



Institut für Verfahrenstechnik
des industriellen Umweltschutzes
Montanuniversität Leoben
Vorstand: O.Univ.Prof.Dr.mont. W. L. Kepplinger

Peter Tunner-Straße 15, A-8700 Leoben
Tel: (43) 3842-402 5001, Fax: (43) 3842-402 5002
E-Mail: vtiu@unileoben.ac.at



www.vtiu.com

Diplomarbeit

Anwendung von Membranverfahren in der Metall- und Lebensmittelindustrie

erstellt für

STENUM GmbH

Vorgelegt von:

Manuela Zeleznik

9835083

Betreut von:

Ao.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.techn. Josef Draxler, MUL

Dr. Johannes Fresner, STENUM GmbH

Leoben, im September 2004

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

DANKSAGUNG

Zum Zustandekommen und zur erfolgreichen Durchführung der vorliegenden Diplomarbeit hat eine Reihe von Personen einen mehr oder weniger großen Beitrag geleistet. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Ao.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.techn. Josef Draxler vom Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, der mich während der Durchführung der Diplomarbeit betreut hat und mir stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist.

Weiters bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Johannes Fresner und Herrn Dipl.-Ing. Christian Angerbauer von der STENUM GmbH. Ihnen ist in erster Linie die reibungslose Organisation der Diplomarbeit zuzuschreiben.

Herrn Dipl.-Ing. Fritz Kittinger vom Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes danke ich für die zahlreichen wertvollen und teils sehr zeitintensiven Hilfestellungen bei der Durchführung der praktischen Versuche.

Die Mitarbeiter des Labors vom Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik ermöglichten mir die mehr oder minder selbstständige Analysierung der Proben in ihrem Labor. Dafür bedanke ich mich auf das Herzlichste. Besonders danken möchte ich in diesem Zusammenhang Frau Carina Tauterer, die mich in der Durchführung von CSB-Analysen unterwiesen hat und mir bei Bedarf stets helfend zur Seite gestanden ist.

Für zahlreiche hilfreiche Informationen bezüglich des Betriebs und der Handhabung der Membrananlage, welche zu einer (fast) reibungslosen Versuchsdurchführung beigetragen haben, bedanke ich mich bei Herrn Dr. Andreas Lüer von der MinerWa Umwelttechnik GmbH.

Last but not least möchte ich den Sekretärinnen des Instituts für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes für ihre Behilflichkeit bei größeren und kleineren Problemen meinen besonderen Dank aussprechen.

KURZFASSUNG

Anwendung von Membranverfahren in der Metall- und Lebensmittelindustrie

Die vorliegende Diplomarbeit ist Teil eines Projektes namens „KIM“, was für „Kompetenzzentrum Industrieller Membranen“ steht. Ziel des Projektes ist es, aussichtsreiche Anwendungsbereiche für Membranverfahren in steirischen Industriebetrieben – insbesondere in Betrieben der metallver- bzw. -bearbeitenden und der Lebensmittelindustrie – anzugeben, um durch die Schließung von Wasserkreisläufen den Einsatz der Ressource Wasser zu minimieren und Wertstoffe wiederzugewinnen.

Im Wesentlichen bilden zwei große Teile die vorliegende Diplomarbeit: ein Literaturteil und ein praktischer Versuchsteil.

In ersterem sind die Ergebnisse einer umfangreichen Literaturrecherche über bis dato bekannte Einsatzmöglichkeiten von Membranverfahren in der Metall- und der Lebensmittelindustrie – nicht nur steiermark-, sondern weltweit – zusammengefasst. Als Resümee der Recherche kann sehr allgemein angegeben werden, dass Membranverfahren in diesen beiden Industriebereichen heutzutage sehr vielseitig und zum Teil bereits seit mehreren Jahren erfolgreich eingesetzt werden, wobei ständig neue, aussichtsreiche Einsatzgebiete erschlossen werden. Zahlreiche mögliche Anwendungen befinden sich demnach noch in der Entwicklungsphase, einige bereits in einer konkreten Test- bzw. Versuchsphase und eine Vielzahl von verschiedensten Membranverfahren bewährt sich in der Metall- und Lebensmittelindustrie bereits seit Jahren und wird erfolgreich großtechnisch eingesetzt.

Der zweite Teil besteht aus einer ausführlichen Beschreibung von im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführten praktischen Versuchen und deren Ergebnissen. Im Zuge dieser Versuchsreihe wurden 8 verschiedene Prozesswässer aus steirischen Betrieben der Lebensmittel- und der metallver- bzw. -bearbeitenden Industrie ausgewählt und hinsichtlich ihrer prinzipiellen Eignung für eine Behandlung bzw. Aufbereitung mittels verschiedener Ultrafiltrationsmembranen untersucht. Die Proben wurden aus den tatsächlichen Prozessabläufen entnommen und in einer Membrananlage im Labormaßstab gereinigt. Sowohl von den unbehandelten als auch von den behandelten Proben wurden Parameter wie CSB und Optik ermittelt und miteinander verglichen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind entsprechend der Verschiedenartigkeit der untersuchten Proben sehr unterschiedlich. Sie bilden die Grundlage für eine erste Abschätzung der prinzipiellen Durchführbarkeit einer Prozesswasserbehandlung durch Ultrafiltration und für eventuelle weiterführende Maßnahmen mit dem Ziel einer praktischen, großtechnischen Umsetzung.

ABSTRACT

Application of Membrane Processes in the Metal Processing and Food Industry

This thesis is part of the project “KIM” (Kompetenzzentrum Industrieller Membranen – competence centre of industrial membranes). The aim of the project is to identify promising applications for membrane processes in Styrian companies – especially the metal processing and the food industry – to minimise water consumption and to recover recyclable materials by closing water cycles.

This thesis consists of two parts: a literature research and practical experiments.

In the first part the results of an extensive literature research about the state-of-the-art of membrane process applications in the metal processing and the food industry are discussed. The results of this research reveal that membrane processes are already used for many different purposes in these industries. In several cases they have been successfully applied for many years and there is also an ongoing process to introduce this technology to new application areas. Many possible applications are therefore not fully developed yet or are currently in the demonstration phase.

The second part of this thesis consists of a detailed description of the practical experiments and their results. Eight samples of process water from the Styrian metal processing and food industry were analysed regarding their suitability for a treatment by ultra filtration. The samples, which were directly taken from industrial processes, were treated in a laboratory-scale membrane plant. Relevant parameters like the COD and the optics were determined for every sample before and after treatment and the results were compared. The results of the experiments vary significantly, since samples from different processes were analysed. They form the basis for a first estimation of the feasibility of process water treatment by ultra filtration and for further measures to develop industrial, big-scale applications.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Problemstellung.....	5
1.2	Zielsetzung.....	5
2	Allgemeine Grundlagen	7
2.1	Einleitung.....	7
2.2	Membranen.....	11
2.3	Modulkonstruktion.....	15
2.4	Modulanordnung und Einbindung in den Gesamtprozess.....	18
2.5	Begrenzende Faktoren für den Betrieb von Membrananlagen und Gegenmaßnahmen.....	19
2.5.1	Membranschädigung.....	19
2.5.2	Membranverblockung.....	19
2.5.2.1	Fouling.....	19
2.5.2.2	Scaling.....	20
2.5.3	Membranreinigung.....	20
2.6	Membrantrennverfahren in der Industrie.....	21
2.6.1	Einleitung.....	21
2.6.2	Ziele.....	22
2.6.3	Vorteile.....	22
2.6.4	Hemmende Faktoren.....	23
3	Literaturstudie	25
3.1	Einleitung.....	25
3.2	Lebensmittelindustrie.....	25
3.2.1	Einleitung.....	25
3.2.1.1	Behandlung und Aufbereitung von Prozess- bzw. Abwässern.....	26
3.2.1.2	Aufbereitung von Reinigungs- und Prozesschemikalien.....	27
3.2.2	Getränkeindustrie.....	28
3.2.2.1	Einleitung.....	28

3.2.2.2	Wasserrecycling und Laugenaufbereitung bei der Flaschenreinigung	29
3.2.2.3	Aufbereitung von CIP-Chemikalien	32
3.2.2.4	Spülwassermanagement bei Fruchtsaftkonzentrat-Lagertanks	32
3.2.2.5	Behandlung von Abwasser aus der Produktion von Fruchtsaft	33
3.2.2.6	Behandlung von Abwasser aus Brauereien	34
3.2.3	Milchverarbeitende Industrie	35
3.2.3.1	Einleitung	35
3.2.3.2	Molkebehandlung	36
3.2.3.3	Behandlung von Dampfkondensat	38
3.2.3.4	Produkt-Rückgewinnung aus Spülwasser	38
3.2.3.5	Behandlung von verdünnter Magermilch	39
3.2.4	Fleischverarbeitende Industrie	39
3.2.4.1	Einleitung	39
3.2.4.2	Recycling von Kühlduschenabwasser	40
3.2.4.3	Behandlung von Abwasser aus der Verarbeitung von Hühnerfleisch	40
3.2.5	Obst- und gemüseverarbeitende Industrie	41
3.2.5.1	Einleitung	41
3.2.5.2	Prozesswasseraufbereitung	41
3.2.5.3	Aufbereitung von Salatwaschwasser	42
3.2.5.4	Kreislaufführung von Obstwaschwasser	43
3.2.5.5	Aufbereitung von Waschwasser aus der Zitrusfruchtverarbeitung	44
3.2.5.6	Behandlung von Abwässern aus der Kartoffel- und Weizenverarbeitung ...	44
3.2.5.7	Rückgewinnung von Aromastoffen aus Abwässern	44
3.2.6	Verschiedene Industriezweige der Lebensmittelindustrie	46
3.2.6.1	Behandlung von Abwasser aus der Lebensmittelindustrie in Malaysia	46
3.2.6.2	Behandlung von Abwasser aus der Lebensmittelindustrie in England	46
3.2.6.3	Behandlung von Abwasser aus einem Unternehmen zur Erzeugung von Tiefkühlgerichten	47
3.2.6.4	Aufbereitung von Abwasser aus einer Kartoffelstärkefabrik	47
3.2.6.5	Behandlung von Abwasser aus einer Destillerie	48
3.2.6.6	Behandlung von Salzlaken	48
3.3	Metallver- und -bearbeitende Industrie	50
3.3.1	Einleitung	50

3.3.2	Badpflege	51
3.3.2.1	Einleitung.....	51
3.3.2.2	Pflege von Beizbädern durch Dialyse	52
3.3.2.3	Pflege von Entfettungs-/Phosphatierlösungen durch Mikro-/Ultrafiltration ...	52
3.3.2.4	Pflege von Tauchlackierungsbädern durch Ultrafiltration	53
3.3.2.5	Pflege von Ätzlösungen durch Membranelektrolyse.....	54
3.3.2.6	Pflege von Verchromungselektrolyten durch Membranelektrolyse.....	55
3.3.2.7	Pflege von Beizlösungen durch Dialyse.....	56
3.3.3	Badentsorgung	56
3.3.3.1	Einleitung.....	56
3.3.3.2	Badentsorgung durch kombinierte Ultra-/Nanofiltration	56
3.3.3.3	Badentsorgung durch Mikro-/Ultrafiltration.....	57
3.3.4	Behandlung von Spülwasser	57
3.3.4.1	Einleitung.....	57
3.3.4.2	Spülwasserbehandlung durch Umkehrosiose	57
3.3.4.3	Spülwasserbehandlung durch Elektrodialyse	58
3.3.4.4	Spülwasserbehandlung durch Ultrafiltration.....	58
3.3.4.5	Spülwasserbehandlung durch Nanofiltration	59
3.3.5	Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern	60
3.3.5.1	Abwasserbehandlung durch Mikrofiltration	61
3.3.5.2	Abwasserbehandlung durch nicht-dispersive Lösemittelextraktion	62
3.3.5.3	Abwasserbehandlung durch Elektrodialyse	63
3.3.5.4	Abwasserbehandlung mittels trägergebundener Flüssigmembranen.....	63
3.3.5.5	Abwasserbehandlung durch Niederdruck-Umkehrosiose.....	65
3.3.6	Abwasserbehandlung	66
3.3.6.1	Abwasserbehandlung durch Ultrafiltration	66
3.3.6.2	Abwasserbehandlung durch Umkehrosiose	68
3.3.6.3	Abwasserbehandlung mittels Membranbelebungsverfahren	68
4	Praktische Versuche	69
4.1	Einleitung	69
4.2	Proben	69
4.3	CSB-Analyse	71

4.4	Versuchsanlage	71
4.5	Versuchsdurchführung	73
4.6	Versuchsergebnisse und Interpretation	75
4.6.1	Einleitung	75
4.6.2	Allgemeingültige Beobachtungen	75
4.6.3	Probe 1: Flaschenwaschlauge aus der Brauerei Puntigam	76
4.6.4	Probe 2: Flaschenwaschlauge aus der Brauerei Murau	77
4.6.5	Probe 3: Phosphatierbad aus der Johann Pengg AG	78
4.6.6	Probe 4: Entfettungsbad aus der Mosdorfer Verzinkerei GmbH	79
4.6.7	Probe 5: Entfettungsbad aus der Austria Email AG	80
4.6.8	Probe 6: Teilewaschwasser aus der Magna Steyr Fahrzeugtechnik AG & Co KG	81
4.6.9	Probe 7: Entfettungsbad aus der Magna Steyr Fahrzeugtechnik AG & Co KG	82
4.6.10	Probe 8: Teilewaschwasser aus der Fischer Georg GmbH & Co KG	83
5	Diskussion der Ergebnisse	84
6	Zusammenfassung	86
7	Verzeichnisse	87
7.1	Literaturverzeichnis	87
7.2	Abkürzungsverzeichnis	92
7.3	Tabellenverzeichnis	93
7.4	Abbildungsverzeichnis	93

ANHANG: Sämtliche Versuchsergebnisse

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

In den vergangenen 10 bis 20 Jahren haben sich Membranverfahren von exotischen Sonderverfahren zu zuverlässigen Standardverfahren entwickelt. Sie zeichnen sich gegenüber anderen Verfahren zur Aufbereitung und Behandlung von Wasser und Abwasser durch eine Vielzahl von Vorteilen aus. Entsprechend vielseitig sind auch die Einsatzmöglichkeiten, wobei ständig neue Anwendungsbereiche erschlossen werden.

In der steirischen Lebensmittel- und metallver- bzw. -bearbeitenden Industrie hat sich der Einsatz von Membranverfahren aufgrund teilweise sehr schlechter Erfahrungen im Dauerbetrieb bisher nicht bewährt. Um für die Zukunft aussichtsreiche Anwendungsmöglichkeiten von Membranverfahren speziell in diesen Industriebereichen identifizieren zu können, wurde ein Projekt namens „KIM“ ins Leben gerufen. „KIM“ steht für „Kompetenzzentrum Industrieller Membranen“ und wird von der STENUM GmbH, dem Institut für Verfahrenstechnik der Montanuniversität Leoben und dem Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Universität Graz durchgeführt und von der Steirischen Landesregierung gefördert. Die Diplomarbeit ist Teil dieses Projektes und soll einen Beitrag zur Vorbereitung einer breiten Markteinführung von Membranverfahren leisten.

