

Effektive chemische Reinigung von Membranen in der Abwasseraufbereitung mit einem neuen Reiniger

Andreas Loi-Brügger (Oberhausen) und Stefan Panglisch (Mülheim an der Ruhr)

Zusammenfassung

Membranen werden seit ca. zehn Jahren in der kommunalen Abwasserbehandlung eingesetzt, um die Ablaufqualität sowie den Betrieb von Kläranlagen zu verbessern oder um Brauchwasser aufzubereiten. Mit wachsender Verbreitung und zunehmender Betriebserfahrung lässt sich die Membrantechnik immer wirtschaftlicher einsetzen. Der bisherige Schwachpunkt der Membranverfahren zur Abwasserbehandlung ist die unbefriedigende Effektivität der chemischen Reinigung zur Regeneration verschmutzter Membranen. Dieser Beitrag schildert die viel versprechenden Ergebnisse eines neuen Reinigers bei Anwendung in einer Membrananlage zur Brauchwasseraufbereitung aus Kläranlagenablauf. Nachdem konventionelle Reinigungslösungen keine nachhaltige Verbesserung erzielt hatten, kam der neue Reiniger zum Einsatz und bewirkte eine Regeneration der Membranen unter Steigerung von Fluss und Permeabilität um 70 Prozent.

Schlagwörter: Abwasserbehandlung, kommunal, Membran, Reinigung, Reinigungsmittel, chemisch, Brauchwasser, Permeabilität

Abstract

Effective Chemical Cleaning of Wastewater Conditioning Membranes with a New Cleaning Agent

For some ten years now, membranes have been used in municipal wastewater treatment to improve run-off quality and sewage works operations, or to condition industrial waters. The more widespread it becomes and the more operating experience has been gained, the more economical the use of membrane technology. UP to now, the weakness of membrane processes for wastewater treatment was the unsatisfactory effectiveness of chemical cleaning to regenerate dirty membranes. This paper describes the promising results obtained with a new cleaner in a membrane plant for the condition of industrial water from the effluents of a sewage treatment plant. After no sustainable improvements had been achieved with conventional cleaning solvents, the new cleaning agent was used and membranes could be regenerated with a 70 percent increase in flow and permeability.

Key words: wastewater treatment, municipal, membrane, cleaning, cleaning agent, chemical, industrial water, permeability

Einleitung

Mit der Membrantechnik lassen sich bei der Abwasserbehandlung eine gesteigerte Reinigungsleistung und verringerte Beckenvolumina, ein stabiler Anlagenbetrieb auch bei Stoßbelastungen und eine hohe hygienische Qualität des Filtrats realisieren [1]. Überall dort, wo kleinräumige Bauweisen gefragt oder besondere Anforderungen an die Ablaufqualität gestellt werden, hat die Membrantechnik gegenüber konventionellen Verfahren eindeutige Vorteile [2]. Bei der weitergehenden Behandlung von Abwasser zu Brauchwasser sind die Membranverfahren nahezu konkurrenzlos.

Eine Herausforderung ist nach wie vor die Beherrschung der Membranverschmutzung, des so genannten Fouling. Die Anstrengungen der vergangenen Jahre zur Minimierung des Fouling durch eine Verbesserung der Vorfiltration, Vorbehandlung durch Flockung, Weiterentwicklung von Rück- und Luftspülung sowie optimierte Modulkonzepte und Membranen erlauben heute einen stabilen Alltagsbetrieb. Von Zeit zu Zeit ist es jedoch notwendig, nicht vermeidbare Verschmutzungen von der Membran zu entfernen, die von der regelmäßigen Modulspülung nicht erfasst werden. Ansonsten droht die Permeabilität*) der Membran aufgrund der dauerhaften und akkumulierten Verschmutzung auf ein unwirtschaftliches Leistungsniveau abzusinken. Die notwendige Regeneration der verschmutzten Membranen durch eine chemische Reinigung stellt nach wie vor die Achillesferse des Verfahrens dar. Allgemeine Informationen zum Stand der Technik bei der Reinigung von Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen kann Melin et. al. [3] entnommen werden.

