

# Membrantrennprozesse mit Ozon-Regeneration

Filtrationsverfahren auf Basis der Mikro- oder Ultrafiltration werden in vielen Bereichen zur Aufbereitung von Wasser eingesetzt. Ein Hauptproblem bei den Membranverfahren stellt das sogenannte Fouling dar. Das HG-MFO-Verfahren (DBPa) löst diesen Konflikt dauerhaft; hier erfolgt die Regeneration mit Ozon.

**Die Membrantechnologie hat** sich im Bereich der Wasseraufbereitung in den letzten Jahrzehnten etabliert. Membranverfahren werden zum Beispiel im Bereich der Abwassertechnik, in industriellen Kreisläufen mit Wasserrückgewinnung oder in der Trink- und Prozesswasseraufbereitung angewandt. Hohe Wachstumspotenziale lassen nach wie vor insbesondere die Mikrofiltration (MF) und die Ultrafiltration (UF) erwarten.

So können zum Beispiel die hohen hygienischen Anforderungen bei der Gewinnung von Trinkwasser aus Oberflächenwasser bzw. aus durch Oberflächenwasser beeinflussten Rohwässern durch leistungsfähige Aufbereitungstechniken mit Membranen sicher erfüllt werden.

Membrantechnologien zählen zu den innovativsten Wasseraufbereitungstechniken. Der in den letzten Jahren schnell gewachsene Markt mit neuen möglichen Einsatzfeldern darf aber nicht den Eindruck aufkommen lassen, dass die Entwicklung der Membrantechnologien abgeschlossen ist. Ein großes ökonomisches Potenzial liegt in der Senkung der Investitions- und Betriebskosten durch Optimierung der Membranmaterialien sowie der entsprechenden Module und der Verfahrenstechnik.

Das ökologische Optimierungspotenzial ergibt sich durch Minimierung des Chemikalienverbrauchs (auch unter Berücksichtigung der neuen Biozid-Verordnung), durch Erhöhung der Membran-

leistung bzw. durch Minimierung von Foulingeffekten sowie durch die Verringerung der zu entsorgenden Rückstände. Hierzu gehört letztlich auch die Verwertung des Moduls nach Erreichen der Lebensdauer.

Poröse Membranen für die Mikro- und Ultrafiltration sind teildurchlässige, selektiv wirkende Barrieren. Sie dienen zur rein physikalischen Stoffgemischtrennung basierend auf dem Prinzip der Filtration. Durch die selektive Durchlässigkeit kommt es auf der Zulaufseite (Feed) zu einer Aufkonzentrierung der zurückgehaltenen Stoffe, Mikroorganismen und Partikel (Konzentrat oder Retentat) während auf der Ablaufseite ein Filtrat (Permeat) gewonnen wird. Der Feststoffrückhalt wird dabei durch die wirksame Porengröße