1.2 Zielsetzung

Das mit dem Projekt „KIM“ vorrangig verfolgte Ziel ist es, aussichtsreiche Anwendungsbereiche für Membranverfahren in steirischen Industriebetrieben – insbesondere in Betrieben der metallver- bzw. -bearbeitenden und der Lebensmittelindustrie – anzugeben, um durch die Schließung von Wasserkreisläufen den Einsatz der Ressource Wasser zu minimieren und Wertstoffe wiederzugewinnen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird einerseits eine umfangreiche Literaturrecherche über bis dato bekannte Einsatzmöglichkeiten von Membranverfahren in der Lebensmittel- und der metallver- bzw. -bearbeitenden Industrie auf der ganzen Welt durchgeführt. Sie liefert einen Überblick darüber, in welchen Teilbereichen der Industrie sich der Einsatz dieser relativ neuen Verfahren bereits bewährt hat und großtechnisch erfolgt und wo noch Potential für eine zukünftige erfolgreiche Verwendung vorhanden ist. Die Literaturstudie dient als Anhaltspunkt für mögliche zukünftige Anwendungen von Membranverfahren in steirischen Industriebetrieben. Es werden bei der Recherche nicht nur Ultrafiltrations-, sondern auch alle übrigen Membranverfahren berücksichtigt. Von Relevanz sind – wie oben angedeutet – neben Verfahren, welche bereits großtechnisch eingesetzt werden, auch jene, welche sich noch in der Entwicklungs- oder einer Test- bzw. Versuchsphase befinden.

Zum Zweiten werden mit mehreren Prozesswässern aus steirischen Betrieben der Metall- und Lebensmittelindustrie praktische Versuche durchgeführt. Acht unterschiedliche Prozesswässer

werden von Mitarbeitern der STENUM GmbH nach verschiedenen Gesichtspunkten ausgewählt, aus den tatsächlichen Prozessabläufen entnommen und in einer Membrananlage im Labormaßstab gereinigt. Verschiedene Parameter wie CSB, Optik und Permeatfluss liefern Anhaltspunkte für eine Beurteilung, ob die jeweiligen Proben für eine Reinigung durch Ultrafiltration prinzipiell geeignet sind. Sie bilden die Grundlage für eventuelle weiterführende Maßnahmen mit dem Ziel einer praktischen, großtechnischen Umsetzung von Membranbehandlungsanlagen.

Die Diplomarbeit stellt eine schriftliche Zusammenfassung der genannten Tätigkeiten dar und soll als Teil des Projektes „KIM“ einen Beitrag zur Erreichung der damit verfolgten Ziele leisten.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Einleitung

Membranen (lat. membrana = Häutchen) können als selektive Barrieren zwischen zwei Phasen unterschiedlicher Konzentrationen aufgefasst werden. Es handelt sich um natürlich oder künstlich hergestellte flächige Gebilde, die fluide Phasen oder zwei Volumina einer Phase mit unterschiedlicher Zusammensetzung voneinander zu trennen imstande sind und deren besondere Fähigkeit darin besteht, den Stoffaustausch zwischen ihnen zu ermöglichen.

Membranen trennen zwei nicht mischbare Flüssigkeiten oder eine flüssige und eine gasförmige Phase in gleicher Weise wie Phasengrenzflächen voneinander. Sie unterscheiden sich aber von Grenzflächen dadurch, dass sie aus anderen Stoffen als die beteiligten Phasen aufgebaut sind und fest oder flüssig sein können.

Im weitesten Sinne stellen Membranen eine Art Filter dar, und wie bei der gewöhnlichen Filtration erfolgt die Trennung dadurch, dass mindestens eine Komponente des zu trennenden Gemisches die Membran nahezu ungehindert passieren kann, während andere Komponenten mehr oder weniger stark zurückgehalten werden.

Das Einsatzgemisch, auch als Feed bezeichnet, wird in zwei Produktströme aufgetrennt: das die Membran durchdringende Permeat oder Filtrat und das von der Membran zurückgehaltene Retentat oder Konzentrat (Abbildung 1).

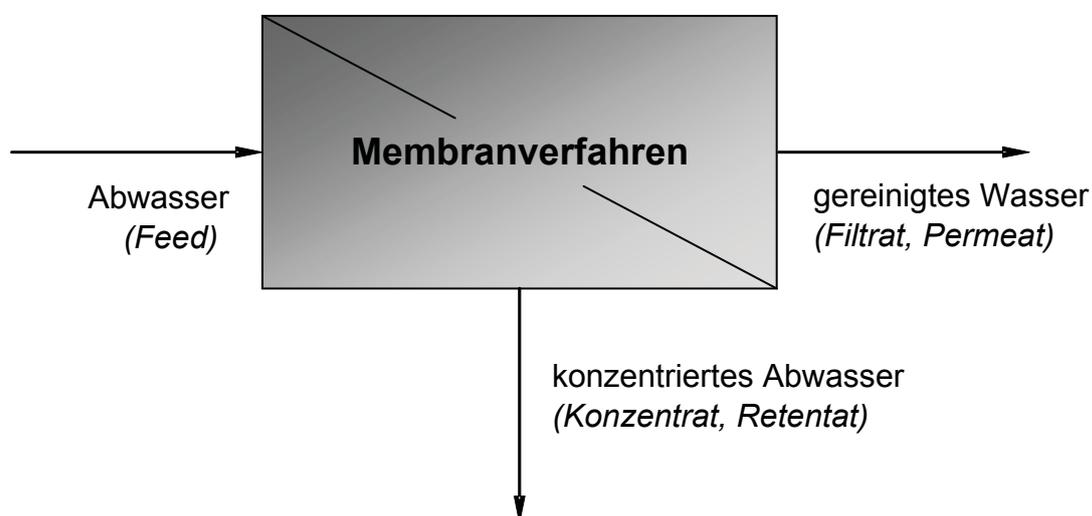


Abbildung 1: Grundprinzip von Membranverfahren

Ein gemeinsames Merkmal aller Membranverfahren ist die membranparallele Überströmung mit der Feedlösung (dynamischer Betrieb, Querstrom- oder Cross-Flow-Filtration). Dabei lagern sich zwar in der Regel Partikel als Deckschicht auf der Membran ab, die Deckschichtbildung

wird durch die Membranüberströmung allerdings kontrolliert. Im Gegensatz dazu wird die Membran bei der gewöhnlichen Filtration orthogonal von der Suspension durchströmt (statischer Betrieb, Dead-End-Filtration), wobei sich alle zurückgehaltenen Partikel auf der Membran ablagern und somit einen zeitlich anwachsenden Filterkuchen bilden (Abbildung 2).

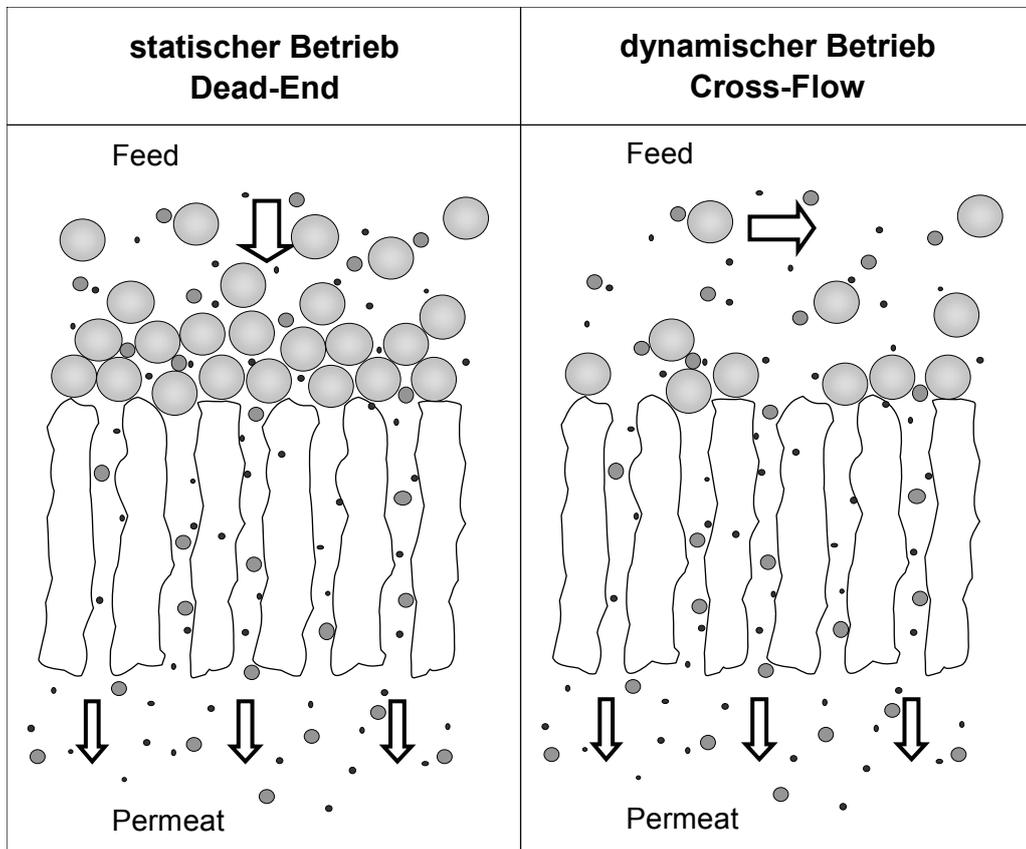


Abbildung 2: Statische und dynamische Betriebsweise

Als weiteres Charakteristikum von Membranverfahren ist die rein physikalische Trennung anzuführen. Die zu trennenden Komponenten werden weder thermisch, noch chemisch oder biologisch verändert und können daher prinzipiell zurückgewonnen und wieder verwendet werden.

Membranverfahren lassen sich hinsichtlich des Aggregatzustandes von Einsatzgemisch und Permeat, der Triebkraft und des Membrantyps unterscheiden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Gebräuchliche Membranprozesse

Membranprozess	Phasen	Triebkraft	Membrantyp
Umkehrosmose	fl / fl	Druckdifferenz bis 200 bar	asymmetrisch, dicht
Nanofiltration	fl / fl	Druckdifferenz bis 60 bar	asymmetrisch, dicht
Ultra-, Mikrofiltration	fl / fl	Druckdifferenz bis 10 bar	asymmetrisch, porös
Dialyse	fl / fl	Konzentrationsdifferenz	symmetrisch, porös
Elektrodialyse	fl / fl	elektrisches Feld	symmetrisch, porös
Pervaporation	fl / g	Druckdifferenz (permeatseitiger Unterdruck)	asymmetrisch, dicht
Dampfpermeation	g / g	Druckdifferenz (permeatseitiger Unterdruck)	asymmetrisch, dicht
Gaspermeation	g / g	Druckdifferenz (permeatseitiger Unterdruck oder feedseitiger Überdruck)	asymmetrisch, dicht

Die druckgetriebenen Verfahren wiederum unterscheiden sich in Bezug auf die Größe bzw. das Molekulargewicht der abzutrennenden Teilchen und bezüglich der Höhe der Druckdifferenz (Abbildung 3).

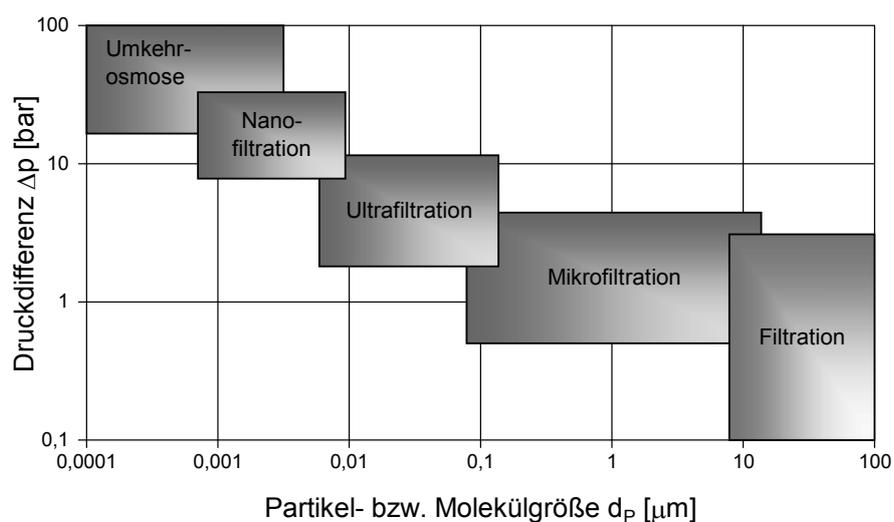


Abbildung 3: Zuordnung der druckgetriebenen Membranverfahren

Ein weiteres Einteilungskriterium für Membranen ist die Art des Stofftransportes. Dieser kann prinzipiell konvektiv oder durch Diffusion erfolgen. Innerhalb von Porenmembranen (porösen Membranen) wird der Stofftransport hauptsächlich durch Konvektion bestimmt. Für die Trenneigenschaften poröser Membranen sind die Porengröße, die Porenstruktur und die Porengrößenverteilung ausschlaggebend. In idealen Lösungs-Diffusions-Membranen (nichtporösen oder dichten Membranen) erfolgt der Stofftransport allein durch Diffusion. Der Trennmechanismus beruht dabei auf den unterschiedlichen Löslichkeiten der im aufzutrennenden System gelösten Komponenten in der Membran und der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit der Stoffe beim Transport durch die Membran.

Zwei Membraneigenschaften sind für die Wirtschaftlichkeit der Trennprozesse von zentraler Bedeutung:

- die Selektivität der Membran, also ihre Fähigkeit, zwischen den Komponenten einer Mischung zu unterscheiden, und
- die Leistungsfähigkeit der Membran, das heißt der zu erzielende Permeatfluss unter bestimmten Betriebsbedingungen.

Während eine geringe Leistung in vielen Fällen relativ leicht durch ein Mehr an Membranfläche ausgeglichen werden kann, macht eine geringe Selektivität mehrstufige Prozesse erforderlich, die gegenüber Alternativverfahren meist nicht konkurrenzfähig sind.

Grundsätzlich zeichnen sich Membranverfahren gegenüber anderen Trennverfahren durch nachfolgend angeführte Eigenschaften aus:

Vorteile:

- geringer Energiebedarf, da die Trennung ohne Phasenänderung erfolgt (Ausnahme: Pervaporation)
- gute Eignung für thermisch empfindliche oder flüchtige Produkte, da die Trennung bei relativ tiefen Temperaturen durchgeführt werden kann
- einfacher apparativer Aufbau
- geringer Raumbedarf
- durch flexible Modulbauweise in viele Prozesse integrierbar
- hohe Betriebssicherheit
- hohe Selektivität hinsichtlich gelöster Komponenten
- hohe Verfügbarkeit
- einfache Bedienbarkeit im Betrieb
- kontinuierliche Betriebsweise, da keine Akkumulation stattfindet und daher keine Regenerationszyklen erforderlich sind
- Chemikaliengabe nicht oder nur in geringen Mengen erforderlich

Nachteile:

- hohe Membrankosten
- vergleichsweise langsamer Trennprozess, wodurch hohe Investitionskosten zur Erzielung großer Leistungen erforderlich sind
- große Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Inhaltsstoffen, was zu schwer kontrollierbaren Verschmutzungen der Membranoberflächen führen kann
- keine Standardisierung möglich (bei neuen Aufgabenstellungen sind praktische Untersuchungen im Labor- und halbtechnischen Maßstab erforderlich)

2.2 Membranen

Das Angebot an selektiven und beständigen Membranmaterialien ist groß. Speziell in den letzten Jahrzehnten wurden große Fortschritte in der Entwicklung immer dünnerer und beständigerer Membranen gemacht und diese Entwicklung hält nach wie vor an.