Bisherige Strategien zur Reinigung von Membranen in der Abwasserbehandlung beruhen vorwiegend auf dem Einsatz von Chlor als Hypochlorit (NaOCl). In der Regel verursachen diese Reinigungsstrategien eine hohe AOX-Belastung im Reinigungsabwasser, eine Veränderung der Membraneigenschaften und eine Verringerung der Membranstandzeit. Der Einsatz von NaOCl führt wegen der AOX-Bildung insbesondere in Deutschland zu Problemen für den Anwender [4]. Eine Reinigung auf Chlorbasis bewirkt oftmals eine hohe Ausgangspermeabilität

*) Die Permeabilität bezeichnet den flächenspezifischen Fluss, bezogen auf die transmembrane Druckdifferenz und somit die Leistungsfähigkeit einer Membran, die Einheit ist $l/m^2 \times h \times bar$.

der Membran direkt nach der Reinigung. Viele gute Ergebnisse mit Chlor in Laboruntersuchungen beruhen auf diesem Effekt [5]. Im laufenden Betrieb einer realen Anlage geht die Permeabilität jedoch meist rasch wieder zurück. Die dauerhafte Verbesserung der Situation ist somit nur gering, und der Betreiber der Anlage ist dazu gezwungen, immer häufiger mit hohem Aufwand zu reinigen.

An einer Ultrafiltrationsanlage zur Brauchwassergewinnung aus dem tertiär behandeltem Abwasser der Kläranlage Geiselbullach (Amperverband) wurden von Mitte 2002 bis Ende 2003 Versuche zur Verbesserung der chemischen Reinigung der Membranen durchgeführt. In diesen Versuchen wurde die Effektivität von kommerziellen Reinigerformulierungen sowie von Grundchemikalien wie Laugen, Säuren und Oxidantien (NaOCl, Wasserstoffperoxid, Peressigsäure) untersucht. Zwar gelang es auch hier, mit NaOCl gute Startwerte für die Permeabilität nach Ende der Reinigung zu erzielen, es resultierte jedoch keine nachhaltige Verbesserung. Vorerst blieb die Anwendung einer Abfolge aus alkalischen und sauren kommerziellen Reinigern die beste Wahl. Dabei zeigte sich, dass diese gut in der Lage sind, die Deckschichten von den Membranen zu entfernen. Es schienen jedoch Verschmutzungen in der Porenstruktur zurückzubleiben, die keine nachhaltige Verbesserung der Permeabilität erlauben [6].

Im Mai 2004 trat mit einem neuen Reiniger eine neue Chance zur Verbesserung der Reinigung zu Tage. Die Anwendung des neuen Reinigers MEM-X auf der Anlage in Geiselbullach brachte eine erhebliche und nachhaltige Leistungssteigerung mit sich, die im Folgenden dokumentiert und mit der Effektivität der konventionellen Reinigung verglichen werden soll.

Ultrafiltration zur Brauchwasseraufbereitung aus tertiär behandeltem Abwasser auf der Kläranlage Geiselbullach des Amperverbandes

Seit Juli 2000 wird auf der Kläranlage Geiselbullach des Amperverbandes eine Dead-end-Ultrafiltrationsanlage mit Rochem-FM-Kissenmodulen betrieben. Diese UF-Anlage bereitet den Ablauf der Nachklärung zu innerbetrieblich genutztem Brauchwasser auf (Abbildung 1). Die Anlage besteht aus drei Modulblöcken mit jeweils 145 m² Membranfläche und ist auf einen Netto-Filtratvolumenstrom von 21 m³/h ausgelegt. In den Modulblöcken, die im Folgenden betrachtet werden, befinden sich