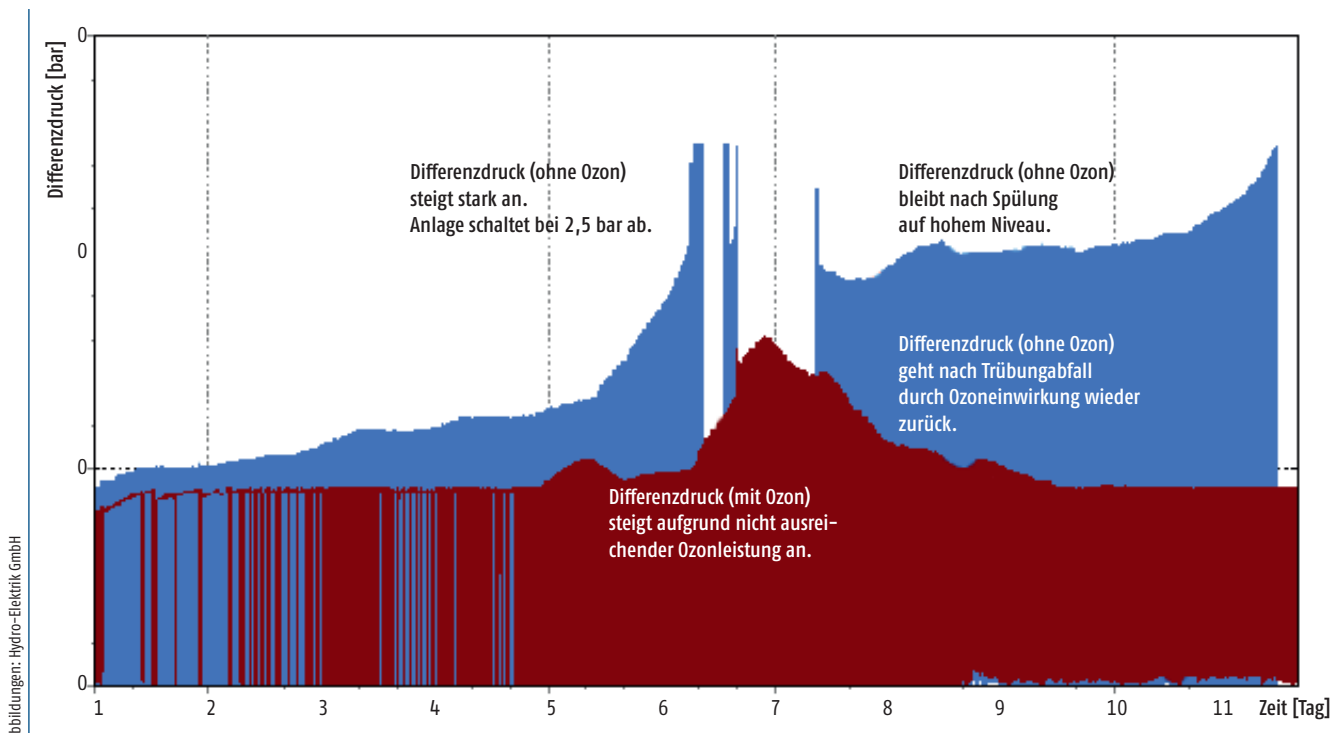


Abb. 1 – Membran-Differenzdrücke bei starker Belastung im Vergleich

bestimmt. Unbeschädigte Ultrafiltrationsmembranen gelten als sichere Barriere für Partikel und hygienisch bedenkliche Mikroorganismen wie Viren, Parasiten und pathogene Keime. Zu bedenken ist allerdings, dass das Permeat vom Konzentrat nur durch die hauchdünne aktive Schicht getrennt ist.

Membranen für die Nanofiltration bzw. Umkehrosmose sind im Gegensatz zu den porösen Membranen als dichte Membranen anzusehen. Die Trennung erfolgt hier durch Sorption und Diffusion – die Membranen werden als Lösungs-Diffusions-Membranen bezeichnet.

### Kenngößen

Membranverfahren benötigen eine Triebkraft zur Überwindung des Membranwiderstandes. Diese als transmembraner Druck bzw. Transmembrandruck bezeichnete Triebkraft wird im Bereich der Wassertechnik in der Regel durch Druck erzeugt.

Weitere grundlegende Kenngößen sind der Membranfluss (Permeatfluss, Flux) und die Permeabilität. Der Membranfluss gibt Auskunft über die Leistungsfähigkeit einer Membrane unter bestimmten Betriebsbedingungen. Der Membranfluss

- hohe Standzeiten (beim Einsatz mit Ozon lange Lebensdauer) und
- Trenngrenze und Trennschärfe selektiver als bei Polymermembranen.

Nachteilig bei den keramischen Membranen sind derzeit noch der höhere Preis, das höhere Gewicht in Bezug auf die Membranfläche und der größere Raumbedarf.