Im Idealfall sollten Membranwerkstoffe für eine effektive Trennung über folgende Eigenschaften verfügen:

- chemische Beständigkeit (gegenüber der Einsatzlösung und Reinigungschemikalien)
- mechanische Beständigkeit
- thermische Beständigkeit
- hohe Permeabilität
- hohe Selektivität
- einfache Reinigungsmöglichkeit
- niedriger Preis

Diese Parameter sind zum Teil widersprüchlich und lassen sich aus diesem Grund nicht alle in einem Membranwerkstoff vereinen. Je nach Problemstellung kommt daher bestimmten Eigenschaften eine größere Bedeutung zu als anderen. Eine Klassifizierung von Membranen ist hinsichtlich Herkunft, Werkstoff und Struktur möglich (Abbildung 4).

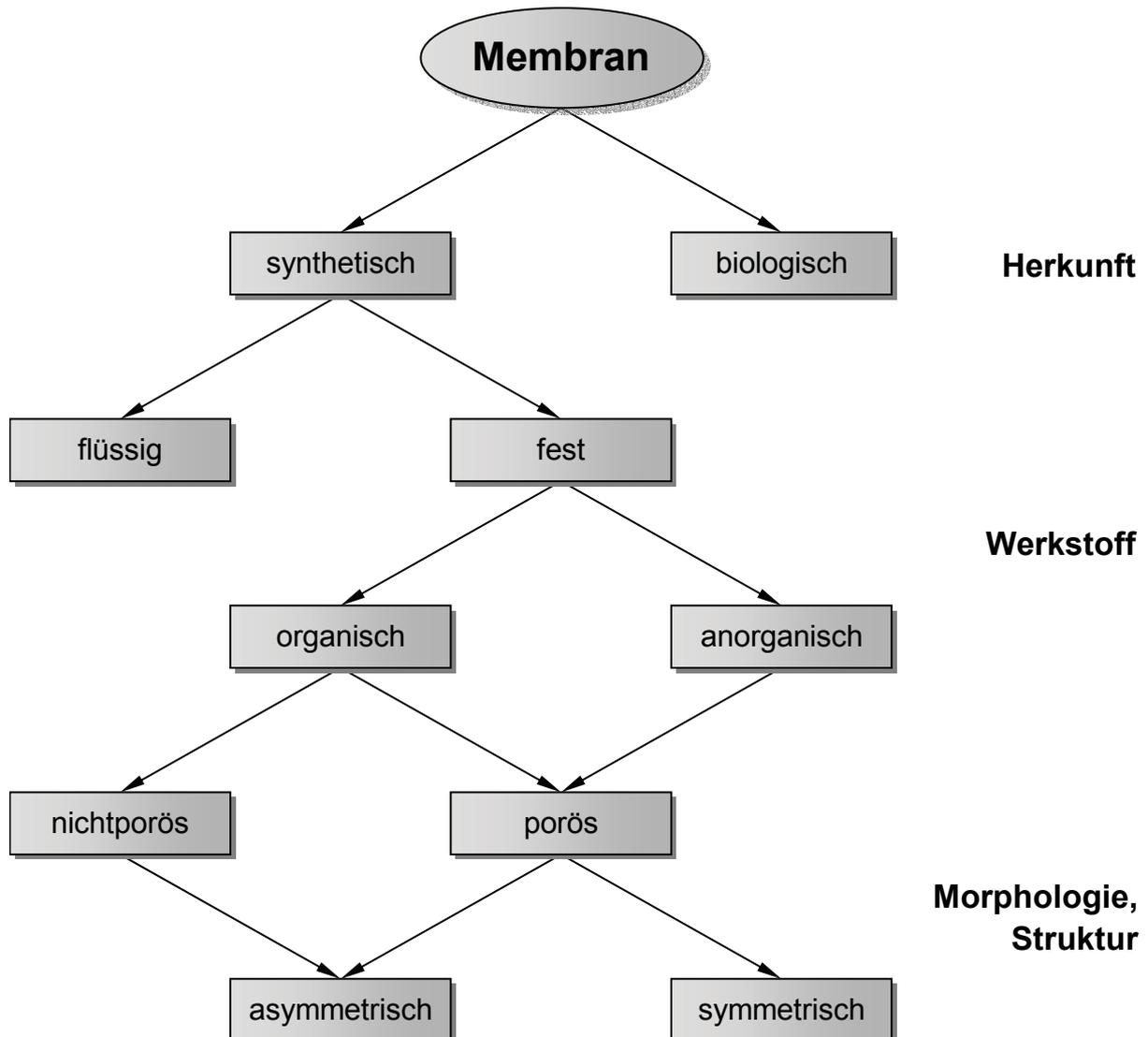


Abbildung 4: Klassifizierung von Membranen

Biologische Membranen sind für jegliches irdische Leben unverzichtbar, da sämtliche Stoffaustauschvorgänge zwischen Zellen und deren Umgebungen über Zellmembranen ablaufen. Sie unterscheiden sich jedoch sowohl hinsichtlich Struktur und Funktionalität, als auch hinsichtlich der Stofftransportmechanismen stark von den für technische Zwecke einsetzbaren synthetischen Membranen.

Der größte Teil der in der Membrantechnik eingesetzten Membranen stützt sich heute auf synthetische Polymermembranen, also auf Membranen aus organischen makromolekularen Verbindungen. Die Eigenschaften von organischen Membranen – sowohl makroskopische wie thermische, chemische und mechanische Beständigkeit, als auch mikroskopische wie beispielsweise die Permeabilität für bestimmte Komponenten – werden von den Struktureigenschaften der Polymere bestimmt. Homogene Membranen sind aus einem Polymer (Unipolymer) oder aus einem thermodynamisch verträglichen Gemisch zweier Polymere

(Interpolymer) hergestellt. Im Gegensatz dazu sind heterogene Membranen zumindest zweiphasig und bestehen aus einem Gemisch miteinander nicht mischbarer Polymere oder aus mehreren Schichten unterschiedlicher Polymere (Composite Membranen).

Zu den anorganischen Membranen zählen Edelstahl-, Glas-, Kohlenstoff- und Keramikmembranen. Sie gewinnen zunehmend an Bedeutung und zeichnen sich gegenüber organischen Materialien vor allem durch folgende Eigenschaften aus:

Vorteile:

- hohe Temperaturbeständigkeit
- hohe chemische Beständigkeit
- lange Lebensdauer (Standzeit)
- Rückspülbarkeit
- einstellbare Trenneigenschaften

Nachteile:

- spröde Werkstoffeigenschaften
- hohe Investitionskosten
- problematische Abdichtung
- geringere Packungsdichte

Es werden heute auch bereits flexible keramische Membranfolien angeboten, welche die Vorteile von starren keramischen Membranen mit jenen von hoch duktilen Polymere Membranen verbinden.

Zu beachten ist, dass nicht jeder Membranwerkstoff für jeden Membranprozess verfügbar ist. UO-Membranen werden zurzeit beispielsweise durchwegs aus Polymeren hergestellt, wohingegen Glas fast ausschließlich für UF-Prozesse verwendet wird.

Die Bezeichnungen „porös“ und „nichtporös“ beziehen sich auf die Größe der Öffnungen in den Oberflächen von Membranen. Die Porendurchmesser poröser Membranen sind größer oder gleich 2 nm, wohingegen jene von unporösen oder dichten Membranen kleiner als 2 nm sind.

Von der Querschnittsstruktur her kann eine Membran symmetrisch oder asymmetrisch sein, also mit über die Membrandicke gleichen oder veränderlichen Eigenschaften. Asymmetrische Membranen bestehen aus einer dünnen, dichten Haut (aktive Schicht) und einer darunter liegenden porösen Stützschiicht. Während die aktive Schicht als die eigentliche selektive Barriere für den Stofftransport die Trennleistung der Membran bestimmt, dient die Stützschiicht nur als Träger der aktiven Schicht und beeinflusst das Trennverhalten nicht.

Weiters wird zwischen geladenen (ionischen) und ungeladenen (nichtionischen) Membranen unterschieden. Erstere werden aus Polymeren mit ionischen Gruppen hergestellt.

Eine spezielle Art von Membranen stellen Flüssigmembranen dar. Dabei handelt es sich um dünne flüssige Filme, die ebenso wie feste Membranen permselektive Eigenschaften besitzen.

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Typen von Flüssigmembranen, nämlich trägergebundene Flüssigmembranen und multiple Emulsions-Flüssigmembranen (Abbildung 5). Bei ersteren füllt die Flüssigkeit die Poren einer geeigneten mikroporösen Membran aus und ist daher in der festen Membranstruktur immobilisiert, was ihre Handhabung vereinfacht. Nachteilig sind eine relativ kleine spezifische Membranfläche und ein permanenter geringer Verlust an Membranmaterial aufgrund einer Restlöslichkeit in der zu trennenden flüssigen Phase. Multiple Flüssigmembranen haben den Vorteil großer spezifischer Membranflächen, allerdings bereitet die Erreichung stabiler Emulsion und die abschließend erforderliche Emulsionstrennung Schwierigkeiten.

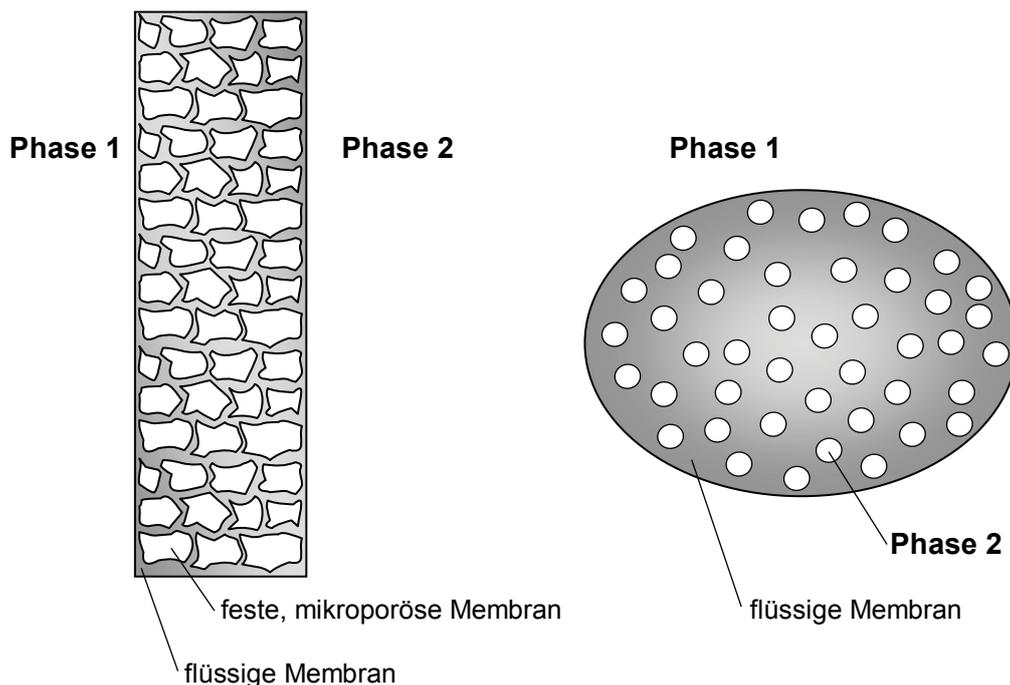


Abbildung 5: Trägergebundene und multiple Emulsions-Flüssigmembranen

Neue Entwicklungen

Die Entwicklung neuer Membranmaterialien mit herausragenden Eigenschaften hinsichtlich Permeabilität und chemischer, thermischer und biologischer Beständigkeit ist voll im Gange.

Von besonderem Interesse ist eine Resistenz von Membranwerkstoffen gegenüber Fouling, was die Entwicklung von Membranen mit geringer Affinität zu bereits identifizierten deckschichtbildenden Komponenten im Zulaufstrom erfordert. Generell wird Fouling eher durch negativ geladene Stoffe verursacht, daher sind in vielen Fällen Membranen mit negativen Ladungen zweckmäßig.

Die Anwendung von Membranen zur Behandlung industrieller Abwässer ist vielfach durch eine geringe Resistenz gegenüber extremen Bedingungen in Bezug auf den pH-Wert und den

Gehalt an organischen Lösungsmitteln stark eingeschränkt, weshalb auch auf diesem Gebiet intensiv geforscht wird.

Generell wird permanent nach Möglichkeiten gesucht, die Membranmaterial- und -herstellkosten – ganz besonders jene von keramischen Materialien – zu reduzieren und damit die Wettbewerbsfähigkeit von Membranverfahren zu erhöhen.

2.3 Modulkonstruktion

Der Modul ist die technische Anordnung von Membranen und bildet das Kernstück jeder Membrananlage.

Folgende Anforderungen werden im Wesentlichen an Membranmodule gestellt:

- gleichmäßige Überströmung der Membranen ohne Totwasserzonen
- hohe Turbulenz auf der Feedseite zur Unterstützung des Massentransfers und zur Verminderung der Deckschichtbildung
- mechanische, thermische und chemische Beständigkeit
- große Packungsdichte (= Verhältnis der Membranfläche zum umbauten Raum)
- gute Reinigungsmöglichkeit
- kostengünstige Herstellung
- geringe Verblockungsneigung
- Möglichkeit eines einfachen und kostengünstigen Membranwechsels
- Design, welches einen modularen Aufbau ermöglicht

Je nach Einsatzzweck kann man aus einer Reihe völlig unterschiedlich konzipierter Modultypen auswählen, welche sich – sieht man von Einzelheiten ab – auf zwei Bauklassen und 6 Bauarten zurückführen lassen: Zu den Schlauchmembranen zählen Rohr-, Kapillar- und Hohlfasermodule, zu den Flachmembranen Platten-, Wickel- und Kissenmodule (Tabelle 2 und Tabelle 3).

Bis auf sehr wenige Ausnahmen sind alle Module so genannte 3-End-Module mit Gleich-, Gegen- oder Kreuzstromführung von Feed, Permeat und Retentat (Abbildung 6).