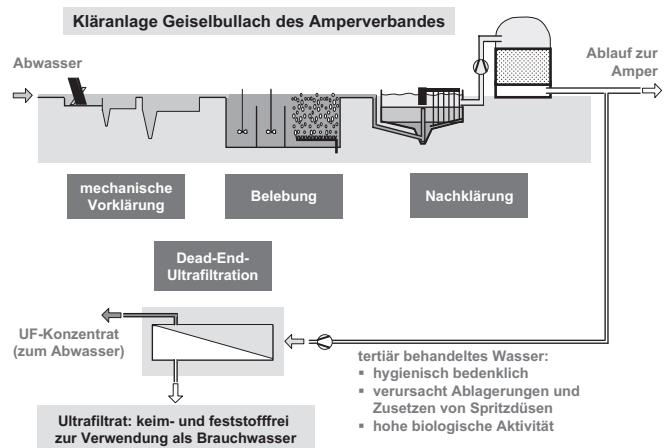


Abb. 1: Ultrafiltration zur Aufbereitung von Brauchwasser auf der Kläranlage Geiselbullach

Membranen aus Polysulfon (Block 1) und Polyacrylnitril (Block 3). Block 2 bleibt auf Grund zeitlicher betriebstechnischer Probleme in der folgenden Diskussion unberücksichtigt.

Im Zeitraum der in diesem Beitrag vorgestellten Versuche lag die Brauchwasser-Entnahme aus dem Filtratbehälter niedriger als die Auslegungsleistung, so dass die Anlage bei verminderter Leistung betrieben wurde. Daraus resultierte eine Besonderheit im Anlagenbetrieb bezüglich der Leistungsregelung. Normalerweise wird die Anlage, wie bei Membranen im Dead-end-Betrieb üblich, mit konstantem Fluss gefahren, wobei der Feed-Druck entsprechend nachgeregelt wird. Letzteres ist notwendig, da die Membranen im Filtrationsintervall oder auch zwischen den chemischen Reinigungen auf Grund der Deckschichten an Permeabilität verlieren. Für den Feed-Druck ergibt sich eine Sägezahnkurve mit Schwankungen zwischen 0,5 bis 1,5 bar, die sowohl den Druckanstieg zwischen den Spülungen als auch zwischen den Reinigungen widerspiegelt. Der Feed-Druck in Geiselbullach dagegen lag für den hier betrachteten Zeitraum vergleichsweise konstant bei 1 bar. Das führte bei zunehmender Verschmutzung zu sinkenden Flüssen. Da die Anlage wegen zu geringer Wasserabnahme diskontinuierlich betrieben wurde, konnten niedrigere Flüsse jedoch durch eine längere Laufzeit der Anlage ausgeglichen werden.

Betriebszustand der Membranen vor Einsatz des neuen Reinigers

In Abbildung 2 sind für den Monat April 2004 die Flüsse für Block 1 und 3 der Anlage dargestellt. In diesem Zeitraum wurde in beiden Blöcken eine konventionelle Reinigung, also ohne Verwendung des neuen Reinigers, durchgeführt. Es ist deutlich die Veränderung der Flüsse durch die Reinigung zu erkennen. Außerdem wird die für diesen Anwendungsfall relativ geringe Belastung der Membranen mit Flüssen von $20\text{--}25 \text{ l/m}^2 \times \text{h}$ (Block 3) und von ca. $30 \text{ l/m}^2 \times \text{h}$ (Block 1) erkennbar. Dies erlaubt, wenn man von der Flockung absieht, einen chemikalienfreien Betrieb der Anlage für einen Zeitraum von vier Wochen, bis die nächste chemische Reinigung ansteht. Dies ist erstaunlich, da Kläranlagenablauf generell als ein schwieriges Filtrationsmedium gilt.