Allgemein verbreitet sind asymmetrisch aufgebaute Membranen, d. h. die aktive Trennschicht befindet sich auf einem Trägermaterial mit veränderlichen Eigenschaften, wobei das Trägermaterial keine Trennfunktion hat.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist der Aufbau der Membranelemente. Grundsätzlich kann zwischen Flachmembran und Hohlfasermembran unterschieden werden. Bei Flachmembranen ist die aktive Trennschicht in der Regel außen angeordnet. Bei Hohlfasermembranen ist die Trennschicht – je nach Hersteller – innen oder außen angeordnet. Die Anordnung der Trennschicht bestimmt die Filtrationsrichtung, da die Trennschicht grundsätzlich auf der Feedseite angeordnet sein muss. Auf die Relevanz für den Betrieb wird später eingegangen.

gang der Permeabilität durch Verstopfung der Membranporen führen. Biofouling tritt insbesondere bei stark organisch belasteten Wässern auf. Hierzu zählen auch Oberflächenwässer mit hohem Gehalt an NOM (Natural Organic Matter).

Bei den herkömmlichen Membranprozessen wird deshalb durch Anpassung der Betriebsparameter und der Betriebsweise (Dead End/Cross-Flow) und optimierte Reinigungs- und Rückspülintervalle versucht, die Permeabilität aufrecht zu erhalten bzw. immer wieder herzustellen.

Fouling beeinflusst den Betrieb einer Membrananlage in großem Maße. Deshalb hat die Minimierung von Foulingeffekten auch eine große ökonomische und ökologische Bedeutung. Eine bekannte Möglichkeit zur zumindest teilweisen Ablösung der Oberflächenbeläge stellt die Überströmung dar – in der Regel gelöst durch die Cross-Flow-Betriebsweise. Allerdings werden durch diese Betriebsweise infolge der zusätzlichen Energiekosten der Kreislaufpumpe die Betriebskosten wesentlich erhöht. Ferner können die feinen Membranen durch Sandpartikel an der Oberfläche beschädigt werden.

## Die Minimierung von Foulingeffekten ist « ein Teilaspekt der ökologischen Optimierung.

wird als auf die Fläche bezogener spezifischer Volumenstrom in l/h m<sup>2</sup> angegeben.

Die Permeabilität ist eine Membrankonstante und wird in l/h m<sup>2</sup> bar angegeben. Sie gibt Auskunft über das Volumen, das unter bestimmten Bedingungen durch eine Membrane transportiert wird. Dieser flächen-, druck- und zeitnormierte Wert ist die wichtigste Größe zur Unterscheidung der unterschiedlichen Membrantypen bzw. zur Bewertung eines Membranprozesses.

### Membranmodule

Synthetisch hergestellte Membranen bestehen aus Polymeren (Polysulfon, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Cellulose etc.) oder aus Keramik wie z. B. Aluminiumoxid. Keramische Membranen weisen gegenüber Polymermembranen folgende Vorteile auf:

- hohe Temperaturbeständigkeit (mit Dampf sterilisierbar),
- hohe chemische Beständigkeit (beständig gegen Oxidationsmittel wie Ozon),

Sowohl Plattenelemente als auch Rohrfaserelemente werden zu sogenannten Membranmodulen zusammengefasst. Die Membranmodule werden wiederum zu kompletten Membrananlagen mit einer definierten Leistung zusammengefasst.

### Leistungsverlust bei Membrantrennprozessen

Die eigentliche Aufgabe einer Membran – die Abtrennung bzw. der Rückhalt von Stoffen auf der Membranoberfläche – führt auch unweigerlich zu Leistungsverlust und Folgeproblemen, die nicht unwesentliche Anforderungen an den Betrieb einer Membrananlage nach sich ziehen. Vor allem die Porenmembranen bei der Mikro- und Ultrafiltration sind von Fouling betroffen. Unter Fouling versteht man ganz allgemein alle störenden Belagbildungen auf und in den Membranen, die durch Metalloxide, Kolloide, biologische Substanzen oder organischen Bewuchs (Biofouling) hervorgerufen werden und die in der Folge zu einem signifikanten Rück-

### Ozon gegen Fouling

In der Ravensburger HydroGroup/Hydro-Elektrik GmbH – einem in Ozonanwendungen erfahrenen Unternehmen – stellte man sich deshalb die Frage, inwieweit das Fouling durch Einsatz von Ozon kontrolliert, minimiert oder sogar ganz vermieden werden kann. Grundsätzlich →

