Wirkmechanismen und der Ableitung von Betriebsgrundsätzen. Einen interessanten Ansatz stellt die Kombination verschiedener Reinigungschemikalien zur Erzielung synergistischer Effekte dar.

Aus den Ergebnissen des Projektes kann geschlussfolgert werden, dass häufige Reinigungen zur Wahrung einer hohen und stabilen Permeabilität unabdingbar sind. Bei der Konstruktion/Auslegung sollte auf zu lange Reinigungsleitungen verzichtet werden um eine gleichmäßige Verteilung der Chemikalien zu gewährleisten.

Die Fällmitteldosierung zur chemisch-physikalischen Phosphorelimination wurde als Einflussgröße auf das Membranfouling erkannt. Aus den Ergebnissen dieses Forschungsprojektes muss geschlussfolgert werden, dass auf die Fällmitteldosierung weitestgehend verzichtet werden sollte, um ein diesbezügliches Membranfouling zu kontrollieren. Im praktischen Betrieb ist dies nicht möglich. Daher sind alternative Methoden, vor allem die biologische Phosphorelimination zu empfehlen. Dieser Punkt wurde bereits wissenschaftlich untersucht, allerdings stellt die großtechnische Umsetzung bisher noch eine Ausnahme dar. Ist eine chemisch-physikalische Phosphor-Elimination unumgänglich sollte die minimale Fällmittelkonzentration zyklisch bestimmt und überwacht werden. Außerdem ist eine möglichst hohe Verweilzeit des Abwassers vom Bereich der Zudosierung bis zum Erstkontakt mit der Membran anzustreben.

Bei der Installation der Membranstufe im Nitrifikationsbecken ist auf eine ausreichende Durchmischung des Beckens zu achten. Vor allem bei Stillstandsphasen der Modulbelüftung infolge der Energieoptimierung (z.B. „Air-Cycling“) kann es zur sedimentativen Entmischung des Belebtschlammes kommen. Ggf. muss dem durch zusätzliche Maßnahmen vorgebeugt werden, da dies mit Beeinträchtigungen des Filtrationsverhaltens und der biologischen Prozesse verbunden ist.

Weiteres Optimierungspotential besteht in der Prozesssteuerung. Durch die Schaffung zusätzlicher Freiheitsgrade können damit sowohl der Anlagenbetrieb als auch die Betriebskosten optimiert werden. Als wichtigste Parameter werden hier Filtrationszyklen, Filtrationsflüsse und Belüftungsintensitäten genannt, die bedarfsgerecht anpassbar sein sollten. Für einen stabilen Anlagenbetrieb ist auf die geeignete Ausrüstung mit Mess- und Regeltechnik zu achten. Dies gilt insbesondere für Messsonden, die als Eingangsgrößen für die Steuerung der Anlage genutzt werden. Weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht vor allem im Bereich der modellgestützten Prozessführung, um zusätzliche Optimierungs- und Einsparpotentiale zu erschließen.

Abkürzungen

AEO: Alkylether-Ethoxylate

AT: Adenin und Thymin

AO: Acridin-Orange

BSA: Bovines Serum Albumin

BSB₅: Biologischer Sauerstoffbedarf

CER: cation exchange resin

CIP: Cleaning in place

CFD: Computational Fluid Dynamics

CLSM: confocal laser-scanning microscopy

CRS: Schergeschwindigkeit

CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf

CSS: Schubspannungsvorgabe

CST: capillary suction time

DAPI: 4',6-Diamidino-2-phenylindole

dsDNA: doppelsträngige DNA (Desoxyribonucleinsäure)

EDX: energiedispersive Röntgenstrahlspektroskopie (energy dispersive x-ray spectroscopy)

ESEM: environmental scanning electron microscopy

EPS: extrazelluläre polymere Substanzen

FAME: fatty acid methyl ester (Fettsäuremethylester)

FDA: Fluorezeindiacetat

FIA: Fließinjektionsanalyse

FI: Filtrationsindex

FITC: fluorescein-5-isothiocyanate

FT-IR: Fouriertransformierte Infrarot-Spektroskopie

GC-MS: Gaschromatographie-Massenspektroskopie

GPC: Größenausschluss-Chromatographie (gel permeation chromatography)

HS: Huminsäure

ISV: Schlammvolumenindex

LAS: lineare Alkylbenzolsulfate

MBR: Membranbioreaktor

MWCO: Molecular Weight Cut Off

PCA: Principal Component Analysis

PEG: Polyethylenglykol

PES: Polyethersulfon

PI: Propidiumiodid

PS: Polysaccharide

REM: Rasterelektronenmikroskopie

RWP: Reinwasserpermeabilität

SDS: sodium dodecyl sulfate

TOC: Total Organic Carbon

TM: Trockenmasse

TR: Trockenrückstand

TS: Trockensubstanzgehalt

TSQ: Triple-Quadropol-Massenspektrometer

Anhang: Beschreibung der im Projekt angewandten Methoden

Neben Abwasserinhaltsstoffen, die bereits im Rohabwasser enthalten sind, können vor allem während des Abwasserreinigungsprozesses entstehende Substanzen zu einem Membranfouling führen. Ein Ziel des Projektes ist es zum einen diese Substanzen genauer zu beschreiben und zum anderen den möglichen Einfluss auf die Leistungsminderung zu quantifizieren und durch geeignete Maßnahmen zu vermindern. Im ersten Projektteil ging es vor allem darum Nachweismethoden zu etablieren, die für eine umfassende Charakterisierung von Belebtschlämmen und von Ablagerungen auf und in den Membranen hilfreich sind. Im Folgenden werden die angewandten Methoden kurz vorgestellt.

Extraktion extrazellulärer polymerer Substanzen (EPS)

Um die EPS von den Zellen abzutrennen, führen wir eine Kationenaustausch-Extraktion durch. Dabei binden Kationen wie Ca^{2+} an das Kationenaustauschermaterial (CER) Dowex und Na^+ -Ionen vom Dowex gelangen in die Lösung. Die Entfernung bivalenter Kationen in Kombination mit mechanischem Stress (durch das Rühren) soll zur effektiven Extraktion von Biopolymeren führen. Die dabei gewählten Extraktionsbedingungen (Rühren mit ca. 75g CER pro g TM bei 4°C, 900 rpm für 2h) sollen laut veröffentlichten Untersuchungen so mild sein, dass keine Zellen lysiert werden (Froelund et al., 1996). Das Ergebnis kann mikroskopisch überprüft werden, um so sicherzustellen, dass keine Lyse der Zellen stattgefunden hat.

→ Durchführung für Belebtschlamm:

1L Schlamm - Zentrifugation 15 min 30075 x g bei 4°C, Überstand abdekantieren, Pellet mit 200 mL Extraktionspuffer resuspendieren, Zentrifugation wiederholen.



Überstand (vereinigt aus beiden Zentrifugationen) Pellet



Extraktion mit CER wie oben beschrieben (2h), Zentrifugation und Aufbewahrung des Überstands als EPS-Extrakt.

→ Durchführung für Membran-Foulingschicht:

Die Schicht wird mit einem Spatel von der feuchten Membran abgekratzt und direkt in eine kleine Menge Puffer eingewogen. Es folgt die Homogenisierung durch Rühren bei ~ 300-400 rpm für 20-30 min im Eisbad.



Extraktion mit CER (2h), Zentrifugation, Überstand = Extrakt.

→ Durchführung für Membran ohne Deckschicht:

Lose Deckschicht wird durch Abspülen der Membran mit Aquadest entfernt. Membranen werden in ca. 2-4 cm lange Stücke geschnitten und in Puffer mit Dowex für 2h im Eisbad gerührt. Das Verhältnis von Dowex zu Membranoberfläche war ca. 15 g zu 60 – 80 cm². Nach der Extraktion werden die Membranen entfernt und ggf. für Reinigungsversuche im nächsten Schritt verwendet. Der Puffer enthält nun die ehemals an der Membran gebundenen EPS und muss meist durch Gefriertrocknung aufkonzentriert werden, da sonst die Konzentrationen unterhalb der NG der photometrischen Tests liegen.

→ Reinigung von Membranen im Schüttelversuch:

Es wurde im Labor die externe Intensivreinigung simuliert, indem Membranen in Stücke zerschnitten wurden und über Nacht in einer definierten Menge Reinigungslösung im Röhrchen geschüttelt wurden. Es wurden ca. 10 – 15 mL Reinigungslösung für eine Membranlänge von 140 cm (entspricht einer Oberfläche von 75 cm²) eingesetzt.

Bestimmung von Uronsäuren

Die Detektion von Uronsäuren findet in konzentrierter Schwefelsäure durch Zugabe von m-Hydroxybiphenyl statt (Filisetti-Cozzi and Carpita, 1991). Die Extinktion des gebildeten Produkts wird bei 525 nm gemessen. Die Kalibrierung erfolgt mit D-Glucuronsäure (0-50 mg/L). Die Nachweisgrenze lag bei 6,9 mg/L. Proben wurden dreifach bestimmt.

Bestimmung von Kohlenhydraten

Mit der Phenol-Schwefelsäure-Methode wird die Konzentration an Kohlenhydraten in 0,5 mL der jeweiligen Probe bestimmt (Dubois et al., 1956). Durch Zugabe von Schwefelsäure und Phenol entsteht eine bei 490 nm messbare Färbung. Die Nachweisgrenze lag bei 1.3 mg/L. Alle Proben wurden dreifach bestimmt.