Der Ablauf der Kläranlage in Geiselbullach enthält neben den abfiltrierbaren Stoffen von 2,6 mg/l weitere aus der Belebung stammende Stoffe. In der Belebungsstufe finden bei dieser

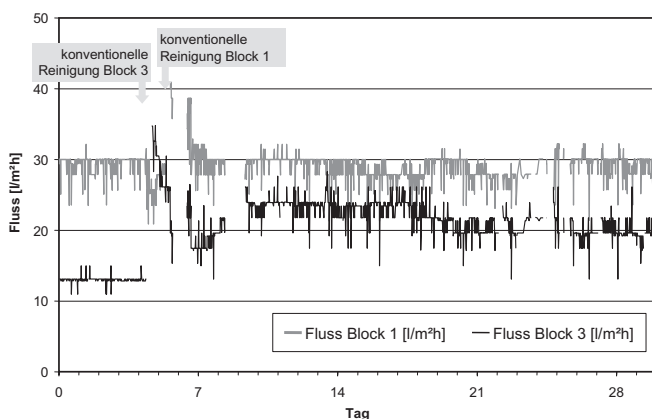


Abb. 2: Filtratflüsse im Block 1 und 3 der Anlage Geiselbullach im April 2004

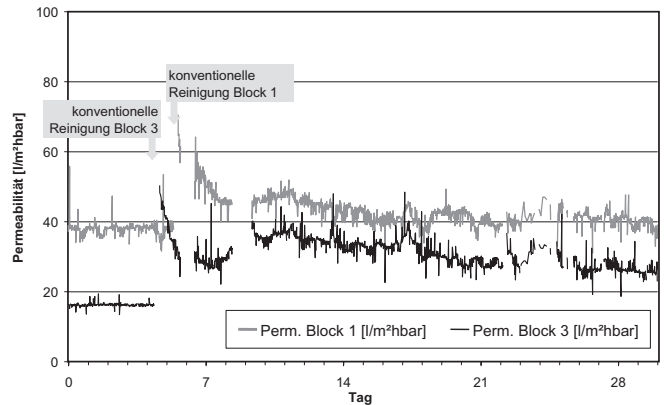


Abb. 3: Permeabilitätsverlauf der Blöcke 1 und 3 vor und nach einer konventionellen Reinigung im April 2004

Kläranlage zur Erhöhung der Stickstoffelimination Ringlace-Schnüre Verwendung. Ringlace-Schnüre werden stark mit denitrifizierenden Bakterien überwachsen [7]. Diese sessilen Bakterien sind starke Schleimbildner, wobei der Schleim in erster Linie aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) besteht [8]. Die resultierende EPS-Konzentration im Ablauf wirkt sich nachteilig auf die nachgeschaltete Membranfiltration aus. Um dieser Beeinträchtigung entgegen zu wirken, wurde zunächst versucht, über eine Optimierung des Anlagenbetriebs das Leistungsniveau bzw. die Permeabilität der Membranen zu stabilisieren [9].

Die Betriebsoptimierung konnte jedoch nicht verhindern, dass die Membranpermeabilität im Laufe der Membraneinsatzdauer auf ein niedriges Niveau absank. Die Membranpermeabilität wird bestimmt durch die Permeabilität der Neu-Membran und insbesondere durch die Verschmutzung (Fouling) der Membran. Demnach lässt sich an der Permeabilität am besten der Verschmutzungszustand der Membran ablesen. In Abbildung 3 ist der Verlauf der Permeabilität im April 2004 dargestellt. Man erkennt, dass die konventionelle Reinigung zunächst in einer erhöhten Anfangspermeabilität resultierte. Im weiteren Verlauf fiel die Permeabilität steil bis auf ein relatives Minimum ab. Danach verbesserte sich die Permeabilität wieder und durchlief ein relatives Maximum. Ab diesem Zeitpunkt sank die Permeabilität kontinuierlich bis zur nächsten Reinigung. Dieser Verlauf konnte bisher bei nahezu jeder chemischen Reinigung in Geiselbullach beobachtet werden [6].