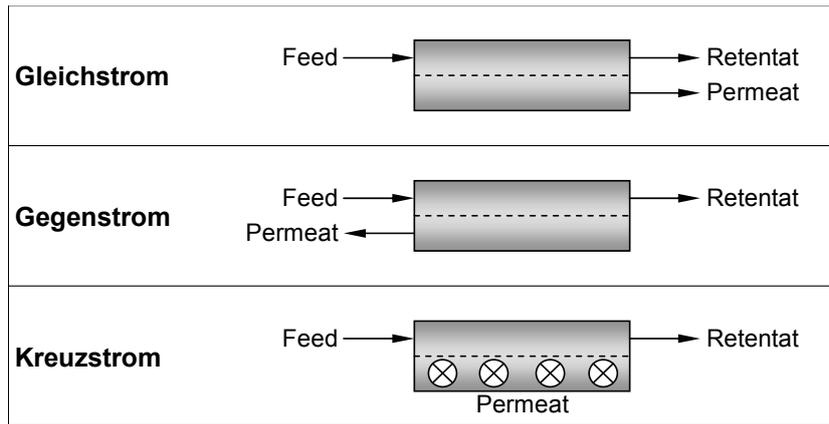


Abbildung 6: 3-End-Module

Tabelle 2: Module mit Schlauchmembran

	Rohrmodul	Kapillarmodul	Hohlfasermodul
Membran	mechanisch abgestützt	selbsttragend	selbsttragend
aktive Trennschicht	innen	innen	innen oder außen
von Zulauf	durchströmt	durchströmt	durch- oder umströmt
Innendurchmesser	6-24 mm	500-600 µm	40-500 µm
Außendurchmesser	7-25 mm	800-7000 µm	80-800 µm
Packungsdichte	< 80 m ² /m ³	< 1000 m ² /m ³	< 10000 m ² /m ³
zulässiger Betriebsdruck	80 bar innen	10 bar innen	15 bar innen, 100 bar außen
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> ○ guter Stofftransport durch turbulente Strömung ○ unempfindlich gegen Verstopfung ○ geringer Druckverlust ○ hohe Druckstabilität 	<ul style="list-style-type: none"> ○ kostengünstige Fertigung ○ hohe Packungsdichte 	<ul style="list-style-type: none"> ○ hohe Packungsdichte ○ niedrige spezifische Membrankosten ○ hohe Druckstabilität bei Außendruck
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> ○ geringe Packungsdichte 	<ul style="list-style-type: none"> ○ schlechter Stoffaustausch durch meist laminare Strömung ○ geringe Druckstabilität 	<ul style="list-style-type: none"> ○ empfindlich gegen Verstopfung ○ teilweise hoher Druckverlust
Einsatzgebiete	UO, UF, MF	UF, MF, GP, DL, PV	UO, GP

Tabelle 3: Module mit Flachmembran

	Plattenmodul	Wickelmodul	Kissenmodul
aktive Trennschicht	-	außen	außen
Verklebung	nein	ja	ja
Packungsdichte	100-400 m ² /m ³	< 1000 m ² /m ³	ca. 4000 m ² /m ³
zulässiger Betriebsdruck	80 bar	80 bar	< 200 bar
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> ○ einzelne Membranen austauschbar ○ kaum verschmutzungsanfällig ○ Membran muss nicht verklebbar sein 	<ul style="list-style-type: none"> ○ kostengünstige Fertigung ○ hohe Packungsdichte ○ guter Stoffaustausch 	<ul style="list-style-type: none"> ○ wenig Dichtungen ○ hohe Druckstabilität ○ geringer Druckverlust permeatseitig ○ kaum verschmutzungsanfällig
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> ○ viele Dichtungen ○ hoher Druckverlust ○ geringe Packungsdichte 	<ul style="list-style-type: none"> ○ schlechte Reinigungsmöglichkeit ○ Membran muss verklebbar sein 	<ul style="list-style-type: none"> ○ geringe Packungsdichte ○ Membran muss verklebbar sein
Einsatzgebiete	UO, UF, ED, PV	UO, NF, UF, GP	UO, NF, UF, GP

Die Auswahl der Module richtet sich nach der Dichte und der Viskosität des zu trennenden Gemisches, der für den Trennprozess erforderlichen Strömung, die wiederum den Stoffübergang kontrolliert, weiters nach den Membran- und Modulwerkstoffen und deren Kosten sowie der Austauschbarkeit und Reinigungsmöglichkeit der Module.

Neue Entwicklungen

In Bezug auf Membrangeometrien gab es in letzter Zeit keinerlei nennenswerte Neuerungen. Praktisch alle Membranelemente sind flach oder zylindrisch konfiguriert.

Ein besonderes Augenmerk wird seit einiger Zeit auf die Entwicklung und Produktion kostengünstigerer Module gelegt, was prinzipiell durch die Verwendung alternativer Materialien oder ein weniger kompliziertes Design erreicht werden kann.

Die Kombination von Belüftung und getauchten Membranen in Membranbioreaktoren stellt eine relativ neue Entwicklung dar. Membranbioreaktoren sind ein Beispiel für einen Hybridprozess, wobei in diesem Fall Belebungsverfahren und Membranfiltration kombiniert werden. Das hohe Foulingpotential des Schlamm-Wasser-Gemisches erfordert einen hohen Grad an Turbulenz an der Membranoberfläche. Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass der Permeatfluss durch eine zweiphasige Luft-Wasser-Strömung entlang der Membranoberfläche deutlich

verbessert werden kann. Eine grobe Blasenbelüftung ist also zur Erzielung eines ausreichenden Permeatflusses zweckmäßig.

Eine weitere Innovation sind Module mit mechanisch bewegten Membranen. Diese Module bestehen aus konventionell gestapelten, scheibenförmigen Membranen, welche in Relation zur strömenden Einsatzflüssigkeit bewegt werden. Der Durchsatz kann auf diese Weise signifikant erhöht werden, allerdings haben diese Systeme einen relativ hohen Energieverbrauch und werden daher bislang nur für die Rückgewinnung hochwertiger Komponenten aus Prozesswässern eingesetzt.

2.4 Modulanordnung und Einbindung in den Gesamtprozess

Das Herzstück jeder Membrananlage ist die Membrantrennstufe. Unter ihr ist der apparative Umfang zu verstehen, der für sich in der Lage ist, eine Trennung auszuführen. In der Regel umfasst eine Membrantrennstufe neben dem Membranmodul bzw. den Membranmodulen eine Speise- und eventuell eine Zirkulationspumpe, die erforderlichen Verrohrungen, Mess-, Steuerungs- und Regelungseinrichtungen und Armaturen.

Meist erfordert die Lösung einer Trennaufgabe den Einsatz mehrerer Module, welche prinzipiell in Reihe oder parallel angeordnet werden können. Während bei der Reihenschaltung alle Module von der gesamten Einsatzlösung durchströmt werden, wird der Zulaufstrom bei paralleler Modulanordnung aufgeteilt (Abbildung 7). Hinsichtlich des Trennergebnisses sind beide Schaltvarianten gleichwertig.

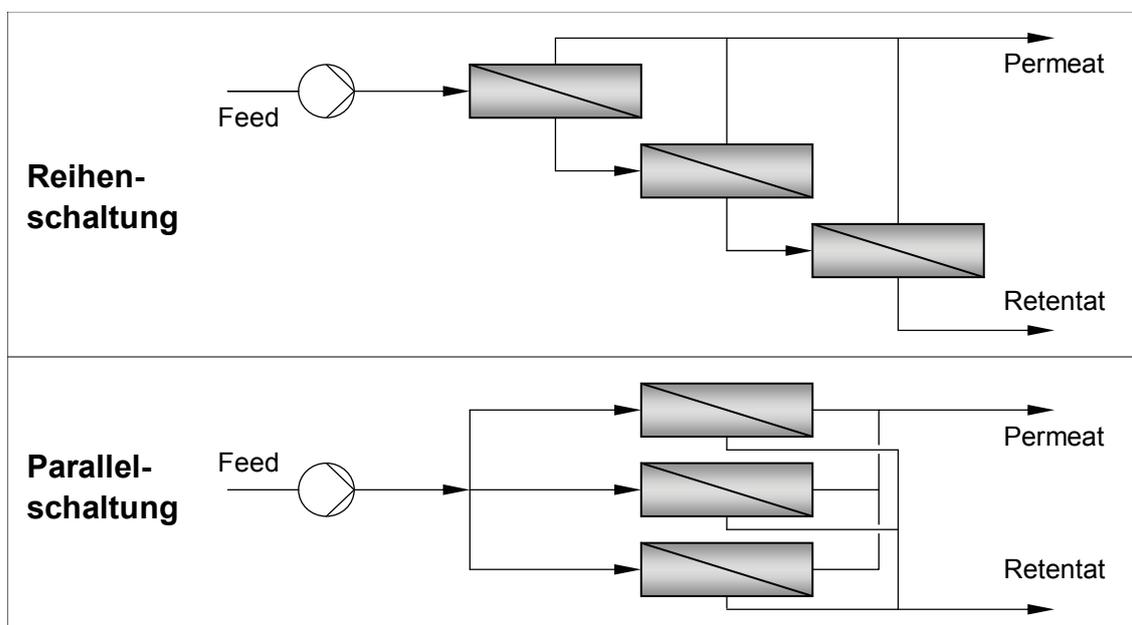


Abbildung 7: Parallel- und Reihenschaltung von Modulen

Über diese beiden grundsätzlichen Verschaltungsmöglichkeiten hinaus gibt es viele verschiedene Arten, wie Module bzw. Modulgruppen angeordnet sein können.

Häufig kann ein gewünschtes Trennziel nicht in einer Stufe erreicht werden, weil entweder die Selektivität der Membran nicht ausreichend hoch ist oder die Produktqualität bei einer geforderten Ausbeute nicht erreicht wird. In diesen Fällen kommen mehrstufige Anlagen – so genannte Membrankaskaden – zum Einsatz.

Gemeinsam mit den Behältern für die Sammlung und Lagerung von Permeat und Retentat, einem Behälter mit der zu trennenden Lösung und den für die Membranreinigung notwendigen apparativen Einrichtungen (CIP-Einrichtungen) bilden die Membrantrennstufen die Membrananlage.

Schließlich muss die Membrananlage in den Gesamtprozess integriert werden. In vielen Fällen sind eine Vorbehandlung der Einsatzlösung und eine Nachbehandlung von Permeat und Retentat in weiteren Behandlungsschritten notwendig.

2.5 Begrenzende Faktoren für den Betrieb von Membrananlagen und Gegenmaßnahmen

2.5.1 Membranschädigung

Zu den membranschädigenden Substanzen zählen Wasser, Säuren und Laugen, organische Lösungsmittel, Bakterien, freies Chlor und freier Sauerstoff.

Der Einfluss von Wasser ist weit weniger bedeutend als der von Säuren und Laugen. Es gibt jedoch bereits Membranen, die auch im sehr sauren bzw. sehr basischen Bereich ausreichend lang stabil sind.

Alle organischen Membranen sind gegenüber organischen Lösungsmitteln empfindlich, wobei die Störeinflüsse stark konzentrationsabhängig sind.

Der Angriff von Membranen durch Bakterien ist ebenfalls nur bei Naturstoffmembranen von Bedeutung, gegenüber Chlor sind diese im Allgemeinen aber stabiler als anorganische Membranen.

Durch die Anwesenheit von Ozon wird jede Membran innerhalb weniger Stunden zerstört.

2.5.2 Membranverblockung

2.5.2.1 Fouling

Unter Fouling versteht man die Membranverblockung infolge von Verschmutzungen. Durch Ablagerung von eingeschleppten kolloidalen oder ungelösten organischen Stoffen auf der Membranoberfläche bzw. in den Membranporen oder durch biologisches Wachstum (Biofouling) kommt es zu einer Deckschichtbildung. Diese sich während des Betriebes bildende Deckschicht

kann vor allem bei UO-Anlagen zu erheblichen Problemen führen, da sie für die permeierenden Komponenten einen erheblichen zusätzlichen Widerstand darstellt und eine drastische Absenkung des Permeatflusses zur Folge hat.

Fouling kann generell nicht verhindert, sondern nur vermindert bzw. reguliert werden. Mehr oder weniger wirksame Maßnahmen, um Fouling entgegenzuwirken, sind eine entsprechende Vorbehandlung der Einsatzlösung durch Filtration oder Flotation und die Schaffung von turbulenten Strömungsbedingungen an der Membranoberfläche, um die sich bildende Deckschicht dünn zu halten. Zur Verhinderung von biologischem Fouling müssen jene Wasserinhaltsstoffe, welche als Nährstoffe für Mikroorganismen dienen können, entfernt werden. Dies ist oftmals nur durch eine Konditionierung des Wassers mit Desinfektionsmitteln möglich.

2.5.2.2 Scaling

Scaling nennt man die Membranverblockung aufgrund von Kristallisation. Als Folge der selektiven Wirkung von Membranen tritt eine Aufkonzentrierung der Inhaltsstoffe an der Membran auf. Wird die Löslichkeitsgrenze von gelösten Komponenten infolge des Konzentrationsanstieges vor der Membran überschritten, fallen bzw. kristallisieren diese Inhaltsstoffe an der Membranoberfläche aus und bilden eine Deckschicht. Die Schichten können sehr kompakt sein und den Permeatfluss auf bis zu 10 % des Ursprungswertes absenken.

Die Vermeidung von Scaling gelingt durch die Verschiebung des pH-Wertes und damit der Löslichkeitsgrenze und/oder der Dosierung von Anti-Scaling-Mitteln (Komplexbildner) bei der Vorbehandlung der Einsatzlösung.

2.5.3 Membranreinigung

Um einem Rückgang der Permeabilität vorbeugend entgegenzuwirken bzw. die sich bildende Deckschicht zu entfernen und dadurch die Permeabilität wieder zu erhöhen ist in bestimmten zeitlichen Abständen eine Reinigung der Membranen erforderlich. Entsprechend der Verschiedenartigkeit der Ursachen für Membranverschmutzungen sind die Reinigungsstrategien an die Abwasserzusammensetzung, die Betriebsweise und die eingesetzten Membranen und Membranmodule anzupassen.

Möglichkeiten der Membranreinigung:

- Spülung: kurzzeitiger Betrieb der Membrananlage mit klarem Wasser ohne Umkehrung der Strömungsrichtung, um die Deckschicht abzuschwemmen und auszutragen
- Rückspülung: kurzzeitige Umkehrung der Strömungsrichtung zur Ablösung der Deckschicht
- Zwischenreinigung: in situ-Reinigung der Membranen mit bestimmten Chemikalienlösungen

- Hauptreinigung: intensive Reinigung der Membranmodule in einem separaten Reinigungsbecken mit verschiedenen Chemikalienlösungen

Die zeitlichen Abstände zwischen den Reinigungsprozessen sind je nach Qualität des Zulaufwassers und der Betriebsweise der Membrananlage festzulegen. Sie können zwischen wenigen Stunden und mehreren Monaten liegen.

[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]

2.6 Membrantrennverfahren in der Industrie

2.6.1 Einleitung

Industriebetriebe zeichnen für ca. ein Viertel des gesamten Wasserverbrauchs verantwortlich. In kaum einer Industriebranche werden nicht tagtäglich große Mengen an Wasser benötigt. Obwohl einige Industriebetriebe das Wasser aus Flüssen oder eigenen Brunnen beziehen, wird der Großteil aus dem öffentlichen Wasserversorgungsnetz entnommen und hat daher Trinkwasserqualität. Für viele industrielle Anwendungen wäre eine dermaßen hohe Wasserqualität nicht notwendig, wohingegen für andere eine weitere Behandlung zur Entfernung mineralischer und organischer Inhaltsstoffe erforderlich ist. Hinsichtlich der steigenden Frischwasserkosten erscheint es sinnvoll, ein besonderes Augenmerk auf Wasserquellen zu legen, welche Wasser entsprechend der für den jeweiligen Prozess benötigten Qualität bereitstellen. Dies kann durch die Aufbereitung des Abwassers in einer betriebsinternen Abwasserreinigungsanlage bis zur gewünschten Reinheit bewerkstelligt werden. Der damit verbundene reduzierte Frischwasserbedarf und geringere in die Kanalisation eingeleitete Abwassermengen bringen nicht nur einen finanziellen Vorteil, sondern sind auch in ökologischer Hinsicht wünschenswert.

Neben den bekannten physikalischen, chemischen und biologischen Verfahren gewannen Membranverfahren – zum Teil in Kombination mit den genannten Verfahren in Form von Hybridprozessen – in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung bei der industriellen Abwasserbehandlung.

Das Einsatzgebiet für Membrantrennverfahren hat sich in den letzten Jahren generell stark vergrößert. Zu den bereits klassischen Einsatzbereichen zählen die Gewinnung von Trink- und Brauchwasser aus Meer- und Brackwasser und die Herstellung von hochreinem Wasser aus Grund- und Oberflächenwasser. In jüngerer Zeit haben sich Membranverfahren wie bereits erwähnt zunehmend für die Lösung unterschiedlichster Problemstellungen in verschiedenen Industriebranchen und im Bereich des Umweltschutzes als wirtschaftliche und zuverlässige Alternativen zu konventionellen Verfahren erwiesen. Sie werden in diesen Gebieten sowohl zur Reinigung und Behandlung von Abwasser, als auch zur Aufbereitung von Prozesswasser eingesetzt.