Bestimmung von Protein- und Huminsäurekonzentration

Da die hier zu vermessenden Proben offensichtlich einen hohen Huminstoffanteil besitzen, wird eine korrigierte Lowry-Methode (Froelund et al., 1995) angewandt. Hierbei wird berücksichtigt, dass die ohne Kupfersulfat auftretende Färbung durch Huminsäuren bedingt ist, während die Farbentwicklung durch Proteine ohne Kupfersulfat nur 20% im Vergleich zur Absorption nach Zugabe von Kupfersulfat erreicht. Unsere bisherigen Messungen bestätigen diesen Zusammenhang. Die Korrektur der Ergebnisse nach folgenden Gleichungen führt zu geringeren Proteinkonzentrationen als die ursprüngliche Lowry-Methode (Lowry et al. 1951), da der Huminstoffanteil abgezogen wird:

$$A_{\text{Protein}} = 1.25 \cdot (A_{\text{Protein, gemessen}} - A_{\text{Humin, gemessen}})$$

$$A_{\text{Humin}} = A_{\text{Humin, gemessen}} - 0.2 \cdot A_{\text{Protein}}$$

Die Kalibrierung erfolgt mit BSA + 1% SDS (0-80 mg/L) bzw. Humussäure (0-300 mg/L). Die Absorption wird bei 750 nm gemessen. Die Nachweisgrenze lag für Protein bei 0,1 mg/L, für Huminsäure bei 1,2 mg/L. Alle Proben wurden doppelt bestimmt.

DNA-Bestimmung

DNA wird durch Färbung mit dem Fluoreszenzfarbstoff DAPI bestimmt (Brunk et.al., 1979). DAPI bindet AT-selektiv an dsDNA. Die Anregung erfolgt bei 360 nm, die Emission wird bei 465 nm gemessen. Zur Kalibrierung wird Heringhoden-DNA verwendet (0-60 µg/mL).

Bestimmung von Fettsäuren

Durch dieses Protokoll nach MIDI (MIDI, Inc. 2001, modifiziert) sollen freie Fettsäuren aus Lipiden gewonnen werden (Verseifung), um anschließend über Säurekatalyse zu Methylestern zu reagieren. Die Fettsäuremethylester werden über GC-MS im Vergleich mit Standards qualitativ und quantitativ erfasst.

Verseifung: Die gefriergetrocknete Probe oder 1 mL Probe (wasserfrei) wird mit 1 mL Reagenz 1 (15% w/v NaOH in MeOH:H₂O 1:1) versetzt. Anschließend das Röhrchen verschließen, kurz vortexen und ca. 5 min im kochenden Wasserbad erhitzen. Danach 5-10 Sekunden vortexen und zurück ins Wasserbad zur Vervollständigung der 30 min Erhitzung. Anschließend Zugabe des internen Standards 11-Bromoundecansäure.

Methylierung: Das abgekühlte Röhrchen öffnen und 2 mL Reagenz 2 (14% w/v BF₃ in MeOH) zugeben, Röhrchen wieder verschließen und kurz vortexen. Für 10 +/- 1 min bei 80 °C erhitzen.

Inaktivierung des BF₃: Zugeben von 2 mL destilliertes Wasser und kurz mischen.

Extraktion: Zugeben von 1,25 mL Reagenz 3 (Hexan/met-tert-but-Ether 1:1) zu den abgekühlten Röhrchen und 10 min sanft schütteln. Dann die untere, wässrige Phase mit Pasteurpipette abnehmen und werfen.

Waschen: 3 mL der Reagenz 4 (1,2% w/v NaOH) zur organischen Phase geben und 5 min schütteln. Die obere, organische Phase abnehmen und das Gesamtvolumen bestimmen. Für die Messung im GC werden ca. 2/3 der oberen organischen Phase verwendet.

Bestimmung der Metalle (Ca²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Al³⁺)

Mit Hilfe der ICP-MS (inductively-coupled-plasma mass-spectrometry), der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, können Elemente in relativ kurzer Zeit bestimmt werden. Die ICP-MS beruht auf der Ionisierung des zu analysierenden Materials in einem Plasma bei etwa 5000 °C. Ionen aus dem Plasma werden dann im Massenspektrometer nach ihren unterschiedlichen Massen getrennt. Die Proben wurden mit 65 % HNO₃ (suprapur) angesäuert und 100 µL eines 1 µg/mL Rhodium-Standards wurden jeweils als interner

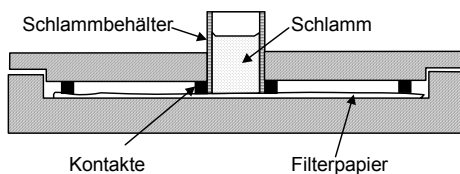
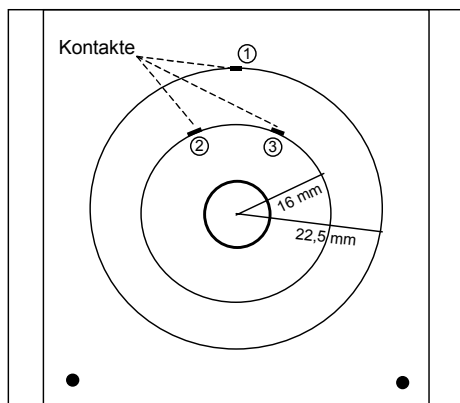
Standard hinzugegeben. Eine Referenzlösung mit 30 Elementen (Merck 110580) wurde zur Kalibrierung verwendet. Das verwendete Gerät war ein Perkin Elmer, ELAN 6100 DRC2.

Neben diesen Methoden zur Bestimmung der Beschaffenheit des Belebtschlammes bzw. der Foulingschichten werden außerdem Standard-Parameter zur Beurteilung von Belebtschlammigenschaften angewandt. Diese werden im Anschluss näher erläutert.

Capillary Suction Time-Bestimmung

Die Messung der kapillaren Fließzeit ist ein Verfahren, mit dem die Entwässerbarkeit von Klärschlämmen beurteilt werden kann. Das Prinzip dieser Messmethode besteht darin, dass der Filtrationswiderstand nicht durch Über- oder Unterdruck, sondern durch die kapillare Saugkraft eines standardisierten Filterkartons bewirkt wird (ATV 1992). Der Testapparat besteht aus einem Messkopf, dem angeschlossenen Gerät zur Registrierung und Anzeige der Fließzeiten und einer Grundplatte zum Auflegen der Filterkartons. Der Messkopf besteht aus zwei Plexiglasblöcken, zwischen denen das Filterpapier eingelegt wird. In der Mitte des oberen Blockes befindet sich ein Loch, durch das ein Rohrstück auf das Filterpapier gestellt wird. Auf der Unterseite des oberen Plexiglasblockes sind 5 Füßchen aus Edelstahl eingearbeitet, wovon die unteren beiden nur als Abstandhalter, die mittleren als Einschaltkontakte und das obere als Ausschaltkontakt dienen. Die Kontaktaufnehmer sind durch ein Kabel mit der Anzeigeeinheit verbunden (Abbildung 1).

a) Messkopf des CST-Gerätes



(ATV 1992)

b) CST-Gerät mit Datenerfassung



(HWT Wassertechnik 2004)

Abbildung 1: CST-Messung

Zur Messung wird die Schlammprobe zügig in den zylindrischen Behälter gefüllt. Durch die kapillare Saugkraft des Papiers wird das Wasser aus dem Schlamm in das Papier gesogen, wo es eine immer größer werdende Fläche benetzt. Wenn das Filtrat im Papier die Kontakte,

die 16 mm vom Zentrum entfernt liegen, erreicht hat, schaltet sich das Zählwerk wieder aus. Die Fließzeit wird als kapillare Fließzeit (CST) bezeichnet und ist umso kürzer, je besser ein Schlamm entwässerbar ist. (ATV, 1992). Nach DIN EN 14701-1 (2003, Entwurf) kann der Temperatureinfluss vernachlässigt werden, wenn die Raumtemperatur zwischen 12°C und 30°C liegt.