Betrachtet man lediglich den Zeitraum mit relativ stabilem Betrieb (hier ab 10. April), erkennt man für Block 1 eine Permeabilität von $50 \text{ bis } 40 \text{ l/m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}$. Im Block 3, an dem später die Wirkung des neuen Reinigers untersucht wurde, sank die Permeabilität von knapp unter 40 auf ca. $25 \text{ l/m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}$. Neben dem schlechteren Startwert in Block 3 war auch ein stärkerer Rückgang der Permeabilität zu beobachten, und das bei geringerer Durchsatzleistung der Membranen. Der Verschmutzungszustand der Membranen und die Wirkung der chemischen Reinigungen scheinen demnach in Block 3 bis dato wesentlich schlechter gewesen zu sein als in Block 1.

Ergebnisse der Versuche mit einem neuen Reiniger

Der neue Reiniger MEM-X eignet sich zur Entfernung spezifischer Verschmutzungen durch organisches und anorganisches

Fouling. Er ist dank Wassergefährdungsklasse 1 einfach zu lagern. Die verbrauchte Reinigungslösung ist AOX-frei und kann nach eventueller Neutralisation bedenkenlos abgeleitet werden. In ersten Versuchen an Einzelmembranen zeigte er eine gute Wirkung, daher wurde beschlossen, MEM-X auch in einem realen Anwendungsfall, der Ultrafiltrationsanlage in Geiselbullach, zu testen. Kurz vor der MEM-X-Reinigung in Block 3 waren die Membranen der UF-Anlage in Geiselbullach konventionell gereinigt worden. Damit traf die MEM-X-Lösung auf Membranen in gut vorgereinigtem Zustand. Das Endergebnis im Vergleich zum Zustand der Membranen vor der Reinigung ist in Abbildung 4 dargestellt.

Die Reinigung mit MEM-X wurde lediglich in Block 3 durchgeführt. Damit war die Möglichkeit gegeben, den Reinigungseffekt vergleichen zu können mit denen der konventionellen Reinigung in Block 1. Ziel der Reinigungsversuche war es, durch die neue Reinigungslösung eine höhere Permeabilität der Membranen im langfristigen Betrieb zu erreichen. Das lässt sich nur erreichen, indem neben der Deckschicht auch die porenverblockenden Substanzen, die entweder adsorbiert auf der Membranoberfläche oder in der Porenstruktur der Membran vorliegen, durch die Reinigung entfernt werden. Für die Bewertung des Reinigungserfolges ist die Anfangspermeabilität weniger ausschlaggebend als vielmehr das mittlere Permeabilitätsniveau im weiteren Verlauf der Filtration.

In Abbildung 5 ist für Block 3 der Verlauf der Permeabilität vor und nach der Reinigung mit MEM-X durch überlagerte Pfeile verdeutlicht. Aus den überlagerten Pfeilen ist zu erkennen, welchen bedeutenden Unterschied die Membranleistung

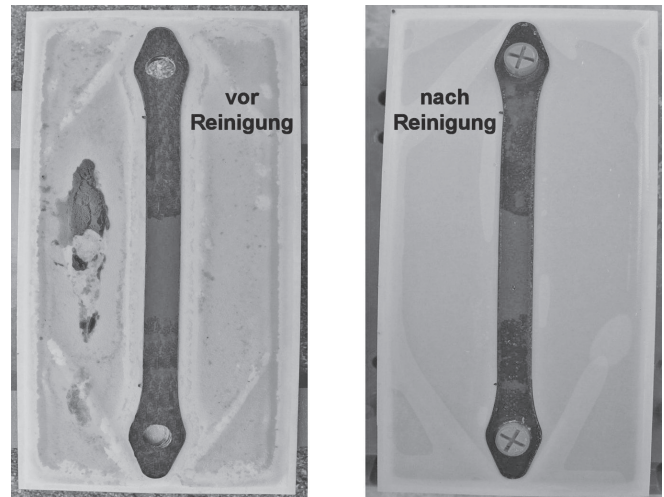


Abb. 4: Fotos von Membranen aus Block 3 vor und nach der Reinigung mit MEM-X

durch die MEM-X-Reinigung erfährt. Das Permeabilitätsniveau konnte durch MEM-X um knapp $20 \text{ l/m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}$ und damit um 70 Prozent gegenüber dem Zeitraum vor der Reinigung gesteigert werden. Zudem fiel die Permeabilität nach der MEM-X-Reinigung trotz einer wesentlich höheren Filtrationsleistung weniger schnell ab als vorher. Waren Permeabilität und Fluss in Block 3 vorher immer deutlich geringer als in Block 1, ist es nun umgekehrt. Die Membranflüsse sind in Abbildung 6 dargestellt. Man erkennt die deutlich gesteigerte Filtrations-