Der Begriff „Prozesswasser“ ist weit gefasst. Er umfasst beispielsweise das zum Bierbrauen benötigte Wasser, das möglichst viele natürliche Mineralien enthalten soll. Aber auch für

medizinische Produkte in der Pharmaindustrie verwendetes ultrareines Wasser, aus dem alle partikulären und gelösten Substanzen einschließlich Mikroorganismen vollständig entfernt sein müssen, wird als Prozesswasser bezeichnet. Zudem dient Prozesswasser als Hilfsmittel beim Kühlen, Heizen, Spülen und Waschen. So unterschiedlich die Einsatzbereiche auch sind – eine Gemeinsamkeit gibt es: Die Aufbereitung von Prozess(ab)wasser gewinnt zunehmend an Bedeutung und der Markt für entsprechende Aufbereitungsanlagen – speziell für diverse Membrananlagen – wächst kontinuierlich. Die verfahrenstechnischen Integrationsmöglichkeiten dieser Anlagen sind vielfältig. Üblicherweise sind Aufbereitungsanlagen in den Prozess integriert oder unmittelbar nach bzw. vor dem entsprechenden Prozessschritt angeordnet, die Wasseraufbereitung erfolgt also direkt am Entstehungsort.

Die Abwasserbehandlung mit dem primären Ziel der Einhaltung von Emissionsrichtlinien hingegen ist prinzipiell an drei Stellen möglich: erstens vor der Einleitung des Abwassers in die Kanalisation, zweitens im biologischen Abwasserreinigungsprozess (Membranbioreaktoren) und drittens vor der Einleitung in ein öffentliches Gewässer.

Prozessintegrierten Anwendungen ist in der Regel der Vorzug zu geben, da Trennoperationen mittels Membranen vor einer Vermischung mit anderen Abwasserströmen, also bei Gemischen mit höheren Konzentrationen und definierterer Zusammensetzung, effektiver ausgeführt werden können.

2.6.2 Ziele

Die Ziele, die beim Einsatz von Membranverfahren in der Industrie verfolgt werden, können die

- Reinigung des Wassers, z.B. zur
 - Einhaltung von Einleitgrenzwerten oder zur
 - Wiederverwendung im Prozess, und/oder die
- Konzentrierung der Inhaltsstoffe, z.B. zur
 - Wertstoffrückgewinnung oder zur
 - Reduzierung der in die Kanalisation eingeleiteten Abwassermenge

sein.

2.6.3 Vorteile

Die treibenden Faktoren für die Anwendung von Membrantechnologien sind meist behördliche Auflagen, durch die eine Reinigung des Abwassers vor der Ableitung in die Kanalisation vorgeschrieben ist.

Neben der Einhaltung der Abwassergrenzwerte spielen jedoch noch andere Punkte eine wesentliche Rolle. Durch die Verringerung der Abwassermengen bzw. die Verbesserung der Abwasserqualität (geringere Schmutzfrachten) werden die Kosten für die Abwasserentsorgung zum Teil erheblich gesenkt. Der verminderte Bedarf an Frischwasser bei Kreislaufführung sowie

an zugekauften Produktionsmitteln durch Rückgewinnung aus dem Ab- bzw. Prozesswasser verringert ebenfalls die laufenden Kosten.

Unter geeigneten Umständen können durch den Einsatz von Membrantrennanlagen sowohl die Kapazität bestehender Produktionsanlagen vergrößert als auch deren Qualität verbessert werden, sodass zum Beispiel der Ausbau von bestimmten Produktionsstraßen, welcher mit hohen Kosten verbunden wäre, vermieden werden kann.

Aufgrund von Wasserknappheit in bestimmten Regionen ist für viele Unternehmen die weitgehende Unabhängigkeit von der örtlichen Frischwasserversorgung durch Kreislaufführung des Prozesswassers von großer Bedeutung. Zudem stellt die Abkopplung von der Abwassergesetzgebung im Falle einer Kreislaufführung von Prozesswasser einen erheblichen Vorteil dar.

Nicht zuletzt bringt die Anwendung von Membrantechnologien oftmals einen nicht zu vernachlässigenden Imagevorteil für die betreffenden Unternehmen mit sich.

2.6.4 Hemmende Faktoren

Trotz der vielen möglichen Vorteile, die der Einsatz von Membranverfahren in der Industrie mit sich bringen kann, und des allgemein hohen Potentials von Membrantrennverfahren für technische Problemlösungen steht ein voller technischer Durchbruch in vielen möglichen Anwendungsfällen noch aus.

Es gibt eine Reihe von möglichen hemmenden Faktoren, die der Implementierung von Membranverfahren in diversen Industriebetrieben entgegenwirken:

- generell unzureichende Information über Membrantechniken: Die fehlende Bereitschaft in vielen Industriebetrieben, sich mit Membrantechnologien auseinanderzusetzen, und mangelndes Interesse an bzw. mangelnde Motivation für die Implementierung von Membrantechniken bringen in vielen Fällen einen unzureichenden Informationsstand mit sich. Die Gründe dafür liegen in der Regel in der gesicherten Rohstoffver- und Abwasserentsorgung.
- fehlende Erfahrungen: Aufgrund des stark ausgeprägten Konkurrenzdenkens ist der Informationsfluss zwischen Anwendern und möglichen zukünftigen Anwendern von Membrantechnologien gering. Der Erfahrungsaustausch zwischen den Beteiligten wird dadurch stark eingeschränkt.
- wenig Vertrauen: Da es nur wenige Referenzanlagen gibt, ist das Vertrauen in Membrantechnologien in Bezug auf den Nutzen, die Funktionstüchtigkeit und die Betriebssicherheit vielfach sehr gering. Konkurrenzverfahren werden daher oft bevorzugt.
- unsichere Wirtschaftlichkeit: Hohe Investitionskosten und eine schwer einschätzbare Wirtschaftlichkeit von Membranverfahren sind oftmals wesentliche hemmende Faktoren.

- bestehende Anlagen mit langen Abschreibungszeiten: Bereits bestehende, funktionstüchtige alternative Anlagen (z.B. Verdampfer) werden aus wirtschaftlichen Gründen so lange wie möglich genutzt und nicht durch Membrananlagen ersetzt.
- erforderliche Veränderungen: Um den Einsatz von Membranverfahren technisch zu ermöglichen, ist in vielen Fällen die Substitution bestimmter Stoffe im Prozesswasserstrom, eine Veränderung einzelner Prozessschritte oder eine Vorbehandlung des zu behandelnden Abwasserstroms erforderlich.
- schwer zu behandelndes Abwasser: Die meisten Industrieprozesse bestehen aus einer Reihe verschiedener Prozessschritte, aus welchen qualitativ und quantitativ sehr unterschiedliche Abwässer hervorgehen. Diese werden in der Regel vermischt und bilden einen Abwasserstrom, der hinsichtlich Menge und Zusammensetzung starken zeitlichen Schwankungen unterliegt und der für jeden Abwasserbehandlungsprozess, welcher Wasser von verlässlich hoher Qualität bereitstellen soll, eine signifikante Herausforderung darstellt.
- einfache und kostengünstige Abwasserbehandlung in örtlichen Kläranlagen: In konventionellen Kläranlagen können Industrieabwässer in der Regel problemlos behandelt werden. Die zum Teil starken qualitativen und quantitativen Schwankungen werden einfach durch Vermischung mit häuslichen Abwässern ausgeglichen. Die Abwassergebühren sind daher meist nicht sehr hoch, darüber hinaus stellen örtliche Kläranlagen in vielen Fällen Leitungswasser bereit, dessen Qualität für viele Industrieprozesse ausreichend ist.
- keine Standardverfahren: Für die Behandlung von Industrieabwasser gibt es keine Standardverfahren. Es sind für jeden Einzelfall gründliche Überlegungen und eine jeweils angepasste technische Lösung erforderlich. Praktische Untersuchungen im Labor- und im halbtechnischen Maßstab sind bei neuen Aufgabenstellungen in jedem Fall unumgänglich.

[5, 6, 8, 10, 13, 14, 15]

3 Literaturstudie

3.1 Einleitung

Die Ergebnisse der im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführten Literaturrecherche über bis dato bekannte Einsatzmöglichkeiten von Membranverfahren in der Lebensmittel- und der metallver- bzw. -bearbeitenden Industrie, und zwar weltweit betrachtet, sind in diesem Kapitel wiedergegeben bzw. zusammengefasst.

Es konnten zahlreiche Literaturstellen zum Thema gefunden werden, wobei es sich einerseits um sehr allgemein gehaltene Artikel über den generellen Einsatz von Membranverfahren in bestimmten Industriesparten, andererseits um die Beschreibung ganz konkreter Anwendungen handelt. Beide Arten von Literaturstellen waren für die Recherche gleichermaßen von Relevanz und wurden daher entsprechend berücksichtigt. Der Großteil der Artikel ist in englischer Sprache verfasst und erwartungsgemäß neueren Datums. Die nachfolgenden Unterkapitel stellen inhaltliche Zusammenfassungen der Literaturstellen in deutscher Sprache dar, wobei eine Gliederung derselben nach verschiedenen Gesichtspunkten vorgenommen wurde.

Die Recherche wurde vorrangig über das Internet durchgeführt, wobei die konkreten Informationen bis auf wenige Ausnahmen nicht direkt im World Wide Web verfügbar waren. Vielmehr stellte das Internet eine Hilfestellung für das Auffinden der gesuchten Informationen dar, fungierte also gewissermaßen als Wegweiser zu Artikeln in speziellen Büchern oder bestimmten Zeitschriften. Erstere wurden letztendlich von der Bibliothek der Montanuniversität Leoben selbst oder über diese von anderen österreichischen Universitätsbibliotheken geliehen, die Zeitschriftenartikel größtenteils über „Science Direct“, eine kostenpflichtige Datenbank, zu der Universitätsangehörige Zugang haben, bezogen.

Es sei angemerkt, dass bei der Literaturstudie nicht nur Ultrafiltrations-, sondern auch alle übrigen Membranverfahren berücksichtigt wurden. Neben Verfahren, welche bereits großtechnisch eingesetzt werden, waren auch jene, welche sich noch in der Entwicklungs- oder einer Test- bzw. Versuchsphase befinden, für die Recherche von Relevanz.

3.2 Lebensmittelindustrie

3.2.1 Einleitung

Membranverfahren werden in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie vielseitig eingesetzt. Dabei wird in der Regel eines der vier folgenden Ziele verfolgt:

- Produktaufwertung
- Reinwasserherstellung
- Prozessoptimierung
- Abfall- bzw. Abwasserbehandlung oder -reduktion

Im Folgenden wird im Großen und Ganzen nur auf die beiden letzten Punkte eingegangen, da nur diese im Sinne eines „industriellen Umweltschutzes“ relevant sind.

3.2.1.1 Behandlung und Aufbereitung von Prozess- bzw. Abwässern

Die Lebensmittelindustrie ist von wasserintensiven Produktionsprozessen geprägt. Mehr als 60 % des gesamten Wasseraufkommens in der Lebensmittelindustrie haben Trinkwasserqualität, bei Brauereien und Mineralbrunnen und in der Milchverarbeitung liegt der Anteil prozessbedingt deutlich höher. Das Verhältnis von Abwasser- zu Wasseraufkommen betrug 1998 in der Lebensmittelindustrie 0,85. Der Großteil des benötigten Wassers wird – neben dessen Verwendung als Rohstoff für verschiedene Getränke – für Wasch- und Reinigungszwecke eingesetzt.

Die in Betrieben der Lebensmittel- und Getränkeindustrie generierten Prozess- bzw. Abwässer sind durch sehr unterschiedliche Verschmutzungsgrade gekennzeichnet. In vielen Fällen werden sie in Misch- und Ausgleichstanks, wo teilweise eine biologische Behandlung stattfindet, gesammelt, anschließend in die Kanalisation eingeleitet und schließlich in einer öffentlichen biologischen Kläranlage behandelt.

Aufgrund der ständig strenger werdenden Abwassereinleitbedingungen ziehen immer mehr Unternehmen eine Abwasserreinigung vor Ort in Erwägung, da die Kosten dafür oft geringer sind als für die Einleitung unbehandelten Abwassers in das kommunale Abwassernetz. Vielfach erfolgt die Abwasserbehandlung mittels Membranverfahren. Ziel dabei ist es, den Abwasserstrom in einen möglichst hohen Anteil an Permeat, welches den Direkteinleitbedingungen genügt, und einen geringen Anteil an stark angereichertem Konzentrat, welches letztendlich entsorgt wird, aufzutrennen.

Das Prozesswasser kann aber auch betriebsintern zur Produktrückgewinnung oder Wasserwiederverwendung im Unternehmen gezielt behandelt werden. Allerdings sind die Anforderungen an aufbereitetes und in der Lebensmittel- bzw. Getränkeindustrie wieder eingesetztes Wasser sehr hoch. Es muss generell mindestens Trinkwasserqualität haben, für bestimmte Anwendungen, wie für die Verwendung als Kesselspeisewasser oder als warmes Reinigungswasser, gelten sogar noch strengere Bestimmungen. Aus Marketinggründen wird recyceltes Wasser in der Lebensmittelindustrie nicht als Produktbestandteil oder für Prozesse, in denen Wasser in Kontakt mit Produkten kommt, eingesetzt, auch wenn dies vom Gesichtspunkt der Wasserreinheit aus möglich wäre.

Die zur Aufbereitung des anfallenden Abwasser(teil)stroms notwendigen Verfahrensschritte sind in Abhängigkeit von

- der Zusammensetzung und Höhe der Fracht,
- der Gleichmäßigkeit von Fracht und Volumenstrom über die Zeit und
- dem gewünschten Aufbereitungsziel (Indirekteinleitung, Direkteinleitung, Wiederverwendung als Betriebswasser)

auszuwählen und aufeinander abzustimmen. Es ist stets eine genaue Betrachtung des konkreten Einzelfalls erforderlich und oft bedarf es mehrmonatiger Pilotversuche vor Ort, um die Anlagenkonfiguration und die notwendigen Auslegungsparameter für eine großtechnische Anlage festlegen und absichern zu können.

Generell erfolgt die Behandlung und Aufbereitung von Prozess- bzw. Abwässern meist nach folgendem Schema unter Verwendung nachstehender Verfahren:

- Vorbehandlung
 - Vergleichmäßigung von Volumenstrom und Konzentrationen in Misch- und Ausgleichsbecken
 - Konditionierung des Mischabwassers gemäß den Anforderungen nachfolgender Aufbereitungssysteme
 - Abtrennung ungelöster, grob- und gegebenenfalls feindisperser Abwasserinhaltsstoffe durch Rechen-, Sieb-, Sedimentations-, Flotationsanlagen, Hydrozyklone, Zentrifugen, Dekanter, etc.
- weiterführende Behandlung
 - biologischer Abbau von gelöster und ungelöster organischer Fracht durch aerobiologische Verfahren (unter anderem Membranbelebungsverfahren) oder anaerobiologische Verfahren
 - Abbau biologisch nicht bzw. schwer abbaubarer organischer Stoffe, häufig durch Oxidationsverfahren
 - Abtrennung gelöster organischer und anorganischer Fracht durch Membrantrennverfahren, Verdampfung oder Fällung
- Endreinigung
 - weitergehende Abtrennung bzw. Abbau gelöster Abwasserinhaltsstoffe häufig durch Membranverfahren
 - Desinfektion zur Sicherstellung von Trinkwasserqualität durch UV-Desinfektion oder chemische Desinfektion

3.2.1.2 Aufbereitung von Reinigungs- und Prozesschemikalien

Die Rückgewinnung und Wiederverwendung von reinigenden und verarbeitenden Chemikalien gewinnt in der Lebensmittelindustrie zunehmend an Bedeutung. Ein Grund dafür sind die strenger werdenden Umweltauflagen. Hinzu kommt, dass sich für die Unternehmen durch eine Chemikalienaufbereitung oft nicht zu vernachlässigende Vorteile ergeben. Diese können sich z.B. in Form von geringeren Prozesskosten, einer höheren Produktqualität, der Generierung von neuen Produkten aus vormals verbrauchten, zu behandelnden oder zu entsorgenden Strömen, einen geringeren Energie-, Wasser- und Abfallbehandlungsbedarf manifestieren.