Üblicherweise bewegen sich die CST-Werte kommunaler Abwasserschlämme zwischen 50 und 500 s. Eine Beurteilung der Messwerte ist nicht mehr möglich, wenn sie kleiner als 10 s sind (ATV, 1992). Die Stufen der Entwässerbarkeit sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Stufen der Entwässerbarkeit für den CST-Wert

(für TR von rund 2 – 6%)	CST [s]
gut entwässerbar	≤ 80
mittelmäßig entwässerbar	80 – 400
schlecht entwässerbar	> 400

Es sollte ein Trockenrückstands(TR)-Gehalt von mindestens 1% vorliegen, wobei TR-Gehalte von 10% die Obergrenze des Verfahrens darstellen. Vesilind (1988) hat den Einfluss des Feststoffgehaltes auf den CST-Wert untersucht. Danach erhöht sich der CST-Wert für Trockensubstanzgehalte von 2,5 auf 10 g/L um etwa das Doppelte (ATV, 1992). Da das Messergebnis vom Feststoffgehalt der Schlammprobe beeinflusst wird, wird die kapillare Fließzeit auf den TR in Prozent bezogen und als spezifischer CST/TR in [s/%] angegeben (Dichtl et al. 2001). Bahrs (in ATV, 1992) gibt als Richtwerte für die Geschwindigkeit der Wasserabgabe (CST/TR) folgende Werte (Tabelle 2) an (Dichtl et al. 2001):

Tabelle 2: Stufen der Entwässerbarkeit für den spezifischen CST-Wert in [s/%]

	CST/TR [s/%]
gut entwässerbar	≤ 30
mittelmäßig entwässerbar	$\approx 30 - 150$
schlecht entwässerbar	> 150

Viskosität

Zur Charakterisierung der Fließeigenschaften von belebten Schlämmen ist die Betrachtung der Viskosität unerlässlich. Bei belebtem Schlamm wird das rheologische Verhalten vor allem durch viskose und plastische Eigenschaften bestimmt (Günder, 1999). Er lässt sich den nicht-newtonschen Flüssigkeiten zuordnen und zeigt ein zeitabhängiges Fließverhalten. Bei zeitabhängigem Fließverhalten hängt die dynamische Viskosität η sowohl von der Größe des Geschwindigkeitsgefälles als auch von der Dauer der Beanspruchung ab (Ebert 1980; Proff

et al. 1997). Belebter Schlamm wird in der Regel zu den strukturviskosen (auch pseudoplastischen) Flüssigkeiten gezählt. Strukturviskos bedeutet, dass mit zunehmender Scherrate D die Schubspannung τ nur unterproportional zunimmt, während sich die Viskosität mit zunehmender Scherrate verringert (Günder, 1999). Um Rückschlüsse auf die Sauerstoffzufuhr und den α -Wert ziehen zu können, wird die Viskosität η_{40} bei einer Scherrate von 40 s^{-1} betrachtet (Günder, 1999).

Die Viskositätsmessungen werden mit einem Rotationsviskosimeter nach dem Searle-Prinzip durchgeführt (RC 20, Firma rheotec). Rotationsversuche können mit diesem Gerät durch die Vorgabe der Schergeschwindigkeit (CSR) oder alternativ durch Schubspannungsvorgabe (CSS) vorgenommen werden. Bei einem Gerät, welches nach dem Searle-Prinzip arbeitet, dreht sich der Innenzylinder, der Außenzylinder bleibt unbewegt.

Bei dem hier verwendeten Messgerät wird die Probe in einen Doppelspalt (zwei Mal 0,5 mm Spaltbreite) zwischen zwei coaxialen Zylindern gefüllt. Der Doppelspalt entsteht durch einen über den inneren Zylinder gestülpten Hohlzylinder. Durch Rotation des Hohlzylinders wird die Probe in dem Doppelspalt auf Scherung beansprucht und es entsteht eine Couette-Strömung (Ebert, 1980). Dem Aufheizen durch reibungsbedingte Energiedissipation wird bei dem vorliegenden Messgerät mit einer Wasserkühlung im Außenzylinder entgegengewirkt. Da die Viskosität bekanntlich eine temperaturabhängige Größe ist, werden so durch Temperaturschwankungen verursachte Messfehler minimiert. Die Messungen an belebtem Schlamm werden bei 15°C vorgenommen.

Günder (1999) hat für belebten Schlamm, der in Versuchsanlagen mit Membranfiltration eingesetzt wurde, Untersuchungen bezüglich der Viskosität vorgenommen. Dabei ergab sich für einen Trockensubstanzgehalt (TS) von 10 g/L eine Zähigkeit von $0,004 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, für 15 g/L stieg der Wert auf $0,009 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ an.

Schlammindex ISV (DIN 38414)

Der ISV [mL/g] charakterisiert die Absetzbarkeit von belebtem Schlamm in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt. Dazu werden 1.000 mL einer gut durchmischten Belebtschlamm-suspension in einen Standzylinder gefüllt. Die Messung des Schlammvolumens über einen Zeitraum von 30 Minuten ergibt eine charakteristische Kurve. VSV [mL/L] gibt dabei das Vergleichsschlammvolumen an, das sich nach 30 Minuten in dem Zylinder eingestellt hat.

$$ISV = \frac{VSV}{TS} [\text{mL/g}]$$

Unter Normalbedingungen liegen die Schlammindex - Werte bei kommunalen Abwässern zwischen 80 und 120 mL/g .

Die Träger des biologischen Umsatzes und das Abwasserreinigungsprozesses sind die Mikroorganismen. Zur Beurteilung des Zustandes des biologischen Systems einer Kläranlage werden außerdem Untersuchungen der mikrobiologischen Zusammensetzung des Belebtschlammes durchgeführt. Im Anschluss werden die untersuchten Parameter kurz vorgestellt.

Mikroskopisches Bild

Das Mikroskopische Bild ergänzt seit Jahren auf einer Vielzahl konventioneller Abwasserreinigungsanlagen die sonstigen Analysen physikalischer und chemischer Parameter im Rahmen der Eigenüberwachung und ist hierbei die einzige Methode, die einen direkten Einblick in die Biozönose der Belebtschlammorganismen erlaubt, mit deren Hilfe die Abwasserreinigung erfolgt. Grundlage der Untersuchungen ist die Methodenbeschreibung in „Das mikroskopische Bild in der Abwasserreinigung“, Informationsberichte des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft, München, 1/99 (Hrsg.).

Die Probenahmen richten sich nach der Art des Abwasserreinigungsverfahrens. Proben aus aeroben Anlagenteilen werden mit genügend Luftraum in der Probenflasche aus dem Sammelbehälter abgefüllt (100 mL in 250 mL-Flasche). Für die Untersuchung von Belebtschlamm (BS) aus anaeroben oder anoxischen Anlagenteilen werden 100 mL-Flaschen vollständig mit Schlamm gefüllt. Da sich bei längerer Lagerung sowohl einige Schlammeigenschaften und der Zustand und das Aussehen der Mikroorganismen verändern, werden die Proben falls möglich noch am gleichen Tag mikroskopisch untersucht bzw. maximal 24 Stunden bis zur Untersuchung im Kühlschrank bei 4°C aufbewahrt. Aus diesen Probenflaschen wird auch das Material für die Färbeverfahren entnommen.

Ein Tropfen des zu untersuchenden, aufgeschüttelten Materials wird mit einer Impföse (ca. 10 µm Volumen) auf einen Objektträger gebracht, mit einem Deckglas luftblasenfrei abgedeckt, überstehende Flüssigkeit abgesaugt und anschließend mikroskopiert. Die gesamte Untersuchung wird in Dreifachbestimmung durchgeführt.

Die Gestalt, Größe und Struktur der Schlammflocken, charakteristische Bakterienkolonien, größere Protozoen sowie die Beurteilung der Gesamtfädigkeit wird bei 100 facher Vergrößerung beurteilt, für die Bestimmung der Zusammensetzung, inneren Struktur und Festigkeit der Flocken, des Vorkommens freier Bakterien, Spirillen, Spirochäten, Flagellaten und kleinerer Protozoen sowie zur Unterscheidung fadenförmiger Bakterien anhand ihrer Wuchsform wird eine 400 fache Vergrößerung gewählt. In Ausnahmefällen wird auch die 1000 fache Vergrößerung zur Identifizierung von Organismen herangezogen. Auf diese Weise und mit Hilfe eines Kreuztisches wird das gesamte Präparat mikroskopiert (Deckglasgröße 18 x 18 mm).

Zur Dokumentation der Ergebnisse wird eine Software des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft verwendet (Version 1/99). Die Auswertung, die für konventionelle Abwasserreinigungsanlagen ebenfalls mit dieser Software vorgenommen werden kann, wird für die hier vorliegende Fragestellung noch zurückgestellt, da für Membranbioreaktoren noch keine Erfahrungen vorliegen, die eine derartige Auswertung erlauben würden. Wenn im Rahmen des Projekts eine ausreichende Datengrundlage geschaffen wurde, soll durch den Vergleich mit physikalisch-chemischen Parametern (allgemeine Betriebsparameter) eine analoge Auswertung und Interpretation erfolgen.

Durch Färbungen können Mikroorganismen und deren Zellbestandteile grundsätzlich kontrastreicher dargestellt werden. Zur Bestimmung von fadenförmigen Bakterien sind zwei aufwendige Färbeverfahren (Gramfärbung, Neisserfärbung) notwendig, deren Ergebnisse die

Identifizierung der Fadenbakterien ermöglicht. Die Gramfärbung färbt je nach Aufbau der Zellwand grampositiver und gramnegativer Bakterien diese rot (Gram-negative Organismen) bzw. dunkelblau (Gram-positive Organismen), während die Neisserfärbung u. a. spezifische Zelleinschlüsse kontrastiert.

Zur Herstellung der Trockenpräparate wird ein dicker Tropfen der Belebtschlamm-Probe auf jedem Objektträger dünn ausgestrichen und an der Luft getrocknet. Anschließend wird das Präparat zur Fixierung einige Male leicht durch den oberen Teil der Bunsenbrennerflamme gezogen und das Objektträgerglas wieder abgekühlt.

Gramfärbung: Der Ausstrich wird für ca. 2 Min. vollständig mit Kristallviolettlösung bedeckt, der Überstand dann abgegossen. Farbreste werden mit Lugolscher Lösung abgespült, dann die Probe ca. 2 Min. mit Lugolscher Lösung bedeckt und schließlich kurz mit Leitungswasser, dann mit 98%iger Ethanol-Lösung gespült, bis keine Farbschlieren mehr zu sehen sind. Im nächsten Schritt wird der Ausstrich für ca. 30 Sekunden mit Safranin-Lösung bedeckt, anschließend mit Leitungswasser kurz gespült, das Präparat getrocknet und ohne Deckglas bei 1000 facher Vergrößerung (Ölimmersion) im Hellfeld mikroskopiert. Gram-negative Bakterien sind rot gefärbt, gram-positive Bakterien dunkelblau.