**KLAAS**  
BRUNNENFILTER • BRUNNENFILTER

Gewerbepark 7  
49838 Langen  
Tel. 0 59 04/93 60-0  
Fax 0 59 04/93 60-29  
Heiner.Klaas@Klaas-Brunnenfilter.de

- Wir fertigen mit modernsten Maschinen
- Brunnenfilter und Ausbaumaterial nach DIN 4925
- Zubehör

Wasser ist Leben

BRUNNENFILTER • BRUNNENFILTER

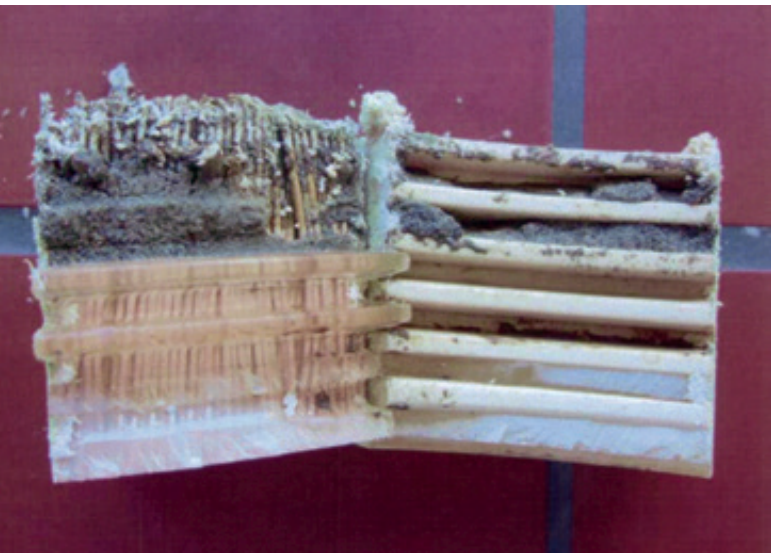


Abb. 2 – Latente Ablagerungen im Bereich des Pottings

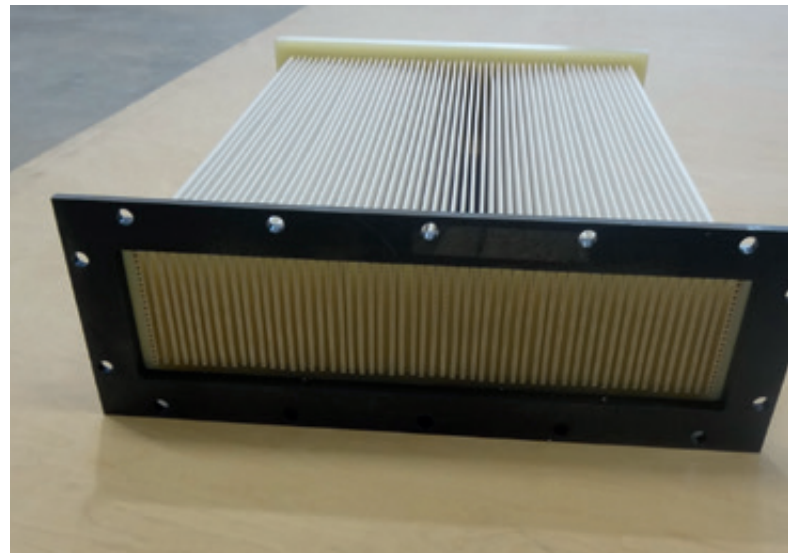


Abb. 3 – Keramik-Plattenmodul HG-Dipco

eignen sich für diesen Prozess ausschließlich ozonbeständige Membranen z. B. aus PTFE. Polysulfon ist unbeständig und damit als Membranwerkstoff für diesen Prozess ungeeignet. Neben der Beständigkeit der Membrane muss auch das Potting (Verklebung der Membranbündel im Modulgehäuse) mit in die Betrachtung einbezogen werden.