Aufgrund mehr oder weniger hoher Phosphat-, Nitrat- und sonstiger Additivgehalte, schwankender pH-Werte und hoher Salzfrachten von Chemikalienlösungen ist deren Behandlung in herkömmlichen Abfallbehandlungsanlagen oft problematisch. Daher sind Unternehmen zunehmend dazu angehalten, den Verbrauch derartiger Chemikalien durch sparsameren Einsatz oder durch gezieltes Recycling zu minimieren.

In der Regel erfolgt die Aufbereitung von Chemikalienlösungen nach folgendem Prinzip:

- Vorbehandlung, z.B. durch Flotation zur Entfernung größerer Partikel oder durch Adsorption zur Entfernung von Farbe
- Aufbereitung durch Membran- oder andere Verfahren
- Nachbehandlung durch UV-Bestrahlung oder Pasteurisierung zur Sicherstellung der mikrobiologischen Reinheit
- Ausgleich von Verlusten durch Zufügen angemessener Mengen frischer Chemikalien

Die beiden grundlegenden Betriebsweisen von Prozessen für die Aufbereitung von Chemikalien, im Speziellen CIP-Chemikalien, mittels Membranverfahren sind der Chargen- und der kontinuierliche Betrieb.

Bei der Chargenbetriebsweise wird die verbrauchte Lösung in einen Speicherbehälter und anschließend durch eine Membraneinheit gepumpt, unabhängig vom normalen Betriebsablauf. Sobald das benötigte Volumen an Permeat vorhanden ist, wird dieses zur neuerlichen Verwendung in das CIP-System zurückgeleitet. Das volumenmäßig stark reduzierte Retentat wird entfernt und entsorgt.

Beim kontinuierlichen Betrieb erfolgt die Reinigung der CIP-Lösung – wie bereits aus dem Namen hervorgeht – kontinuierlich und parallel zu deren Verwendung für Reinigungszwecke. Die verbrauchte Lösung wird sofort zur Membraneinheit gepumpt und das Permeat direkt in den Tank des CIP-Systems zurückgeleitet. Das Retentat wird für eine weitere Behandlung gespeichert oder entsorgt.

[7, 16, 17, 18]

3.2.2 Getränkeindustrie

3.2.2.1 Einleitung

Membranverfahren können einen wertvollen Beitrag zur wirtschaftlichen Schließung von Wasserkreisläufen leisten. Beispiele für die Anwendung von Membranverfahren in der Getränkeindustrie sind die Aufbereitung und Rückgewinnung von Laugen aus Flaschenwaschmaschinen und CIP-Anlagen sowie die Aufbereitung schwach belasteter Brüdenkondensate und/oder Nachspülwässer. [17]

3.2.2.2 Wasserrecycling und Laugenaufbereitung bei der Flaschenreinigung

Flaschenwaschmaschinen zur Reinigung von Mehrweggebinden sind weltweit im Einsatz und verbrauchen Laugen, Wasser und Energie als wichtigste Konsumenten in der Mehrweg-Abfülllinie. Durch den Einsatz von Membranverfahren ist eine Rückgewinnung von Säuren, Laugen und Wasser möglich, was zu einer Einsparung von Kosten für primär eingesetzte Chemikalien und für die Neutralisation der verbrauchten Lösungen sowie für deren Entsorgung führt. Abgesehen davon ist eine mono-funktionale Verwendung von Säuren, Laugen und Wasser unter dem Aspekt eines produktionsintegrierten Umweltschutzes bzw. im Sinne einer Kreislaufwirtschaft nicht zu vertreten. [19]

3.2.2.2.1 Wasserrecycling

Flaschenwaschmaschinen sind nach der eigentlichen Getränkeherstellung die Hauptwasserverbraucher in der Abfülllinie. Ein Großteil des für die Flaschenreinigung eingesetzten Wassers wird für die Frischwassereindüsung beim Austritt der Flaschen aus den Laugenbädern benötigt, welche mit mehreren aufeinander folgenden Frischwasserspritzrohren der rückstandsfreien Ausspülung sowie der Abkühlung der Flaschen dient.

Mikrofiltration

Das folgende Verfahrensbeispiel kam bereits in mehreren Fällen erfolgreich zur Nachrüstung älterer Flaschenreinigungsmaschinen zum Einsatz.

Das von den Spritzrohren 2 und 3 ablaufende Wasser wird durch eine Wanne aufgefangen und über ein Stecksieb dem Vorlagebehälter zugeführt. Anschließend wird es in einem zweistufigen Verfahren mit einem Feinfilter (MF-Membran) zur Entfernung partikulärer Stoffe sowie einer UV-Anlage zur Entkeimung aufbereitet. Das so gewonnene Wasser hat Trinkwasserqualität und wird im Spritzrohr 1 wiedereingesetzt.

Das geschilderte Verfahren ist weitgehend automatisiert und führt im Vergleich zur herkömmlichen Methode zu einer Senkung des Wasserverbrauchs in den Flaschenwaschmaschinen um ein Drittel bis die Hälfte. [17]

Umkehrosmose

Ein sinnvoller Ausgangspunkt für Wasserrecycling ist der Ablauf des ersten Spülbades (Ablauf Warmwasser). Dieses hat eine definierte, vergleichsweise hohe Belastung. Damit eine uneingeschränkte Wiederverwendung des Spülwassers gewährleistet ist, müssen Alkalität, CSB und mikrobiologische Aktivität gesenkt und Partikel abgetrennt werden.

Folgende verfahrenstechnische Risiken ergeben sich bei der Behandlung dieses Abwassers:

- hohes Foulingpotential des Rohwassers: Diesem Risiko kann nur durch entsprechende Membranauswahl und -pflege begegnet werden.

- mikrobiologische Aktivität: Das Rohwasser bietet unter anderem durch einen pH-Wert von ca. 11,5, einen relativ hohen CSB und eine Temperatur zwischen 30 und 40°C nahezu ideale Lebens- und Wachstumsbedingungen für diverse Kulturen.
- partikuläre Belastung durch Papierflusen

Ein mögliches Aufbereitungssystem besteht aus nachstehenden drei Verfahrensschritten: In einer ersten Stufe wird das Rohwasser mittels Rückspülfiltern mit einer Trenngrenze von 30 nm vorbehandelt. Dadurch werden Bakterien und Papierflusen abgetrennt. Die Filtratausbeute ist größer als 90 %. Anschließend wird das Wasser in einer UO-Anlage entsalzt. Zur Erhöhung des Salzurückhalts wird das Rohwasser im Verlauf der Aufbereitung mit Kohlensäure teilneutralisiert. Die dritte Stufe ist eine UV-Desinfektionseinheit und stellt eine Sicherheitsstufe vor der Abgabe des Produktwassers an die Flaschenwaschmaschine dar. [19]

Nanofiltration

Im Rahmen einer Studie über die Behandlung von schwach kontaminierten Prozesswässern aus der Lebensmittel- und Getränkeindustrie wurde das Spülwasser aus einer Flaschenwaschmaschine in nachfolgend beschriebener Demonstrationsanlage behandelt. Bei der betrachteten Flaschenwaschmaschine handelt es sich um eine relativ alte Konstruktion, bei der Getränkereste, welche sich in den zu reinigenden Flaschen befinden, in das Spülbad entleert werden. Der CSB des Spülbades kann daher abhängig von der Art der Getränke sehr unterschiedlich sein. Mineralwasserreste beispielsweise bewirken einen niedrigeren CSB als Fruchtsaftreste.

Die Demonstrationsanlage, bestehend aus drei Stufen (Vorbehandlung, eigentliche Behandlung, Nachbehandlung), hatte eine Kapazität von 1 bis 2 m³/h.

Die Vorbehandlung von Prozesswässern hat einen erheblichen Einfluss auf das gesamte Konzept. Durch eine entsprechende Vorbehandlung können Betriebskosten reduziert und eine ausreichende Permeabilität in den anschließenden Behandlungseinheiten sichergestellt werden. Die Vorbehandlungsstufe der beschriebenen Demonstrationsanlage bestand aus einem Bandfilter, einer zweistufigen Kerzenfiltration und einer UV-Vordesinfektion zur Verhinderung von Membranfouling in der nachfolgenden Membrananlage.

Die eigentliche Behandlung des Prozesswassers erfolgte mittels einer NF-Membran in Form eines Wickelmoduls.

Die Nachbehandlungsstufe, durch welche sichergestellt werden sollte, dass die Anforderungen des Abwassers bezüglich restlicher organischer und anorganischer Verunreinigungen und Mikroorganismen erfüllt wurden, bestand aus einer Niederdruck-UO-Membran und einer abschließenden UV-Desinfektion.

Eine CIP-Station war in die Demonstrationsanlage integriert. Der Reinigungsprozess erfolgte optimiert, kontrolliert und automatisiert.

Mit vorwiegend Mineralwasserresten kontaminiertes Spülwasser konnte durch die Behandlung in der beschriebenen Pilotanlage so gut gereinigt werden, dass es den Anforderungen für Trinkwasser entsprach und im Prozess wiedereingesetzt werden konnte. Die Behandlung von stärker, z.B. durch Fruchtsaftreste, kontaminiertem Spülwasser verlief nicht so erfolgreich. Ohne weitere Behandlung war eine Verwendung des gereinigten Prozesswassers nicht möglich. [20]

3.2.2.2 Laugenaufbereitung

Neben der konventionell durchgeführten Pflege von Flaschenwaschlaugen durch Sedimentation kommen heute bereits in einigen Fällen Membranverfahren (MF, UF, NF) zum Einsatz. Daraus ergeben sich folgende Vorteile:

- Die Membran bildet eine absolute physikalische Barriere zum Filtrat,
- die Qualität des Filtrats ist konstant,
- der Platzbedarf ist gering,
- der Automatisierungsgrad ist sehr hoch,
- der Chemikalien- und Energiebedarf ist relativ gering.

Wichtige Kriterien für eine Beurteilung der Eignung eines Reinigungsverfahrens zur Aufbereitung von Flaschenwaschlaugen sind die Verringerung des CSBs und die Entfernung von partikulären Verunreinigungen, Schwermetallen und Härtebildnern.

Der relativ hohe CSB von Flaschenwaschlaugen ergibt sich vor allem durch im Zuge der Flaschenreinigung eingetragene Getränke- und Etikettenreste. Ein hoher CSB verschlechtert die Prozessqualität der Flaschenwaschlaugen und führt zu verstärkter Schaumbildung. Durch den Einsatz von MF-Membranen kann eine Reduzierung des CSBs um 20 bis 30 % erzielt werden, durch UF-Membranen um 30 bis 40 % und durch NF-Membranen um 90 bis 95 %. Partikuläre Verunreinigungen wie abgelöste Etiketten, Staub, Glas- und Kunststoffsplitter werden durch Membranen zur Gänze entfernt, ebenso Schwermetalle und Härtebildner.

Gleichzeitig lässt sich ein Additiv-Rückhalt von 90 bis 95 % bei keinem der drei Membranverfahren vermeiden.

Durch die Aufbereitung von Flaschenwaschlaugen mittels Membranen sind Einsparungen an Natronlauge, Reinigungsadditiven, Antischaum- und Antistein-Komponenten und Desinfektionschemikalien möglich. Weiters bedingt eine deutlich geringere Viskosität der aufbereiteten Waschlaugen ein verbessertes Abtropfverhalten an Flaschen und Körben und dadurch eine verminderte Verschleppung. Durch die Entfernung von Härtebildnern aus den Waschlaugen können die Versteinerung der Waschmaschinen reduziert und die Wartungsintervalle vergrößert werden.

Der technische Erfolg von Membrananlagen zur Laugenaufbereitung wurde durch den Betrieb diverser Referenzanlagen bestätigt und die Wirtschaftlichkeit derartiger Verfahren nachgewiesen. [19]

3.2.2.3 Aufbereitung von CIP-Chemikalien

Um die erforderlichen hygienischen Bedingungen in lebensmittelverarbeitenden Betrieben aufrecht zu erhalten, werden die diversen Apparate, Filter und Rohrleitungen regelmäßig mit Laugen und Säuren gereinigt. Die Chemikalien werden bei ca. 80°C umgepumpt und anschließend mit Luft und Wasser ausgeschoben. Nach der Reinigung wird die Lauge in einen Stapelbehälter zurückgeführt und bei Erreichen des maximalen Schmutztragevermögens neutralisiert und entsorgt.

Folgende Bestandteile sind in den gebrauchten Reinigungslösungen enthalten:

- emulgierte Öle und Fette
- suspendierte Teilchen
- gelöste organische Verbindungen: Die organische Fracht wird mit der Zeit hydrolysiert und in kleinere Molekülfragmente zerlegt, was eine Dunkelfärbung der Lauge, Geruchsbildung und eine zunehmende Tendenz zur Schaumbildung nach sich zieht.
- Carbonate: Diese werden durch das Verdrängen der Lauge mit Luft eingetragen. Sie erhöhen die Leitfähigkeit der Lauge und beeinflussen dadurch die leitfähigkeitsgesteuerte Dosiertechnik hinsichtlich einer Zugabe von Additiven. Außerdem führen sie zu anorganischem Scaling an Behälteroberflächen.

Durch den Einsatz einer NF-Filtrationsanlage zur Aufbereitung wird eine Laugenqualität erreicht, die den Eingangsbedingungen entspricht. Das Permeat ist farblos und transparent, die Reinigungswirkung der aufbereiteten Natronlauge ist aufgrund des niedrigen Gehalts an Natriumcarbonat unvermindert und durch den geringen CSB nach der Membrantrennung ist auch im Langzeiteinsatz keine Akkumulation von organischen Bestandteilen zu erwarten.

Die Vorteile, die sich durch eine Laugenaufbereitung mittels NF-Membran ergeben, sind

- eine Einsparung an Lauge und vorbehandeltem Wasser,
- ein geringerer Bedarf an Antischaum-Additiven und
- ein reduzierter Verbrauch von Reinigungsadditiven. [19]

3.2.2.4 Spülwassermanagement bei Fruchtsaftkonzentrat-Lagertanks

Die Reinigung von Fruchtsaftkonzentrat-Lagertanks erfolgt häufig in einem sechsstufigen Prozess, welcher sich aus den folgenden Schritten zusammensetzt: Vorspülung, Laugenspülung, Zwischenspülung, Säurespülung, Nachspülung mit Frischwasser, Desinfektion.

Eine weitgehende Wasser-Wiederverwendung kann durch das folgende Konzept erzielt werden:

- Reinigung des Abwassers aus der Vorspülung durch Umkehrosmose: Das dabei anfallende Permeat kann erneut für die Vorspülung, das Konzentrat, in dem die aus dem Lagertank ausgeschwemmten Fruchtsaftkonzentratreste einschließlich der gelösten organischen und anorganischen Komponenten aufkonzentriert vorliegen, beispielsweise in der Tierfütterung

eingesetzt werden. Abwasser aus der Vorspülung wird durch dieses Konzept vollständig vermieden.