Neisserfärbung: Die Färbelösung wird aus 2 Teilen „Neisser Lösung Ia“ und einem Teil „Neisser Lösung Ib“ frisch angesetzt und der Ausstrich ca. 30 Sekunden mit dem Gemisch bedeckt. Nach Abgießen der Lösung wird der Ausstrich ca. 1 Min. mit „Neisser Lösung II“ bedeckt, anschließend getrocknet und ebenfalls im Hellfeld bei 1000facher Vergrößerung (Ölimmersion) mikroskopiert. Neisser-positive Bakterien enthalten dunkle Granula oder sind vollständig graublau gefärbt. Neisser-negative Bakterienzellen sind gelblich bis hellbraun gefärbt.

Beide Färbungen dienen unter Einbeziehung morphologischer Kriterien zur Unterscheidung verschiedener fadenförmiger Bakterien aus BS. Zur Identifizierung wird der Bestimmungsschlüssel nach Eikelboom (Eikelboom & van Buijsen, 1992) und Jenkins (Jenkins et al., 1993) herangezogen. Klassischerweise wird über den Vergleich mit Referenzbildern die Einordnung in 5 Fädigkeitskategorien vorgenommen. Diese Auswertung fließt in die Protokolle, die sich aus der Software generieren, mit ein.

Darüber hinaus werden anhand von 20 Bilddateien vom Belebtschlamm, die mit einer auf dem Mikroskop montierten Videokamera aufgenommen wurden, softwaregestützt aufgrund von definierten Farbspektren sowohl der Anteil der Belebtschlammflocken als auch der Anteil der gefärbten Bakterien am Gesamtbildausschnitt berechnet, so dass sich aus den auf diese Weise generierten Werten statistisch abgesichert ein Prozentanteil der gefärbten Bereiche an der Belebtschlammflocke errechnen lässt.

Gebräuchliche Methoden der Zellzahlbestimmung geben bei ökologischen Untersuchungen keine Auskunft darüber, ob die erfassten Mikroorganismen physiologisch aktiv sind. Zweifellos liegt die Zahl der stoffwechselaktiven Mikroorganismen in Boden Wasser oder anderen Kompartimenten erheblich höher als die Zahl der mit Standardmethoden der Lebendzellzahlbestimmung gefundenen Organismen. Dem gegenüber befindet sich oft eine Vielzahl der bei der Zellzahlbestimmung gezählten Zellen in einem Ruhezustand und sind stoffwech-

selphysiologische inaktiv. Daher sind eine Reihe von Färbemethoden entwickelt worden, die es ermöglichen, lebende, stoffwechselaktive Mikroorganismen direkt mikroskopisch zu erfassen und sie von toten bzw. inaktiven Zellen zu unterscheiden (Vitalfärbungen). Da fluoreszierende Zellen erheblich besser zu erkennen und zu zählen sind als nichtfluoreszierende, verwendet man auch für Vitalfärbungen bevorzugt Fluoreszenzfarbstoffe. Zu den bekanntesten Fluoreszenzfarbstoffen zählen AO, FDA, PI, DAPI, CTC, FITC und eine Reihe weiterer, teilweise hochempfindlicher Farbstoffe. Im Projekt wurden bislang zur Methodenentwicklung die Farbstoffe AO, FDA und PI verwendet. Die Testpalette der Farbstoffe soll jedoch noch ausgeweitet werden. Alle Vitalfarbstoffe sind mehr oder weniger selektiv und können je nach Färbebedingungen, Probenherkunft, -beschaffenheit und -vorbehandlung unterschiedlich ausfallen und haben Einfluss auf die Ergebnisse. Hinzu kommt, dass die Fluoreszenzintensität je nach Farbstoff mehr oder minder stark abnimmt.

Acridin-Orange (AO): Acridin-Orange (AO) bindet in unterschiedlicher Weise an die beiden Nucleinsäuretypen der Zelle. AO zeigt in Bindung an (einsträngige) RNA aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den an die Nucleinsäure gebundenen Farbstoffmolekülen eine orange Fluoreszenz, in Bindung an doppelsträngige DNA dagegen eine grüne Fluoreszenz. Da ein hohes RNA/DNA-Verhältnis Vermehrung und einen aktiven Stoffwechsel anzeigt, ein niedriges RNA/DNA-Verhältnis hingegen Inaktivität, sollten aktive Zellen orange und inaktive Zellen grün fluoreszieren.

Fluoreszeindiacetat (FDA): Fluoreszeindiacetat ist ein Derivat des Fluoreszeins und wird zum Nachweis lebender, stoffwechselaktiver Mikroorganismen eingesetzt. Das FDA diffundiert passiv durch die Cytoplasmamembranen in die Zellen und wird dort durch Enzyme zum fluoreszierenden Farbstoff hydrolysiert. Der umgewandelte Farbstoff wird in intakten Zellen zurückgehalten, so dass diese Zellen unter Fluoreszenzlicht gelbgrün fluoreszieren. Inaktive Zellen (ohne Enzymaktivität) zeigen daher keine Fluoreszenz. Allerdings werden die fluoreszierenden Farbstoffe nicht von allen Bakterien aufgenommen.

Propidiumiodid (PI): Bei einer Vielzahl von Fluoreszenzfarbstoffen ist die Anfärbung der Zellen anhängig vom Zustand der Cytoplasmamembran. Propidiumiodid kann nur in Zellen mit geschädigter Plasmamembran eindringen und reagiert dort mit den Nucleinsäuren unter Ausbildung einer roten Fluoreszenz. Intakte Zellen fluoreszieren daher nicht.

Bewertung der Färbungen: Anhand von 20 Bilddateien vom Belebtschlamm, die mit einer auf dem Mikroskop montierten Videokamera aufgenommen wurden, softwaregestützt aufgrund von definierten Farbspektren sowohl der Anteil der Belebtschlammflocke als auch der Anteil der gefärbten Bakterien am Gesamtbildausschnitt berechnet, so dass sich aus den auf diese Weise generierten Werten statistisch abgesichert ein Prozentanteil der gefärbten Bereiche an der Belebtschlammflocke errechnen lässt.

Nachweis funktioneller Mikroorganismen-Gemeinschaften (Ammonium- und Nitritoxidierer, *Microthrix*): Im Unterschied zu konventionellen Methoden macht sich die Gensondenanalytik die Tatsache zunutze, dass Bakterien unverwechselbare Zellmarker (DNA) besitzen, die typisch für einzelne Bakterienarten, für einzelne taxonomische, aber auch funktionelle Grup-

pen bzw. für die Gesamtheit aller Bakterien sind. Diese über Jahrmilliarden entstandenen Veränderungen spiegeln daher die Verwandtschaft einzelner Bakterien wider.

Diese Technik wird verwendet beim Einsatz von Tests, die von der Firma Vermicon entwickelt wurden. Hiermit ist es möglich, nitrifizierende Bakterien direkt in der Abwasser- bzw. Belebtschlammprobe nachzuweisen. Nach Durchführung der Analyse leuchten Ammoniumoxidierer rot, Nitritoxidierer grün, so dass die Nitrifikantenzusammensetzung des Belebtschlammes direkt, visuell epifluoreszenzmikroskopisch und quantitativ beurteilt werden kann. Verschiebungen und Veränderungen innerhalb der Populationen lassen sich somit verfolgen und den jeweiligen Betriebszuständen der Anlagen zuordnen.

Die Methode folgt der Anleitung zum beschriebenen Testsystem, die video- und computer-gestützte Auswertung der Bilddateien orientiert sich jedoch an dem für die Fluoreszenzfärbungen beschriebenen System der Berechnung der prozentualen Anteile der Ammonium- bzw. Nitritoxidierer an den Belebtschlammflocken.

In ähnlicher Weise wurden Gensondentests auch zum Nachweis und zur Quantifizierung von *Microthrix parvicella* eingesetzt.

Neben diesen Methoden zur Charakterisierung des Belebtschlammes werden außerdem verschiedene Methoden zur Membran- und Membranfoulingcharakterisierung angewendet. Diese Methoden sollen im Weiteren kurz dargestellt werden.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenstrahl-spektroskopie (EDX) der Membranen

Gefoulte Membranen werden an der Luft für 24h vorgetrocknet. Saubere Membranen werden mit Leitungswasser gründlich gespült, in der Testzellenanlage am IVT mit deionisiertem Wasser filtriert und dann 24 h an der Luft getrocknet. Die Restfeuchte sauberer und gefouelter Membranen wird in einem Exsikkator mit Trockenperlen entzogen. Die Membranen verbleiben bis kurz vor der Präparation für die REM-Aufnahmen im Exsikkator.

Um Membranquerschnitte mit Bruchkanten zu erzeugen, werden Membranstreifen für 2 min in wasserfreies Isopropanol eingelegt und an einer Seite angeschnitten, um eine „Sollbruchstelle“ zu erzeugen. Anschließend wird der Membranstreifen in einem Stickstoffbad gefroren und mit Hilfe von 2 Pinzetten mehrmals verbogen, bis mit bloßem Auge auf der Oberfläche Risse erkennbar sind. Das Stützvlies muss nach Auftauen des Membranstreifens mit einem Skalpell zerschnitten werden. Diese Vorgehensweise ist angelehnt an die in einer Dissertation beschriebene Methode (Gorenflo, 2003).