Mittels einer speziell für diesen Einsatz konfigurierten Containeranlage wurden über einen Zeitraum von rund zwei Jahren vergleichende Versuche mit verschiedenen Wässern gefahren. Zum Einsatz kamen zwei baugleiche Polymer-Röhrenmembran-Module mit bedingter Ozonbeständigkeit sowie ein Keramik-Plattenmodul. Die Filtrationsrichtung war in allen Fällen out-in. Out-in bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Membrane außen angeströmt wird und nach innen filtriert.

Begonnen wurde mit Bachwasser mit stark wechselnder Belastung (sowohl Trübung als auch NOM). Bereits hier zeigte sich die grundsätzliche Eignung des Einsatzes von Ozon. Während der zulässige Differenzdruck bei der als Referenzanlage fungierenden normal arbeitenden Aufbereitungslinie bei starker organischer Belastung teilweise bereits nach vier Wochen erreicht war und die Anlage chemisch regeneriert werden musste, lief die Versuchsanlage mit der ozonunterstützten Membranfiltration kontinuierlich mit weitgehend gleichbleibendem Transmembrandruck und gleichmäßiger Permeabilität durch (Abb 1). Allerdings müssen bedingte Anforderungen an die Ozonosis und Ozoneinmischung – auf die hier nicht näher eingegangen wird – erfüllt werden.

Bei der nachfolgenden Autopsie der Module konnte auch ein Nachteil der eingesetzten Rohrbündelmembranen festgestellt werden. Im Bereich des Pottings kommt es infolge der hohen Packungsdichte der Fasern und der dadurch schlechten Durchströmung zur Ausbildung von Totzonen, in denen sich bleibende Ablagerungen bilden konnten, welche auch durch intensive Rückspülungen nicht mehr entfernbar waren (Abb 2).

Als prinzipieller Mangel der normalerweise vollständig vergossenen Module muss festgestellt werden, dass es ohne Zerstörung der Gehäuse keine Möglichkeit gibt, den inneren Zustand der Module bzw. die Oberfläche der Membranen zu prüfen.

In-out-Module weisen hier geringe Vorteile auf, da bei diesen Modulen der Raum zwischen Gehäuse und Membranen mit Filtrat und nicht mit Rohwasser ausgefüllt wird. Allerdings sind dem Verfasser derzeit keine ozonbeständigen in-out-Module bekannt.

#### Keramische Flachmembranen

Eine erfolgversprechende Entwicklung wurde deshalb in keramischen Flachmembranen gesehen. Keramische Flachmembranen lassen sich relativ einfach mit definierten Porenweiten (z. B. 50 oder 100 nm) herstellen. Die Membranelemente werden zu Modulen zusammengefügt. Der Betrieb erfolgt ähnlich wie bei den Tauchmembranen im Saugbetrieb im offenen Behälter.

In einem weiteren Versuchsschritt sollte nun die Eignung der keramischen Flachmembranen für die ozonunterstützte Filtration untersucht werden. Hierzu wurden

die Stapелеlemente in einem geschlossenen Edelstahltank mit äußeren Anschlüssen angeordnet. In einem offenen Tank könnte Ozon ausgasen, was unbedingt vermieden werden muss. Der geschlossene Tank mit den Modulen wurde mit geringem Überdruck beaufschlagt. Somit wird das zu filtrierende Wasser von außen durch die Membrane gedrückt (out-in-Prinzip). Durch eingebaute Schaugläser konnte die Oberfläche der Flachmembranen jederzeit kontrolliert werden. Die Rückspülung erfolgte durch Umkehrung der Strömungsrichtung mit Unterstützung durch Luft.

Der Modultank (bestückt mit Membranen mit 100 nm Porenweite) wurde in der Containeranlage anstelle eines Polymer-Membranmoduls eingebaut.