- Reinigung der bei der zweiten Spülung eingesetzten Lauge mit Reinigungs-Zusatzstoffen durch Mikrofiltration: Daraus ergeben sich die beiden Teilströme Reinigungsmittel, welches wieder verwendet werden kann, und eine belastete Restmenge, die neutralisiert und entsorgt werden muss. Neben den Wasser- und Zusatzstoffmengen wird auch die sonst zur Neutralisation notwendige Säuremenge drastisch reduziert, da eine zügliche Wiederverwendung der Lauge möglich ist. Ähnliche Reinigungsmöglichkeiten ergeben sich auch für die Säure aus der vierten Spülung.

Eine Teilmengen-Wiederverwertung des Abwassers aus der Zwischenspülung sowie der Endspülung ist nicht zweckmäßig, da eine Verwertbarkeit des Retentats (Fruchtsaftkonzentrat) aufgrund von Säuren- und Laugenresten nicht möglich ist.

Das beschriebene Konzept ermöglicht eine Einsparung von 75 bis 80 % des ursprünglich verbrauchten Wassers und leistet einen beträchtlichen Beitrag zur Senkung von Betriebskosten und zur Schonung der Ressource Wasser. [17]

3.2.2.5 Behandlung von Abwasser aus der Produktion von Fruchtsaft

Im Rahmen einer Versuchsreihe wurde ein Konzept mit integrierter Membranfiltration für die Herstellung von Wasser mit Trinkwasserqualität aus verschmutztem Abwasser kleinerer und mittlerer Betriebe der Lebensmittel- und Getränkeindustrie getestet. Die Versuche erfolgten in nahezu industriellem Maßstab mit dem Abwasser aus Misch- und Ausgleichstanks einer Fruchtsaftproduktionsanlage.

Die Versuchsanlage bestand aus einem Membranbioreaktor und einer zweistufigen Nanofiltration mit integrierter UV-Desinfektion.

Bei den im Reaktor verwendeten Membranen handelte es sich um röhrenförmige MF-Membranen (Kapillar- und Hohlfasermembranen), welche innen mit dem rohen Abwasser durchströmt wurden. Zur Verhinderung von Deckschichtbildung wurden sie kontinuierlich mit groben Luftblasen umspült. Trotzdem waren zusätzlich regelmäßiges Rückspülen der Membranen mit Permeat und chemisches Reinigen (CIP-Reinigung) zur Desinfektion und zur Verhinderung von Fouling erforderlich. Die Zudosierung von Phosphor in den Bioreaktor verhinderte die Schaumproduktion durch den Belebtschlamm. Im Verlauf der Testphase konnte keine direkte Beziehung zwischen den biologischen Betriebsparametern und dem Permeatfluss nachgewiesen werden. Weiters wurde die Membranleistung nur marginal vom jeweiligen Produktionszyklus des Unternehmens (z.B. Art des produzierten Fruchtsafts, Tankreinigung, Betrieb der Flaschenwaschmaschine) beeinflusst.

Der CSB des Permeats konnte im Vergleich zu dem des unbehandelten Abwassers um mehr als 95 % reduziert werden.

Vor dem Eintritt des im Membranbioreaktor behandelten Abwassers in die erste NF-Stufe erfolgte eine Desinfektion mittels UV-Licht, um das Biofouling-Potential des Abwassers in der Membraneinheit zu verringern.

Die NF-Membranen kamen in Form von Wickelmodulen zum Einsatz. Zunächst wurden in beiden NF-Trennstufen Membranen mit einem hohen NaCl-Rückhalt von ca. 90 % gewählt. Bereits in der ersten Trennstufe wurde ein sehr hoher Reduktionsgrad von gelösten organischen Stoffen (ca. 85 %) und gesamten organischen Stoffen (ca. 95 %) erreicht. Die zweite Stufe diente lediglich als Sicherheits-Stufe, durch welche die Wasserqualität nochmals verbessert wurde, sodass das Permeat beinahe Kesselspeisewasserqualität hatte. Allerdings ergaben sich bei Prozesswässern mit hohem Salzgehalt und hohem Foulingpotential erhebliche Probleme, weswegen die Membran der ersten Trennstufe durch eine mit geringerem NaCl-Rückhalt (ca. 55 %) ersetzt wurde. Der Rückhalt von gelösten organischen Stoffen in der ersten Stufe war nach wie vor sehr hoch (ca. 97 %). Die zweite NF-Stufe wurde als reine Entsalzungs-Stufe ohne jegliches Membranfouling betrieben.

Vor der Wiederverwendung des Permeats aus der zweiten NF-Stufe konnte durch eine neuerliche UV-Desinfektion die erforderliche mikrobiologische Qualität des behandelten Abwassers sichergestellt werden.

Umfassende Qualitätskontrollen des behandelten Abwassers ergaben, dass alle Parameter niedriger als die gesetzlichen Vorgaben für Trinkwasser waren. Die Qualität des Wassers erlaubt den Einsatz für viele verschiedene Zwecke, z.B. als Kesselspeisewasser, als Kühlwasser, für die Pasteurisierungszwecke oder für die Flaschenvorreinigung.

Durch eine Kostenanalyse konnten beträchtliche Einsparungen bei Implementierung des beschriebenen Konzeptes in der Industrie nachgewiesen werden. [21, 22, 23]

3.2.2.6 Behandlung von Abwasser aus Brauereien

Speziell im Fall von Brauereiabwässern empfiehlt sich eine getrennte Behandlung der sehr unterschiedlich verunreinigten Abwässer mittels UO-Membranen. Der größte Teil des Brauereiabwassers ist unwesentlich verunreinigtes Kühlwasser, wohingegen Abwasser aus Tankreinigungsprozessen, welches mengenmäßig lediglich ca. 3 % des gesamten Abwasseraufkommens ausmacht, zu mehr als 90 % zum BSB des Abwassers beiträgt. Eine Aufbereitung des Kühlwassers mittels Umkehrosiose kann einen entscheidenden Beitrag zur Rückgewinnung von Brauchwasser guter Qualität liefern. Das Retentat, das bei der Aufbereitung des Tankreinigungswassers mittels Umkehrosiose entsteht, kann als Viehfutter verwendet werden. [2]

3.2.3 Milchverarbeitende Industrie

3.2.3.1 Einleitung

In Molkereien und milchverarbeitenden Betrieben fallen je nach Produktpalette Abwasserströme der folgenden drei Kategorien an:

- Abwasser als Nebenprodukt der Milchverarbeitung, insbesondere Wasser (tierischer Herkunft) aus der Eindampfung und Sprühtrocknung von Milch und Milchprodukten. Dieses enthält vorwiegend leichtflüchtige Milchbestandteile, aber auch Fette und Proteine.
- Abwasser aus Reinigungsprozessen, welche beim Spülen, Reinigen, Desinfizieren der Produktionsanlagen entstehen. Sie sind vorwiegend mit Milchinhaltsstoffen, Milchfolgeprodukten und gegebenenfalls Abbauprodukten belastet, aber auch mit bei der CIP-Reinigung verwendeten Reinigungsmitteln und Chemikalien.
- Prozessabwasser:
 - weitgehend unbelastetes Prozesswasser ohne unmittelbaren Kontakt zum Medium Milch und seinen Folgeprodukten (z.B. Kühlwasser aus Kältemaschinen oder Hochdruck-Homogenisatoren)
 - Prozesswasser mit Kontakt zu Milch und Milchprodukten (z.B. Wässer aus Käselaken und Kühlwannen)

Vor allem beim Anfahren, bei Unterbrechungen und beim Herunterfahren von diversen Molkereiprozessen fallen große Abwassermengen an. Diese enthalten verschiedene Molkereiprodukte in verdünnter Form, und zwar bis zu 3 % der gesamten Milchproduktmenge. Sie tragen signifikant zu nicht-zufälligen Verlusten von Milch und Milchprodukten und zur Abwasserproduktion bei.

Die organischen Inhaltsstoffe des Molkereiabwassers sind zu mehr als 90 % Verschmutzungen aus Milch- und Produktresten, daher ist ein Anfall wesentlich belasteter Abwässer fast immer mit dem Verlust verkäuflicher Produkte gleichzusetzen.

Durch den Einsatz von Membranverfahren lassen sich zwei Ziele verfolgen:

- Die Aufkonzentrierung der Milchbestandteile, um sie für verschiedene Anwendungen außerhalb der Lebensmittelindustrie, z.B. als Viehfutter in der Landwirtschaft oder als Co-Ferment bei der Biogaserzeugung, verfügbar zu machen. Partikuläre Milchfolgeprodukte sowie emulgierte Fett- und kolloidal gelöste Eiweißbestandteile können durch Membrantrennverfahren zu hundert Prozent aus dem Abwasser entfernt werden.
- Gleichzeitig die Herstellung von sauberem Wasser, das im Molkereibetrieb wieder verwendet werden kann. Die angestrebte Qualität des aufbereiteten Wassers ist abhängig davon, zu welchem Zweck das Prozesswasser wieder eingesetzt werden soll.

In einigen milchverarbeitenden Betrieben ist eine Vollreinigung der Abwässer nicht durchführbar, z.B. aus Platz- oder aus ökonomischen Gründen. In diesen Fällen stellt die Abwasserauftrennung mittels Membranverfahren in zwei Teilströme eine energetisch

vorteilhafte Alternative zur Gesamtableitung des Abwassers in eine kommunale Kläranlage dar: Der hochkonzentrierte Teilstrom (Retentat) mit einem möglichst hohen Anteil an organischer Schmutzfracht wird in den anaeroben Faultrum der kommunalen Kläranlage eingebracht, der niedrig konzentrierte Teilstrom (Permeat) in die aerobe kommunale Abwasserreinigung abgeleitet.

Zu beachten ist, dass der Anfall an Molkereiabwässern starke Mengen- und Konzentrationsschwankungen aufweist. Deshalb sind Membrananlagen ausreichend dimensionierte Puffer- und Ausgleichsbecken vorzuschalten. Ein weiteres Merkmal von Molkereiabwässern ist deren mikrobiologische Aktivität, wodurch bereits innerhalb weniger Stunden ein starker Abfall des pH-Wertes und anaerobe Zustände zu beobachten sind. Eine pH-Wert-Regelung, Dosiereinrichtungen für Anti-Scaling- oder Filtrationshilfsmittel und weitgehend automatisierte Reinigungseinrichtungen sind bei Abwasserbehandlungsanlagen mit Membranen daher vorteilhaft. [8, 17, 24]

3.2.3.2 Molkebehandlung

Die Behandlung von Molke als Abfallprodukt aus der Milchverarbeitenden Industrie ist mit technischen, ökonomischen und umweltbezogenen Frage- bzw. Problemstellungen verbunden. Die Gründe dafür liegen in

- den großen Mengen an jährlich produzierter Molke,
- der hohen Schadstoffkonzentration (hoher CSB),
- der hohen Resistenz gegenüber biologischem Abbau mit Belebtschlamm,
- den Auswirkungen auf die Umwelt,
- der schwierigen Wahl einer geeigneten Abfallbehandlungstechnologie,
- den hohen Behandlungskosten.

Durch den Einsatz von Membranverfahren ist eine Ver- bzw. Aufwertung von Molkeinhaltstoffen wie Fetten, Proteinen, Salzen, reinem Wasser möglich. Weltweit werden zunehmende Mengen von Molke industriell zu Molkepulver und anderen hochqualitativen proteinreichen Produkten verarbeitet, wobei der Wert der für den menschlichen oder tierischen Konsum bestimmten Molkeprodukte höher ist, wenn diese in entsalzter Form vorliegen. [16]

3.2.3.2.1 Molkefraktionierung

Eine Möglichkeit zur Fraktionierung von Molke ist jene mittels des nachfolgend beschriebenen mehrstufigen Konzepts.

Durch Mikrofiltration werden Fette, Geronnenes und andere makroskopische Komponenten abgetrennt. Diese Substanzen können wieder verwendet werden, z.B. bei der Produktion von Butter und Käse.

Das Permeat aus der MF-Stufe wird anschließend zur Rückgewinnung von Molkeproteinkonzentrat ultrafiltriert. Molkeproteinkonzentrat hat einen hohen biologischen Wert und ist als Lebensmitteladditiv sehr attraktiv. Wegen dem hohen Foulingpotential der Molke muss diese jedoch vorbehandelt werden, z.B. durch schockartiges Erhitzen auf 85°C für 15 Sekunden und anschließende Einstellung des pH-Wertes auf 5,9.

Eine UO-Einheit bildet die dritte und letzte Membrantrennstufe. In dieser Stufe wird Laktose aufkonzentriert. Laktose ist für den hohen CSB von Molke verantwortlich und kann durch MF- und UF-Membranen nicht zurückgehalten werden. Durch einfache Umkehrosmose kann Laktose bis zum Faktor 3 aufkonzentriert werden, durch zwei Umkehrosmose-Stufen wird Laktose soweit zurückgehalten, dass aus der Behandlungseinheit reines Wasser hervorgeht. [16]

3.2.3.2.2 Molkeentsalzung

In industriellen Prozessen wird die Molke zunächst durch Eindampfen oder Umkehrosmose aufkonzentriert und anschließend durch Elektrolyse und/oder Ionenaustausch entsalzt. Die Nanofiltration stellt eine Alternative zur herkömmlichen Konzentrierung und Entsalzung mit dem Vorteil der Vereinigung beider Schritte in einem Prozess dar. Durch sie lassen sich der Energieverbrauch und die Abwassermengen senken und in weiterer Folge Energie-, Abwasserbehandlungs- und Gesamtkosten einsparen. Allerdings ergaben Studien, dass der Prozentsatz der Entsalzung durch Nanofiltration bei etwa 40 liegt, wohingegen durch kombinierte Eindampfung/Elektrolyse ein Prozentsatz von bis zu 60 erreicht werden kann.

Im Rahmen einer Studie über die Behandlung von Molkeabwässern durch Nanofiltration wurden mehrere NF-Membranen unter Verwendung verschiedener Materialien im Labormaßstab hergestellt und deren Leistung sowie die Leistung von kommerziell hergestellten Membranen in einer Pilotanlage untersucht und miteinander verglichen. Die Membranen wurden für 6 Stunden in einer Versuchsanlage, bestehend aus einem Flachmodul mit Hochdruckpumpe, getestet. Für die Versuche wurden Modelllösungen für Molke und für die verschiedenen Salze (Ein-Salz-Lösungen) verwendet, um Leistung und Salztransport bei getrennter und gemeinsamer Behandlung studieren zu können.

Prinzipiell enthält das NF-Permeat von Molkeabwässern Salze und Laktose, wobei der Rückhalt dieser Stoffe durch die NF-Membran von der Membrancharakteristik, der Vorbehandlung des Zulaufs und den Prozessbedingungen beeinflusst wird. Im Zuge der Studie wurden die Membranleistungen bei verschiedenen Drücken, Temperaturen und pH-Werten betrachtet, wobei sich folgende Abhängigkeiten ergaben:

- pH-Wert-Einfluss: Bei einem pH-Wert ≤ 4 wurde der beste Permeatfluss beobachtet, wohingegen die Permeabilität bei Werten $\geq 4,5$ am besten war. Der für diese Anwendung geeignetste Bereich liegt bei pH-Werten zwischen 4,5 und 5,2.
- Druckeinfluss: Der Salzurückhalt ist umso höher, je größer der Permeatfluss ist. Die Permeabilität ist also bei geringen Drücken am besten.