Die so vorbereiteten Proben werden mit Goldpartikeln beschichtet und im Hochvakuum (ca. $3 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei bis zu 40.000-facher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop (ESEM XL 30 FEG, FEI/Philips, Eindhoven, NL) betrachtet.

Für die EDX-Analyse können die Membranproben direkt ohne Gefrierbruch eingesetzt werden, wenn es nur um eine Aufnahme der Oberfläche geht. Es wird ein interessierender Bereich ausgewählt und für eine bestimmte Zeit ein Spektrum aufgenommen. Das resultierende

Diagramm mit der Auftragung von Zähleinheiten (Counts) gegenüber keV (Kilo-Elektronenvolt) erlaubt eine Zuordnung der Peaks zu entsprechenden Elementen. In der zweiten Projektphase wurden außerdem Membranproben für REM verwendet, die zuvor in 2.5 % Formaldehyd fixiert und anschließend in einer Ethanolreihe getrocknet wurden.

Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM)

Die konfokale Laser-Raster-Mikroskopie (confocal laser scanning microscopy – CLSM) ist eine neuere Art der Fluoreszenzmikroskopie, bei der ein Laser als Lichtquelle genutzt wird. Im Gegensatz zur konventionellen Mikroskopie, in der das Objektfeld als ganzes ausgeleuchtet wird, wird bei der CLSM durch Einbringen einer Illuminationslochblende nur ein scheibenförmiger Objektbereich beleuchtet und das Objektfeld „Punkt für Punkt“ und „Zeile für Zeile“ abgerastert und per Computer weiter verarbeitet. Das Prinzip der Konfokalität besteht darin, dass eine zweite Lochblende in die aufnehmende Optik eingebracht wird. So wird Licht aus höheren und tieferen Objektebenen als der eigentlichen Fokusebene am Eintritt in den Detektor (z.B. Photomultiplier) gehindert. Durch die CLSM entfallenen Schwierigkeiten und Ungenauigkeiten infolge der subjektiven Einschätzung von Farbintensitäten und dem störenden Hintergrundbild.

Wesentlicher Vorteil der CLSM ist die Möglichkeit optische Schnitte (z. B. x-y-Ebenen) mit definiertem Abstand durch ein Präparat zu legen (bei einer Tiefenschärfe von ca. 0,5 µm). Durch die Akquirierung optischer Serienschnitte (z-Stack) wird eine dreidimensionale Rekonstruktion aus einem zweidimensionalen Datensatz ermöglicht (Anhenn 2005).

Es wurden folgende Fluoreszenzfarbstoffe verwendet, um die EPS einer auf Filtern inkubierten Bakterienkultur *P.aeruginosa* (DSM 1117) anzufärben und im CLSM sichtbar zu machen: FITC-Concavalin A und FITC-Wheat Germ Agglutinin (für Polysaccharide), SYPRO® Ruby protein gel stain (für Proteine), 3,3'-Diocetadecyloxycarbocyanine Perchlorat DiO (für Lipide) sowie zwei DNA-Farbstoffe (Acridine Orange für alle Zellen, Propidium Iodid für tote Zellen). An sauberen und gefaulten Membranen der Kläranlagen wurden die genannten Farbstoffe ebenfalls getestet. Teilweise ging eine Fixierung in 3% Formaldehyd den Fluoreszenzfärbungen voraus. Die Protokolle für die Färbungen wurden einer Dissertation entnommen (Strathmann, 2003).

FT-IR Spektroskopie

Infrarot ist ein Teil der elektromagnetischen Strahlung zwischen dem sichtbaren Bereich und den Mikrowellen. Der Infrarot-Bereich wird üblicherweise in nahes Infrarot, mittleres Infrarot und fernes Infrarot unterteilt. Für die analytische Spektroskopie ist das mittlere Infrarot (4000 - 400 cm⁻¹) der nützlichste Bereich. Von den EPS in Lösung (Überstand, Extrakt, Permeat) wurden pro Position auf einer Siliziumplatte 35 µL aufgetragen und im Exsikkator getrocknet. Jede Probe wurde mindestens 3 Mal aufgetragen und vermessen (Gerät: Bruker, IFS 28/B). Zur Klassifizierung der Peaks im Spektrum wurden Angaben aus dem Bruker-Manual, Versi-

on 3 verwendet. Der Störeinfluss von H_2O ist in dem Wellenzahlbereich $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar.

Chromatographische Verfahren

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Zur chromatographischen Trennung eines Stoffgemisches werden Trennsäulen mit porösen Gelen verwendet. Das Trennprinzip ist die Gel-Chromatographie (GFC, SEC). Die Substanzklassen werden primär nach ihrer Molekülgröße getrennt: Je größer das Molekül, desto schneller erfolgt die Elution, da diese weniger tief in das Gel eindringen können. Dieses Trennprinzip wird durch Sekundäreffekte, wie Struktur der Moleküle, hydrophobe und ionogene Wechselwirkungen, überlagert, die für eine noch bessere Charakterisierung der Substanzklassen genutzt werden. Mit Hilfe einer Elutionslösung werden die Substanzen aus dem porösen Gel wieder herausgespült. In Abbildung 2 ist das Prinzip einer GPC dargestellt.

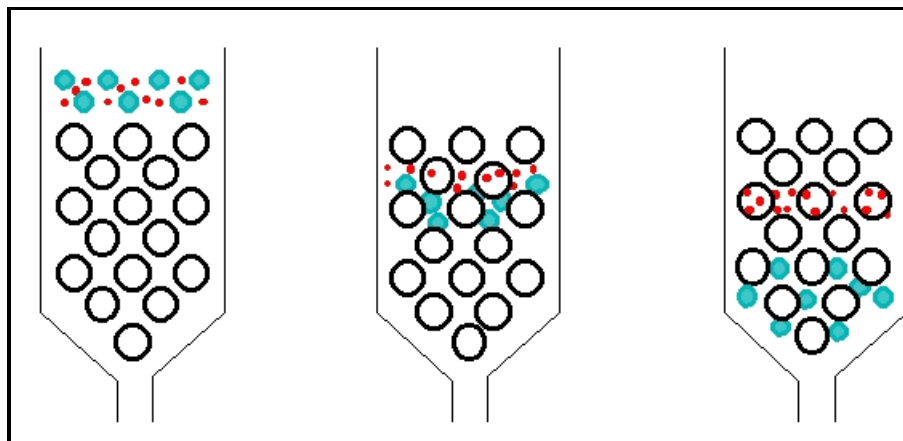


Abbildung 2: Trennprinzip einer GPC (FZK 2004)

Die Detektion erfolgt mit einer Absorption von ultraviolettem Licht bestimmter Wellenlänge (254 nm). Demnach sind mit diesem Verfahren nur UV-aktive Substanzen detektierbar. Die Kalibrierung erfolgt mit geeigneten Standards bekannter Molekülgröße. In Abbildung 3 ist ein typisches Chromatogramm für eine Probe des Belebtschlamm-Überstandes und eine Permeatprobe dargestellt. Die Bezeichnung der x-Achse kann statt Elutionsvolumen [mL] auch Verweilzeit (retention time) [min] lauten, da der Volumenstrom an Elutionslösung 1 mL/min beträgt. Die im Chromatogramm angegebenen Standardpfeile beziehen sich auf Detektion der eingesetzten Dextran-Standards unterschiedlicher Molekülgrößen. Dazu wird ein parallel betriebener Infrarot-Detektor benutzt.

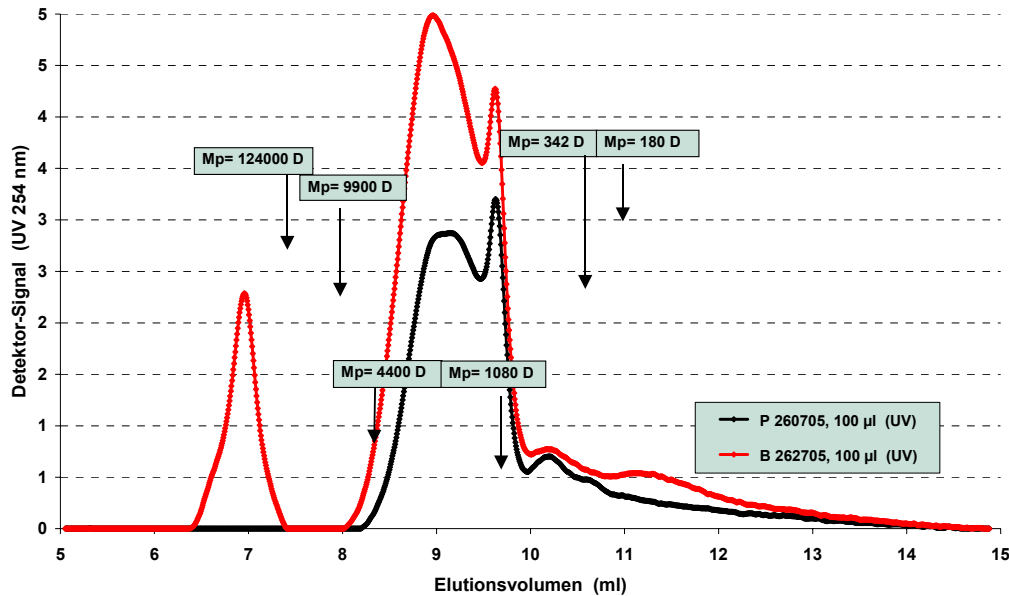


Abbildung 3: Typische Chromatogramme für Belebtschlamm-Überstände und Permeate

Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection (LC-OCD)