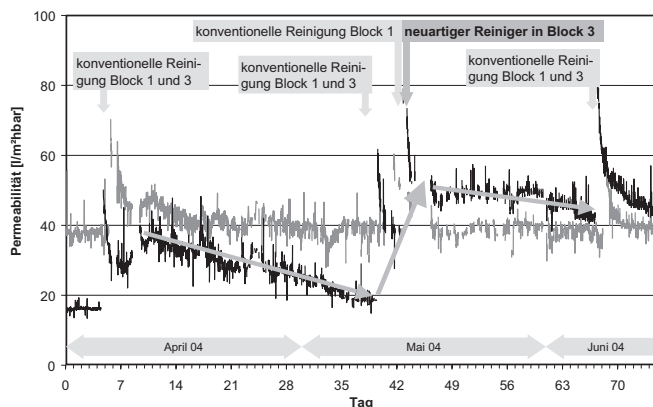


Abb. 5: Vergleich der Membranpermeabilitäten im Betrachtungszeitraum April bis Juni 2004 bei Anwendung des neuen Reinigers in Block 3

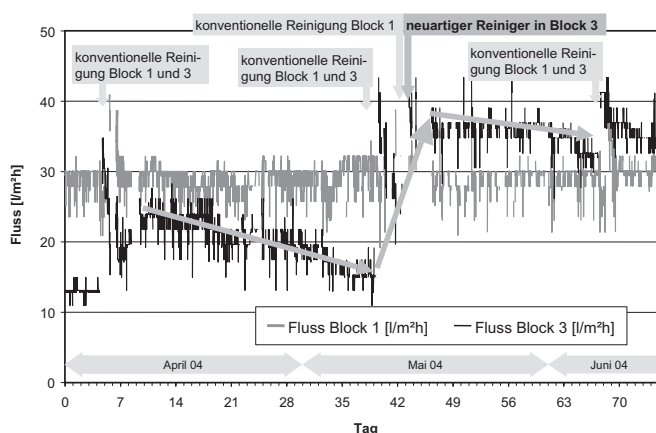


Abb. 6: Auswirkung des neuen Reinigers auf die Filtrateleistung

leistung der Membranen durch die Reinigung mit MEM-X. Während die Flüsse für Block 3 vor der Anwendung von MEM-X für die ersten drei Wochen nach einer Reinigung zwischen 20 und 25 l/m² × h lagen, blieben sie nun relativ konstant bei ca. 38 l/m² × h, was einer Steigerung von 70 Prozent entspricht.

Auch nach der nächsten konventionellen Reinigung im Juni (68. Tag) bleibt das Leistungsniveau im Block 3 höher als in Block 1. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass MEM-X zu einer bisher nicht gekannten nachhaltigen Reinigung der Membran geführt hat. Zwar wäre auch eine Schädigung der Membran denkbar, die zu einer gesteigerten Durchlässigkeit führen würde. Gegen eine Schädigung der Membran durch MEM-X sprechen jedoch Versuche, die zuvor durchgeführt wurden. In den Versuchen wurden neue Membranen in einer MEM-X-Lösung für 24 Stunden gelagert. Es ließ sich jedoch keine Schädigung feststellen und keine Änderung der Permeabilität messen, welche ansonsten auf eine mögliche Schädigung der Membran hätte hinweisen können.