Besonders bemerkenswert war die erreichbare enorm hohe konstante Permeabilität von rund 1.000 l/m<sup>2</sup> h bar bei der Keramik-Flachmembrane (Abb. 3). Aber auch die Polymermembrane lieferte mit einer Permeabilität von rund 90 l/h m<sup>2</sup> bar relativ gute Ergebnisse. Ein Einsatz von Chemie zur Regeneration war nie erforderlich. Während der Versuchsdauer wurden Optimierungspotenziale festgestellt und umgesetzt. Diese betrafen insbesondere Maßnahmen zur idealen Ozonisierung bzw. zur Minimierung des Ozonbedarfs.

Durch den Einsatz von Ozon vor der Membrane kann Fouling bewiesenermaßen dauerhaft vermieden werden, sofern mit ozonhaltigem Wasser filtriert wird. Dieser Betriebszustand erfordert aber eine der Membranstufe nachgeschaltete Aktivkohle- bzw. Filterkohlestufe, um das die Membrane passierende Restozon im Was-



ser vollständig zu reduzieren. Letztlich stellt ein Kohlefilter aber eine Keimquelle dar, weshalb wiederum eine betriebsabschließende Desinfektion mit z. B. Chlor erforderlich ist.

### Membranfiltration mit Ozon-Regeneration

Das HG-MFO-Verfahren (DBPa) löst diesen Konflikt dauerhaft. Ozon wird hier ausschließlich zur Regeneration bzw. zum prophylaktischen Minimieren von Foulingschichten im geschlossenen Kreislauf eingesetzt. Im Normalbetrieb wird das als Feed zulaufende Wasser ohne Ozonzusatz über die Membrane filtriert und als Permeat zum Reinwasserbehälter geführt. Die Anlage arbeitet im Normalbetrieb wie eine gewöhnliche Mikrofiltrations- oder Ultrafiltrationsanlage (MF- oder UF-Anlage). Die Regeneration mit Ozon wird bei Bedarf oder sukzessive im direkten Anschluss an einen Spülprozess gestartet. Bei der Regeneration mit Ozon wird ozonhaltiges Wasser in Filtrationsrichtung über die Membrane geführt. Durch die

Ozonung werden die Foulingschichten vollständig abgebaut und die ursprüngliche Leistungsfähigkeit der Membrane wieder hergestellt. Das ozonisierte Wasser wird in einem separaten, geschlossenen Tank zwischengespeichert. Dieser Vorgang wird bis zum Erreichen der Sollwerte aufrechterhalten.

Das HG-MFO-Verfahren erfordert ozonbeständige Membranen aus Keramik oder PVDF. Die Pottingmaterialien sind in der Regel ebenso wie die Modulgehäuse ozonbeständig und aufgrund der nur zeitweisen Ozonisierung langlebig.

MF- und UF-Membrananlagen können mit dem speziellen, von HydroGroup zum Patent angemeldeten Verfahren ohne zusätzliche Chemie betrieben werden. Die Hydrogroup ist neuen Anwendungsfeldern gegenüber offen aufgestellt und freut sich auf Möglichkeiten zur weiteren Verifizierung der gemachten Erfahrungen anhand neuer Einsatzfälle oder Problemstellungen evtl. auch im Rahmen eines Forschungsauftrages. Die prinzipiell noch höheren Membrankosten für die Keramik-

module werden zum Teil durch die höhere erreichbare Permeabilität kompensiert. Mehrkosten für die Ozonerzeugung lassen sich durch den Wegfall der CIP-Stationen für die chemische Reinigung kompensieren. Keramische Membranen stellen damit bereits heute auch eine alternative Lösung zu den klassischen Membran-Trennprozessen dar.

### Autor

Manfred Brugger  
HydroGroup/Hydro-Elektrik GmbH  
Angelestr. 48/50  
88214 Ravensburg  
Tel.: 0751 6009-47  
Fax: 0751 6009-33  
mb@hydrogroup.de  
www.hydrogroup.de



**STÜWA**  
BRUNNENFILTER  
BOHRBEDARF

Ihr Hersteller seit über  
125 Jahren  
Made in Germany



STÜWA Konrad Stükerjürgen GmbH Tel.: 05244 / 407-0 www.stuewa.de

Colshorn  
1/4 Seite hoch  
90 x130