LC-OCD steht für Liquid Chromatography-Organic Carbon Detection. Nach der flüssigchromatographischen Trennung werden die einzelnen organischen Substanzklassen mit einer speziellen Verfahrenskette detektiert. Neben einem UV-Detektor enthält das System einen kohlenstoffselektiven Detektor (OCD). Der OCD basiert auf dem Prinzip des Gräntzel Dünnschichtreaktors. Die Oxidation der organischen Verbindungen zu Kohlendioxid erfolgt in Abwesenheit von freiem Sauerstoff durch eine geringfügige radiolytische Zersetzung von Wasser bei einer Wellenlänge von 185 nm. Dieses nur bei diesem Reaktortyp realisierte Oxidationsverfahren ist hinsichtlich der Oxidationsstärke mit den thermischen Oxidationsverfahren vergleichbar, jedoch ohne deren Nachteile (Schwankungen in Druck und Temperatur). Die Detektion des Kohlendioxids erfolgt mittels nichtdispersiver Infrarotdetektion. Die Bestimmungsgrenzen liegen im unteren ppb-Konzentrationsbereich.

Zur chromatographischen Trennung des TOC-Stoffgemisches (TOC: Total Organic Carbon) werden Trennsäulen mit porösen Gelen verwendet. Das Trennprinzip ist auch hier die Gel-Chromatographie (GFC, SEC).

Bei der LC-OCD handelt es sich weder um eine summarische Analyse, noch um eine Einzelstoffanalyse. Die Bezeichnung "Stoffgruppenanalyse" ist wohl am ehesten zutreffend. Dies gilt für natürliche Wässer. Enthalten die Wässer synthetische Komponenten, dann ist ein Einzelstoffnachweis durch eine Vergleichsmessung möglich.

Die Wasserprobe wird direkt injiziert, eine Vorbehandlung der Probe erfolgt nicht. Mit Hilfe des LC-OCD Verfahrens ist es möglich, die qualitative Zusammensetzung des TOC selbst in Reinstwässern relativ detailliert zu beschreiben. Die Substanzgruppen werden mithilfe der ermittelten Chromatogramme bestimmt. Sie geben Aufschluss über die einzelnen Substanz-

gruppen und ihre Konzentration. In Abbildung 4 ist ein solches Chromatogramm für ein typisches Oberflächengewässers dargestellt. (DOC-Labor, 2005).

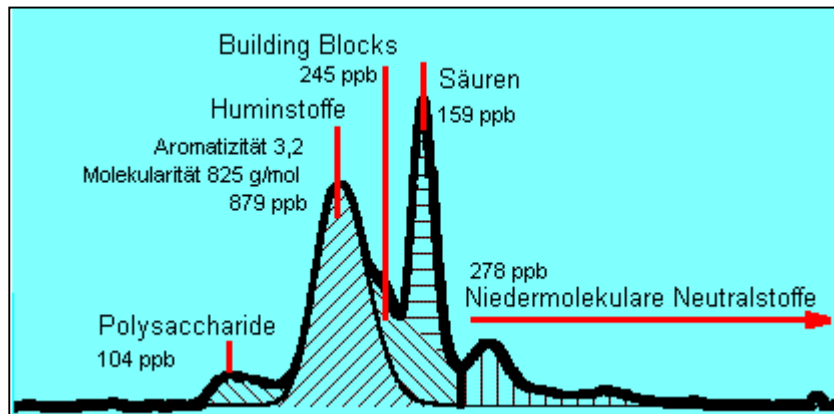


Abbildung 4: Chromatogramm mit typischen Substanzklassen eines Oberflächengewässers

Filtrationsindices und Filtrationstest

Mithilfe des Filtrationsversuches kann auf das Filtrationsverhalten eines Schlammes geschlossen werden. Der Filtrationsindex ist ein Maß für eine gute oder schlechte Filtrierbarkeit. Er ist dimensionslos und eine indirekte Methode zur Beurteilung des Ausmaßes eines Membranfoulings. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Betriebsbedingungen bei den durchgeführten Filtrationsversuchen angegeben.

Tabelle 3: Filtrationsbedingungen

Membran	PES, UF, 150 kDa, 20 kDa PES, MF, ~0,05 µm Regeneratcellulose, UF, 30 kDa
Laufzeit des Versuches	½ Stunde
Testzellenvolumen	~0,4 L
Transmembrane Druckdifferenz	1 bar
Temperatur	19-21°C

Bei der Bestimmung der Filtrationsindices wird wie folgt vorgegangen: Zuerst erfolgt als Referenzwert die Bestimmung des Reinwasserflusses. Während des Versuches wurde die Zeit zur Filtration von 5 mL Permeat gemessen, wobei insgesamt 50 mL abgezogen wurden.

Der Filtrationsindex ergibt sich aus dem Verhältnis des Permeatflusses (nach 15 mL Permeat (FI_{15} , dimensionslos) und des Reinwasserflusses. Schlämme werden als schlecht filtrierbar bezeichnet, wenn der $FI_{15} < 0,5$ ist. Abbildung 5-2 zeigt die verwendete Testzelle.

Zeta-Potenzial

Neben der Hydrophilie und der chemischen Zusammensetzung sind die elektrochemischen Eigenschaften von Membranoberflächen für das Fouling von besonderer Bedeutung. Die Oberflächenladungsdichte und das Oberflächenpotential beeinflussen die Adsorption Fouling verursachender Substanzen und müssen daher im Zuge der Membrancharakterisierung ebenfalls bestimmt werden.

Bei Kontakt einer Oberfläche mit einer wässrigen Elektrolytlösung liegt an der Phasengrenze eine andere Verteilung der elektrischen Ladung vor als im Innern der flüssigen Phase. Diese Anreicherung von Ladungsträgern an einer polymeren Membranoberfläche führt zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht: Die an der Oberfläche befindlichen Ladungsträger werden durch Gegenionen kompensiert, die sich zum Teil in starrer Anordnung und zum Teil in einer diffusen Verteilung in der Flüssigkeit befinden.

Die Bestimmung des Zeta-Potenzials erfolgt nach der Strömungspotentialmethode (Abbildung 5). In einer Messzelle, in der sich ein Kapillarsystem befindet, wird durch einen hydrostatischen Druck eine Flüssigkeitsbewegung erzeugt. In Abhängigkeit vom Strömungswiderstand im Strömungskanal entsteht an der Messzelle ein Druckabfall. Die Elektrolytströmung bewirkt entlang des Strömungskanals in Fließrichtung eine Ladungsverschiebung, da nur die beweglichen Ionen in der diffusen Schicht, nicht aber die in der starren Schicht adsorbierten Ionen infolge Stokes'scher Reibung in Strömungsrichtung mitgerissen werden. Die resultierende Potentialdifferenz wird durch Messelektroden erfasst, die sich an den beiden Enden des Strömungskanals befinden. Das Zeta-Potenzial ist näherungsweise gleich dem Potential an der Grenze zwischen starrer und diffuser Schicht und kann aus dem gemessenen Strömungspotential berechnet werden.

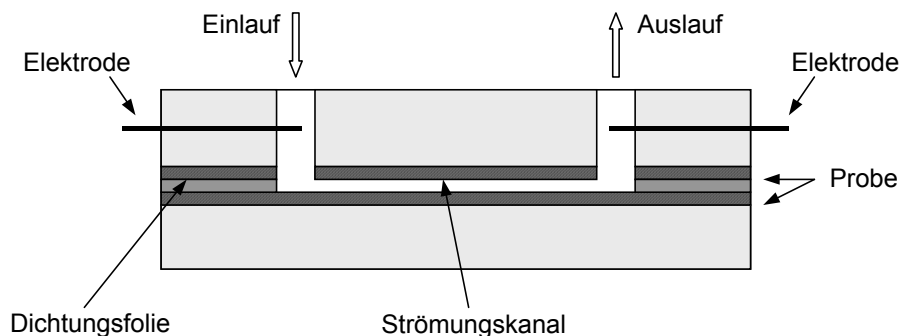


Abbildung 5: Messzelle zur Bestimmung des Strömungspotentials

Kontaktwinkel

Die Hydrophilie und somit die Benetzbarkeit einer Membranoberfläche lässt sich mit Hilfe des Kontaktwinkels zwischen flüssiger Phase (Wasser) und Membran beschreiben. Da zum derzeitigen Projektstand nur Flachmembranen bezüglich ihrer Oberflächeneigenschaften charakterisiert wurden, kam die so genannte „Sessile Drop“ – Methode zur Bestimmung des

Kontaktwinkels zum Einsatz. Die Messung erfolgt an einem einzelnen Wassertropfen auf der zu untersuchenden Flachmembran. Der (statische) Kontaktwinkel wird direkt mikroskopisch mit Hilfe eines Winkelmessokulars oder nach Vergrößerung mittels Projektion bestimmt (Abbildung 6).