Fazit

Die Anwendung der neuen Reinigungslösung MEM-X führte in einer Membrananlage zur Aufbereitung von Kläranlagenablauf zu einer erheblichen, und noch wichtiger, zu einer nachhaltigen Leistungssteigerung, bezogen auf die Membranpermeabilität.

Die Permeabilität der Membranen blieb über drei Wochen trotz erhöhtem Fluss stabil auf einem Niveau, welches um 70 Prozent über dem mit konventionellen Reinigungsmethoden erzielten lag. Auch erste Versuche zur Anwendung der Reinigungslösung an Membranen der Trinkwasseraufbereitung waren erfolgreich.

Das besondere Potenzial von MEM-X beruht auf der Möglichkeit, das bisher häufig verwendete NaOCl durch einen vergleichsweise unbedenklichen Reiniger zu ersetzen. Lassen sich die hier vorgestellten Ergebnisse auf weitere Membrananwendungen in der Wasseraufbereitung übertragen, hätte dies die verbesserte Wirtschaftlichkeit und auf Grund der Vermeidung von AOX-haltigen Abwässern eine höhere Akzeptanz der gesamten Technik zur Folge. Durch Reinigungsversuche mit MEM-X in Testzellen wie an realen Anlagen wird pdmp-Consulting, Oberhausen in Zusammenarbeit mit dem IWW Zentrum Wasser, Mülheim an der Ruhr, die Übertragbarkeit der Versuche auf weitere Anlagen untersuchen.

Dank

Ein herzliches Dankeschön für eine Kooperation, wie man sie sich nicht besser hätte wünschen können, gebührt Adam Feigl und Dipl.-Ing. Thilo Kopmann vom Amperverband.

Literatur

- [1] Kraume, M, Bracklow, U (2003): Das Membranbelebungsverfahren in der kommunalen Abwasserbehandlung, in: Melin, T., et. al. (Hrsg): *Tagungsband 5. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik*, Aachen
- [2] Engelhardt, N. (2003): Membranbelebungsverfahren – Eine beherrschbare und erfolgreiche Technik, in: Melin, T., et. al. (Hrsg): *Tagungsband 5. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik*, Aachen
- [3] Melin, T., Rautenbach, R. (2003): *Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 2. Aufl., Springer, Heidelberg
- [4] Drensla, K., Janot, A. (2003): Neue Strategien zur Entfernung von Oberflächenbelägen auf getauchten Hohlfaser-Kapillarmembranen, in: Melin, T., et. al. (Hrsg): *Tagungsband 5. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik*, Aachen
- [5] Strugholz, S., Sundaramurthy, K., Panglisch, S., Lerch, A., Brügger, A., Gimbel, R. (2005): Evaluation of the performance of different chemicals for cleaning capillary membranes, *Desalination*, 179, 191–202
- [6] Brügger, A., Melin, T. (2004): Versuche zur Betriebsoptimierung der DE-UF60/8-Anlage, Abschlussbericht für Rochem UF-Systeme GmbH, Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen
- [7] Johnson, T.L., McQuarrie, J.P., Shaw, A.R. (2003): The Advantages of Age: Integrated fixed-film activated sludge process enhances treatment, not footprint, *Water Environment & Technology*, 15, Nr. 4
- [8] Produktinformationen der Fa. Ringlace Products, Inc.
- [9] Brügger, A., Meier, J., Melin, T. (2003): Optimierungs- und Einsatzmöglichkeiten von Offenkanaalmodulen bei der Aufbereitung von Abläufen aus der biologischen Abwasserbehandlung, in: Melin, T., et. al. (Hrsg): *Tagungsband 5. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik*, Aachen

Autoren

Dipl.-Ing. Andreas Loi-Brügger
pdmp-Consulting
Weseler Straße 165, 46149 Oberhausen
E-Mail: loi@pdmp-consulting.de

Dr.-Ing. Stefan Panglisch
IWW Zentrum Wasser
Moritzstraße 26, 45476 Mülheim
E-Mail: s.panglisch@iww-online.de