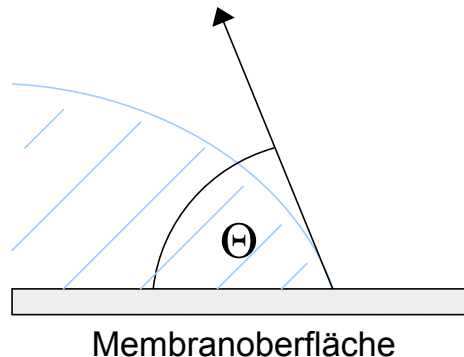


Abbildung 6: Theorie zur Bestimmung des Kontaktwinkels

Bubble Point

Mit der Bubble Point Messung wird derjenige Druck gemessen, bei dem erstmalig bei einer mit Gas beaufschlagten und mit Flüssigkeit benetzten Membran Gas im konvektiven Fluss durch die Membran hindurch tritt. Über den bestimmten Druck kann die maximale Porengröße mit Hilfe der Poiseulle'schen Gleichung für Kapillaren bestimmt werden. Dieses einfache Messprinzip zur Abschätzung der Trenngrenze einer Membran ist allerdings stark mit Fehlern behaftet. Fehlstellen oder minimale Beschädigungen an der Membran führen bei einer Messung häufig dazu, dass schon vor dem tatsächlichen Bubble Point Gasbläschen durch die Membran treten. Nachteilig ist auch, dass keine Aussage über die Porengrößenverteilung getroffen werden kann, sondern lediglich die „schwächste Stelle“ der Membran erfasst wird. In Abbildung 7 ist der Luftblasenaufstieg beim Erreichen des Bubble Point einer Hohlfasermembran zu sehen.

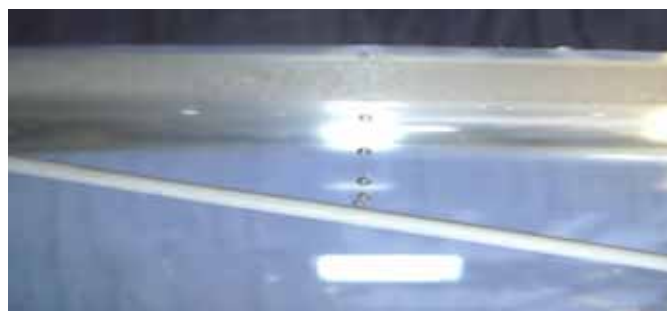


Abbildung 7: Bubble Point-Messung bei einer Hohlfasermembran

Molecular Weight Cut Off (MWCO)

Der Molecular Weight Cut Off (MWCO) dient bei der Charakterisierung von Ultrafiltrationsmembranen zur Bestimmung ihrer Trenngrenze. Im Gegensatz zur Bubble Point Messung, liefert der MWCO nicht eine einzelne Porengröße zur Abschätzung der Trenngrenze, sondern eine Molekülgrößen-Verteilung, die eine Aussage über das Rückhaltevermögen der beprobten Membran ermöglicht. Dieses Rückhaltevermögen wird üblicherweise mit Hilfe von Standards mit bekannten Molmassenverteilungen ermittelt.

Zur Bestimmung der Trenncharakteristik werden Standard-Lösungen (Dextrane) mit der zu untersuchenden Membran filtriert und Proben des Permeats mit der Ausgangslösung verglichen. Das Ergebnis ist eine Trennkurve, wie sie zur Charakterisierung von Sieben und Sichten in der mechanischen Verfahrenstechnik gebräuchlich ist. Die Analyse der Dextranproben erfolgt mittels HPLC-GPC.

Literaturverzeichnis

- Anhenn, O., Homepage von Olaf Anhenn <http://homepage.ruhr-uni-bochum.de/Olaf.Anhenn/>
- Arbeitsbericht des ATV/BDE/VKS-Fachausschusses (1992). Entwässerungskennwerte; 3.1 Allgemeine Fragen (Statistik, Analyse, F+E-Programme) Korrespondenz Abwasser, 3/92, 39. Jahrgang, 1992
- Bahrs, D. (1978). Konditionierung von Abwasserschlämmen durch Gefrieren, Dissertation TU Braunschweig, Veröffentlichung des Institutes für Stadtbauwesen, Abt. Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig, Heft 25, 1978
- Baumer, P. (1996). Leistungssteigerung von Nachklärbecken mit Hilfe von Einbauten. Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 1996
- Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (1999). Das mikroskopische Bild bei der biologischen Abwasserreinigung. Informationsberichte 1/99, München
- Bérubé, P.R.; Afonso, G., Taghipour F., Chan, C.C.V., (2005). Quantifying the shear at the surface of submerged hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science* 279 (2006) S.495-505
- Bradford, M.M. (1976). Rapid and Sensitive Method for Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing Principle of Protein-Dye Binding. *Analytical Biochemistry* 72(1-2): 248-254.
- Clark, M.M., Wang, Y., Combe, C. (2001). The effects of pH and calcium on the diffusion coefficient of humic acid. *Journal of Membrane Science*, 183, 49-60.
- Dichtl, N., Kopp, J. Kennwerte zur Entwässerbarkeit von Klärschlämmen. 34. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, GWA 184, M. Dohmann, Aachen, 2001
- Deutsche Norm EN 14701-1 (2003). Charakterisierung von Schlämme, Filtrationseigenschaften, Teil 1: Bestimmung der kapillaren Fließzeit. Deutsches Institut für Normung e.V., 2003
- Deutsche Norm EN 53019-1 (2004). Viskosimetrie – Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern, Teil 1: Grundlagen und Messgeometrie. Deutsches Institut für Normung e.V., 2004
- DOC-Labor Dr. Huber Karlsruhe, Funktionsweise des LC-OCD Verfahrens, Homepage DOC-Labor Dr. Huber, <http://www.doc-labor.de/>
- Drews, A., Vocks, M., Iversen, V., Lesjean, B., Kraume, M. (2005). Fouling in Membranbelebungsreaktoren: Erfahrungen beim Betrieb mit diskontinuierlichem Schlammabzug. *Chemie Ingenieur Technik* 77 Nr. 5 (2005) S. 593-599
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Anal Chem* 28(3): 350-56.
- DWA 2000, ATV-DVWK-Arbeitsblatt A 131 - Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, 2000
- DWA 2005, 2. DWA-Arbeitsbericht „Membranbelebungsverfahren“. Fassung vom 19.01.2005.
- Ebert, F. (1980). Strömung nicht newtonscher Medien. Vieweg, Braunschweig, 1980
- Eikelboom, D. H., van Buijsen, H.J.J. (1992). Handbuch für die mikroskopische Schlammuntersuchung, Hirthammer, München
- Engelhardt, N., Rothe, J. Chr. (2001). Sind großtechnische Membrananlagen wirtschaftlich? Erkenntnisse aus Anlagenbetrieb und Planung. Tagungsband zur 4. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik; Aachen.
- Engelhardt, N., Brepols, C., (2004). Planung, Bau und Inbetriebnahme des Gruppenklärwerks Nordkanal, der weltweit größten Membranbelebungsanlage. Tagungsband zur 37. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft; Essen
- Engelhardt, N, Brepols, C, Janot, A. (2005). Das Gruppenklärwerk Nordkanal nach einem Jahr Betrieb – eine Perspektive für große Membranbelebungsanlagen. Tagungsband zur 6. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik; Aachen.

- Erftverband (2004). Optimierung einer Belebungsanlage mit Membranfiltration. Abschlussbericht für das MUNLV.
- Filiseti-Cozzi, T.M.C.C., Carpita, N.C. (1991). "Measurement of uronic acids without interference from neutral sugars." *Analytical Biochemistry* 197(1): 157-62.
- Fan, F., Zhou, H., Husain, H. (2006). Identification of wastewater sludge characteristics to predict critical flux for membrane bioreactor processes. *Water Research*, 40, 205-212, 2006
- Flemming, H.-C., Szewzyk, U., Griebe, T. (2000). *Biofilms: Investigative Methods & Applications*. Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., Technomic Publishing Company, Inc.
- Flemming, H.-C., Wingender, J. (2000). Extracellular polymeric substances (EPS) - the construction material for biofilms." *Vom Wasser* 94: 245-266, 2000.
- Fletcher, H. (2007). The cost of a package plant membrane bioreactor. Proceeding of the 4th International Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment. 13 - 16 May 2007, Harrogate, UK.
- Frimmel, F.H., Immerz A., Niedermann H., Sattler D. (1980). Komplexierung von Metallionen durch Gewässerhuminstoffe. II Charakterisierung der isolierten Huminstoffe. *Z. Wasser Abwasser Forsch* 13, Nr.6, S.217-226, 1980.
- Frimmel, F.H. (1981). "Komplexierung von Metallionen durch Gewässerhuminstoffe III. Modellentwicklung und Gewässerbezug." *Z. Wasser Abwasser Forsch.* 14(1): 7-10.
- Froelund, B., Griebe, T., Nielsen, P.H. (1995). "Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix." *Applied Microbiology and Biotechnology* 43(4): 755-61.
- Froelund, B., Palmgren, R., Keiding, K. Nielsen, P.H. (1996). "Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin." *Water Research* 30(8): 1749-1758.
- FZK (2004). Homepage des Forschungszentrum Karlsruhe, <http://www.fzk.de>
- Geng Z. (2006). Study of membrane fouling in a membrane enhanced biological phosphorus removal process. The Faculty of Graduate Studies (Civil Engineering) The University of British Columbia. PhD thesis. 179 pages. 2006.
- Gorenflo, A. (2003). "Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano-und Ultrafiltration." Dissertation, TH Karlsruhe
- Günder, B. (1999). Rheologische Eigenschaften von belebten Schlämmen und deren Einfluss auf die Sauerstoffzufuhr. *Korrespondenz Abwasser*, 46, Nr.12, S. 1896-1904
- HWT Wassertechnik, Beschreibung des CST-Messgerätes, Homepage der Firma HWT-Wassertechnik. <http://www.hwt-wassertechnik.de/messtechnik.htm>
- Howell, J.A. (2004). Critical Flux Revisited
- Hughes, D.; Field, R.W. (2006). Crossflow filtration of washed and unwashed yeast suspensions at constant shear rate under nominally sub-critical conditions. *Journal of Membrane Science*, 280, 89 – 98, 2006
- Hunze, M., Schumacher, S., Brepols, C., Engelhardt, N., Brockmann, M. (2005). Die Membranbelebungsanlage Nordkanal – CFD-Modellierung – Ein Tool zur Analyse der Systemverhältnisse. Tagungsband zur 6. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Aachen.
- Jenkins, D., Richard, M. G., Daigger, G. T. (1993). *Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming*, 2nd ed. Boca Raton: Lewis Publishers.
- Jiang, T., Kennedy, M.D., Guinzbourg, B.F., Vanrolleghem, P.A., Schippers, J.C. (2005). Optimising the operation of a MBR pilot plant by quantitative analysis of the membrane fouling mechanism. *Water Science and Technology*, 51(6), 19-25.
- Judd, S. (2006). *The MBR Book – Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment*. Elsevier, UK.
- Kaiser, K. (1998). Fractionation of dissolved organic matter affected by polyvalent metal cations. *Organic Geochemistry* 28(12): 849-854, 1998

- Katsifidou, K.; Yiantsios, S.G.; Karabelas, A.J. (2005). A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acid and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling. *Journal of Membrane Science*, 266, 40-50.
- Kelly, S.T., Zydney, A.L. (1997). Mechanisms for BSA fouling during microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 107, 115-127. 1995.
- Kimura, K., Yamato, N., Yamamura, H., Watanabe, Y. (2005). Membrane Fouling in Pilot-Scale Membrane Bioreactors (MBRs) Treating Municipal Wastewater. *Environmental Science and Technology*, Vol. 39, No. 2, 6293-6299
- Kulicke, W.-M. (1996). *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*. Hütting & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, 1986.
- Kunst, S., Helmer, C., Knoop, S. (2000). *Betriebsprobleme auf Kläranlagen durch Blähschlamm, Schwimmschlamm, Schaum - Handbuch zur Identifizierung und Bekämpfung fädiger Bakterien*, Springer-Verlag 2000
- Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *J. Membr. Sci.*, 284, 17-53.
- Lee, N., Amy, G., Croue, J.-P., Buisson, H. (2004). Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water Research*, 38, 4511-4523.
- Lemmer, H.; Lind, G. (2000). *Blähschlamm, Schaum, Schwimmschlamm. Mikrobiologie und Gegenmaßnahmen*. F. Hirthammer Verlag, München, 176 pp.
- Lengeler, J.W., Drews, G., Schlegel, H.G. (1999). *Biology of the Prokaryotes*. Stuttgart New York, Thieme. 1999.
- Li, L., Huang, W., Peng, P. A., Sheng, G., Fu, J. (2003). Chemical and Molecular Heterogeneity of Humic Acids Repetitively Extracted from a Peat. *Soil Sci Soc Am J* 67(3): 740-746, 2003.
- Li, Q., Elimelech, M. (2004). Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 38(17): 4683-4693, 2004
- Liang, S., Liu, C., Song, L. (2006). Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: Behaviors, characteristics, and fouling potential, *Water Res.*, 41, 95-101.
- Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L., Randall, R.J. (1951). "Protein measurment with the Folin Phenol Reagent." *J. Biol. Chem.* 193(1): 265-275.
- Lyko, S., Wintgens, T., Melin, T. (2003). Elimination von Xenoestrogenen mit Membranbioreaktoren. Tagungsband 5. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, P9.
- Melin, T., Rautenbach, R. (2004). *Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2004.
- Melin, T., Rautenbach, R. (2007). *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- Metsämuuronen, S., Nyström, M. (2005). Critical flux in cross-flow ultrafiltration of protein solutions. *Desalination*, 175, 37-47, 2005.
- Mozia, S., Tomaszewska, M., Morawski, A.W. (2005). Studies on the effect of humic acids and phenol on adsorption-ultrafiltration process performance. *Water Research* 39(2-3): 501-509, 2005.
- Nadir (2006). Beschreibung der verwendeten Flachmembranen, Homepage der Membranfirma Microdyn-Nadir. <http://www.microdynnadir.de/>
- Osterwald, A., Johannsen, K., Wichmann, K. (2006). Orientierende Untersuchungen zum Einfluss organischer Wasserinhaltsstoffe auf die Kinetik der Eisen(II)-Oxidation. 72. Jahrestagung GDCh, Celle, May 2006.
- Pflanz, P. (1966). Über das Absetzen des belebten Schlammes in horizontal durchströmten Nachklärbecken. Veröffentlichung Nr. 25 des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, TH Hannover, 1966
- Proff, E.A., Lohmann, J. (1997). Rheologische Charakterisierung flüssiger Klärschlämme. *Korrespondenz Abwasser*, 44, Nr. 9, S. 1615-1621

- Reid, E., Liu, X., Judd, S.J. (2006). Effect of high salinity on activated sludge characteristics and membrane permeability in an immersed membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.*, 283 (2006) 164–171.
- Rougeaux, H., Pichon, R., Kervarec, N., Raguénès, G.H.C., Guezennec, J.G. (1996). Novel bacterial exopolysaccharides from deep-sea hydrothermal vents, *Carbohydrate Polymers*, Volume 31, Issue 4, December 1996, Pages 237-242
- Rouaix, S., Causserand, C., Aimar, P. (2006). Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties. *J. Membr. Sci.* 277, 137–147
- Rosenberger, S., Kubin, K., Kraume, M. (2002). Rheologie von Belebtschlamm in Membranbelebungsreaktoren. *Chemie Ingenieur Technik* (74), 4/2002, S. 487 – 494
- Rosenberger, S. (2003). Charakterisierung von belebtem Schlamm in Membranbelebungsreaktoren zur Abwasserreinigung. Dissertation, Fortschritt-Berichte. VDI Reihe 3 Nr. 769, VDI-Verlag, Düsseldorf 2003.
- Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M., Schrotter, J.C. (2006). Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Res.*, 40, 710–720.
- Ruohomäki, K., Väisänen, P., Metsämuuronen, S., Kulovaara, M., Nyström, M. (1998). Characterization and removal of humic substances in ultra- and nanofiltration Desalination, Volume 118, Issues 1-3, 20 September 1998, Pages 273-283
- Schoeberl, P., Brik, M., Bertoni, M., Braun, R., Fuchs, W. (2004). Optimization of operational parameters for a submerged membrane bioreactors treating dyehouse wastewater. *Separation and Purification Technology* 44 (2005) S. 61-68
- Sesay, M.L., Özcengiz, G., Sanin, F.D. (2006). Enzymatic extraction of activated sludge extracellular polymers and implications on bioflocculation. *Water Research* 40, 1359 – 1366
- Sobeck, D.C., Higgins, M.J. (2002). Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation. *Water Research* 36(3): 527-538, 2002
- Strathmann, M. (2003). Visualisierung und Charakterisierung von extrazellulären polymeren Substanzen in Biofilmen. Dissertation, ISBN 3-89959-083-X, Der Andere Verlag, Osnabrück.
- Tak, T.-M., Bae, T.-H. (2005). Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor. *Journal of Membrane Science*, 264: 151–160.
- Theis, T.L., Singer, P.C. (1974). Complexation of iron(II) by organic matter and its effect on iron(II) oxygenation. *Environ. Sci. Technol.* 8(6): 569-573, 1974.
- Vesilind, P.A. (1988). Capillary suction time as a fundamental measure of sludge dewaterability. *Journal Water Pollution Control Federation (Journal WPCF)*, Volume 60, Nr. 2, pp. 215-220
- Wang, Z., Zhao, Y., Wang, J., Wang, S. (2005). Studies on nanofiltration membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids. *Desalination - Membranes in Drinking and Industrial Water Production* 178(1-3): 171-178, 2005.
- Welch, K.D., Davis, T.Z., Aust, S.D. (2002). Iron Autoxidation and Free Radical Generation: Effects of Buffers, Ligands, and Chelators. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 397(2): 360-369, 2002
- Wingender, J., Neu, T.R., Flemming, H.C. (1999). *Microbial Extracellular Polymeric Substances. Characterization, Structure and Function.* Berlin Heidelberg New York, Springer. 1999.
- Wintgens, T. (2005). Modellierung von Membranbioreaktoren für Abwasserbehandlung unter Berücksichtigung endokrin wirksamer Substanzen. Dissertation, RWTH Aachen, Aachen, Dezember 2005.
- Wu, D., Howell, J.A., Field, R.W. (1997). Critical flux measurement for model colloids. *Journal of Membrane Science* 152 (1999) S. 89-98
- Zhang, J., Chua, H.C., Zhou, J., Fane, A.G. (2006). Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors. *J. Membr. Sci.*, 284, 54–66.