- Temperatureinfluss: Der Einfluss der Temperatur kann generell als sehr gering angegeben werden.

Die Ergebnisse der Versuche waren im Großen und Ganzen sehr zufrieden stellend und belegen die Anwendbarkeit der Nanofiltration zur Molkeentsalzung. [25]

3.2.3.2.3 Molkebehandlung

Eine sinnvolle Möglichkeit zur Gewinnung von Eiweiß aus Molke ist jene durch Ultrafiltration. Während durch Eindampfen von Molke ein hoch salzhaltiges Produkt entsteht, wird durch Ultrafiltration eine Anreicherung von Lactose und Salzen vermieden. Durch Behandlung von Molke in einer zweistufigen UF-Anlage lässt sich ein 35%iges Molkekonzentrat gewinnen. Höhere Konzentrierungen bedürfen weiterer Membranstufen. Wird das proteinreiche UF-Konzentrat aus der ersten UF-Stufe mit Wasser verdünnt und einer neuerlichen Ultrafiltration unterzogen, nehmen Lactose- und Salzgehalt entsprechend ab, wodurch sich letztendlich durch Diafiltration ein qualitativ hochwertiges Eiweiß konzentrieren lässt, das über Sprühtrocknung zu einem wasserlöslichen Pulver verarbeitet werden kann. Für derartige Anwendungen kommen in der Regel Platten- und Rohrmodule zum Einsatz. [2]

3.2.3.3 Behandlung von Dampfkondensat

Im Rahmen einer Studie über die Behandlung von schwach kontaminierten Prozesswässern aus der Lebensmittel- und Getränkeindustrie wurde das Dampfkondensat eines Betriebes zur Produktion von Trockenmilch in einer Demonstrationsanlage behandelt. Bei diesem Dampfkondensat handelt es sich um ein sowohl mit organischen als auch mit anorganischen Stoffen nur schwach kontaminiertes Prozesswasser.

Die Demonstrationsanlage, bestehend aus drei Stufen (Vorbehandlung, eigentliche Behandlung, Nachbehandlung), wurde auch für die Behandlung von Spülwasser einer Flaschenwaschmaschine eingesetzt und ist im Detail unter Punkt 3.2.2.2.1 beschrieben. Allerdings wurde für die Reinigung des Dampfkondensats der Bandfilter in der Vorbehandlungsstufe weggelassen und bei der Nachbehandlung statt einer Niederdruck-UO-Membran ein NF-Wickelmodul eingesetzt.

Durch die Behandlung des Dampfkondensats in der beschriebenen Demonstrationsanlage wurden Trinkwasserqualität erreicht und sogar die noch strengeren Standards für Kesselspeisewasser erfüllt. [6, 26]

3.2.3.4 Produkt-Rückgewinnung aus Spülwasser

Ein Behandlungskonzept für hochkontaminiertes Prozesswasser aus der Margarineproduktion umfasst eine integrierte Mikrofiltrationseinheit und einen Ölskimmer und wurde im Rahmen einer Pilotstudie erprobt.

Das mit Ölen und Fetten kontaminierte Prozesswasser hat einen relativ hohen CSB und entsteht bei CIP-Prozessen in Produktionsanlagen, speziell bei der Vorspülung mit heißem Wasser. Durch Mikrofiltration lässt sich der CSB des Permeats um ca. 99 % gegenüber dem des rohen Abwassers reduzieren. Bei Vermischung des Permeats mit niedrig- und schwachbelastetem Abwasser in einem Misch- und Ausgleichstank kann es in weiterer Folge problemlos biologisch gereinigt werden. Aus dem Retentat lässt sich durch Behandlung in einen Ölskimmer Produktkonzentrat zurückgewinnen, welches für die Seifenproduktion wieder verwendet werden kann. [23]

3.2.3.5 Behandlung von verdünnter Magermilch

Im Rahmen einer Vergleichsstudie wurde verdünnte Magermilch mit gängigen NF- und UO-Membranen im Dead-End- und im Cross-Flow-Betrieb behandelt.

Bei den Versuchen im Cross-Flow-Betrieb waren gelartige Ablagerungen auf den Membranen zu erkennen, allerdings war das Membranfouling absolut reversibel. Erwartungsgemäß konnte mittels UO-Membranen eine größere CSB-Reduktion als mit NF-Membranen erzielt werden. Obwohl der CSB des Permeats durch Umkehrosmose um bis zu 99,96 % gegenüber dem des rohen Abwassers reduziert werden konnte, war er letztendlich noch immer zu hoch, um das Permeat ohne weitere Behandlung im Betrieb einsetzen zu können. Der Rückhalt von mehrwertigen Ionen durch Nanofiltration lag bei über 90 %, der von einwertigen Ionen zwischen 50 und 84 %. Durch Umkehrosmose konnte ein Rückhalt von einwertigen Ionen von über 93 % und von mehrwertigen Ionen von fast 100 % erzielt werden.

Ein zweiter Versuchsdurchgang mit den selben Membranen, aber in Form von Wickelmodulen im Cross-Flow-Betrieb eingesetzt, ergaben in Bezug auf die CSB-Reduktion und den Rückhalt von Ionen in etwa die selben Ergebnisse wie jene im Dead-End-Betrieb durchgeführten Versuche.

Eine einzige Membrantrennstufe ist also nicht ausreichend, um Wasser zu erhalten, welches den Anforderungen für Trinkwasser entspricht. Wegen des hohen CSBs von Molkerei-Prozesswasser und trotz des guten Laktose- und Milchionen-Rückhalts und der hohen CSB-Reduktion ist die Belastung des Permeats selbst bei einer Behandlung mittels UO-Membranen zu hoch. Um das behandelte Abwasser im Molkereibetrieb wieder einsetzen zu können, ist eine weitere Behandlungsstufe erforderlich. [24]

3.2.4 Fleischverarbeitende Industrie

3.2.4.1 Einleitung

Wasser, das beim Schlachten und bei der Fleischver- und -bearbeitung anfällt, hat sowohl aus prozesstechnischer als auch aus hygienischer Sicht eine herausragende Bedeutung. Nahezu der gesamte Produktionsablauf ist mit der Erzeugung von Abwasser verschiedenster spezifischer Menge und Zusammensetzung verbunden. Je nach Produktionsverfahren,

Produktpalette, Verarbeitungskapazität, Art und Umfang der Nebenprodukte, Betriebsweise, innerbetrieblichen Vermeidungsmaßnahmen ergeben sich große Schwankungen hinsichtlich des spezifischen Abwasseranfalls und der Abwasserzusammensetzung. Abwässer aus Schlacht- und Fleischverarbeitungsbetrieben sind hauptsächlich durch feste oder gelöste organische Inhaltsstoffe (Fette, Kohlenhydrate, Eiweiße), Reinigungs- und Desinfektionsmittel, Salze sowie mikrobiologische Kontaminationen charakterisiert. [17]

3.2.4.2 Recycling von Kühlduschenabwasser

Das zur direkten Kühlung von Brüh- und Kochwurstwaren verwendete Kühlwasser (Trinkwasser) enthält nach dem Kontakt mit den Fleischprodukten hauptsächlich organische Bestandteile wie Fette, Eiweiße und Fleischreste. Bislang wurde dieses Prozesswasser über die Kanalisation abgeführt, doch mittlerweile sind die technischen Voraussetzungen gegeben, dieses schwach belastete Kühlwasser in einer mehrstufigen Abwasserbehandlungsanlage zu Wasser mit Trinkwasserqualität aufzubereiten und damit einer Wiederverwendung zugänglich zu machen. Dabei wird das anfallende Kühlduschenabwasser in Abtropfwannen aufgefangen, durch ein Vlies filtriert und in einem Sammeltank gestapelt. Anschließend wird das gesammelte Wasser über eine Kerzenfiltration und eine UV-Desinfektionsstufe geführt, um das Biofoulingpotential in der nachfolgenden Membranstufe zu verringern. Nach Passieren einer zweistufigen Membranfiltration (Nanofiltration bzw. Niederdruck-Umkehrosiose) und erneuter UV-Desinfektion hat das aufbereitete Wasser Trinkwasserqualität und kann beispielsweise als Kesselspeisewasser oder warmes Reinigungswasser zur Vorreinigung von Arbeitsflächen verwendet werden.

Das beschriebene Konzept wurde bereits in mehreren Fällen als Demonstrationsanlage erfolgreich realisiert und in einem Fall auch als entsprechende Betriebsanlage in einem fleischverarbeitenden Betrieb. [17, 20, 26, 27]

3.2.4.3 Behandlung von Abwasser aus der Verarbeitung von Hühnerfleisch

Das in Betrieben zur Verarbeitung von Hühnerfleisch anfallende Abwasser ist in erster Linie mit suspendierten Feststoffen, Fett, Blut und Federn verunreinigt und hat einen hohen CSB und einen hohen BSB.

Im Rahmen eines Pilotprojektes wurde die Eignung eines Biomembranreaktors mit getauchten MF-Membranen für die Behandlung von derartigem Abwasser getestet.

Die Pilotanlage wurde unter aeroben Bedingungen betrieben und bestand aus zwei hintereinandergeschalteten Reaktoren, gefolgt von einem Membranreaktor und einem CIP-Tank. Der Inhalt des ersten Reaktors wurde durch feine Blasen aus einer am Boden angebrachten Belüftungseinheit mit ausreichend Sauerstoff versorgt. Im zweiten Reaktor erfolgte eine mechanische Umwälzung des Inhalts mittels eines Rührers. In den dritten Reaktor waren zwei Hohlfaser-Membranmodule getaucht. Durch eine Belüftung mit groben Blasen am unteren Ende der Membranen erhöhte sich die Überströmgeschwindigkeit der Membranflächen

und der Massentransfer in der Umgebung der Module. Zur Verhinderung von Fouling bzw. zur Entfernung der sich auf den Membranflächen bildenden Schichten erfolgte in regelmäßigen Abständen eine Rückspülung der Membranen mit Permeat. Eine zusätzliche chemische Reinigung war während der Versuchsdauer nicht erforderlich.

Eine Biomasse-Rezirkulationspumpe beförderte kontinuierlich Biomasse aus dem Membranreaktor in den ersten Bioreaktor. Der pH-Wert wurde durch Zudosieren von Säure oder Lauge zwischen 6,75 und 7,25 gehalten.

Die Qualität des Permeats aus dieser Pilotanlage war sehr gut. Der CSB konnte um mehr als 92 %, der BSB um mehr als 99 % reduziert werden. Der Rückhalt von Ammonium bzw. Phosphat war größer als 95 % bzw. 98 %. Allerdings war eine extreme Erhöhung der Konzentration von gelösten Salzen (Na, Cl) im Permeat feststellbar. Eine Wiederverwendung des Permeats ohne weitere Behandlung im Betrieb erwies sich daher als nicht möglich, da sich die hohe Salzkonzentration toxisch auf die Mikroorganismen auswirken würde. Durch eine versuchsweise Behandlung des Permeats in einer UO-Anlage, was ohne Probleme möglich war, konnte die angestrebte Salzkonzentration erzielt werden. Ohne weitere Behandlung durch Umkehrosmose kann das Abwasser direkt in einen Fluss eingeleitet werden, wodurch sich die Gebühren für unbehandelt in eine Abwasserkanalisation eingeleitetes Abwasser einsparen lassen.

Die Membranbioreaktor-Anlage erwies sich im Rahmen dieses Pilotprojektes als eine rentable, ökonomische Möglichkeit zur Behandlung von Abwasser aus fleischverarbeitenden Betrieben. [28]

3.2.5 Obst- und gemüseverarbeitende Industrie

3.2.5.1 Einleitung

In Betrieben, die Gemüse verarbeiten, werden große Mengen an Wasser für verschiedene Zwecke benötigt, wie z.B. zum Waschen und Spülen, Bleichen, Schälen mittels Dampf oder Säure, Kühlen des Gemüses. Traditionell wird für diese Zwecke Grundwasser eingesetzt, wobei in der Regel keine Vorbehandlung desselben notwendig ist.

3.2.5.2 Prozesswasseraufbereitung

In einem Gemüseverarbeitungsbetrieb in Belgien, welcher große Mengen an Tiefkühlgemüse produziert, wird seit Mitte 2000 erfolgreich eine Abwasserbehandlungsanlage betrieben. Die Grundwasserreserven nehmen in der Region von Jahr zu Jahr ab und zusätzlich sinkt die Qualität des Wassers stetig. Um die Produktion aufrechterhalten bzw. expandieren zu können, entschied man sich daher für die betriebsinterne Behandlung und Wiederverwendung von Prozessabwässern.

Die Anlage besteht aus einem Wärmetauscher, in welchem das Abwasser für die nachfolgende anaerobe Reinigung durch Erhöhung der Temperatur um ca. 10°C aufbereitet wird. Das im

anaeroben Reaktor produzierte Biogas wird zum Aufheizen des zufließenden Abwassers verwendet. Im nachfolgenden Belebtschlammreaktor wird das Abwasser weiterbehandelt und die Feststoffe durch Sedimentation und zwei in Serie geschalteten Tiefenfiltern entfernt. Das gereinigte Wasser wird nun entweder nach einer Chlorierung direkt für das Waschen von Maschinen oder als Kühlwasser verwendet oder es wird zur weiteren Behandlung in eine Membrananlage gepumpt. Ein UF-Hohlfasermodule bildet die erste Membrantrennstufe, in der zweiten Stufe wird das Wasser mittels zwei in Serie geschalteten UO-Wickelmodulen gereinigt. Bevor das Permeat schlussendlich mit Grundwasser vermischt und im Prozess für verschiedene Zwecke eingesetzt wird, erfolgt als Vorsichtsmaßnahme eine Sterilisation durch UV-Licht.

Die Produktwasserqualität ist sehr zufrieden stellend. Der CSB und die Trübung werden durch das Behandlungsverfahren auf nicht mehr detektierbare Werte gesenkt. Durch den Bau und Betrieb der Aufbereitungsanlage konnte das Unternehmen sein Produktionsvolumen ohne eine Erhöhung der spezifischen Wasserkosten vergrößern. Aufgrund des Erfolges des Konzepts sollen in Zukunft noch größere Prozesswassermengen aufbereitet und wieder verwendet werden. [29]

3.2.5.3 Aufbereitung von Salatwaschwasser

Ein Frischdienstunternehmen in Deutschland vertreibt küchenfertig aufbereitete frische Salate und Gemüse. Der Wasserverbrauch im Unternehmen lässt sich auf die drei Bereiche Produktwasser (Eiswasser), Reinigungswasser und Sanitärwasser aufteilen.

In einer Gegenstromwaschstraße wird Produktwasser zum Waschen von Salat eingesetzt. Die Waschstraße ist in 6 Kaskaden eingeteilt und wird vom Eiswasser entgegen der Produktlaufrichtung durchflossen. In der letzten Stufe erfolgt die Zuführung von Trinkwasser, das verschmutzte Wasser wird in der ersten Stufe ausgeschleust und durchläuft einen Wärmetauscher, um die Restkälte des Wassers nutzen zu können.

Zur Aufbereitung des verschmutzten Produktwassers wurde im Ablauf des Wärmetauschers eine Versuchsanlage installiert. Die Reinigung des Produktwassers erfolgte in mehreren Schritten. Zunächst wurde die Abwassertemperatur im Wärmetauscher erhöht, da höhere Temperaturen einen positiven Einfluss auf den Membranfluss und die Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktor haben. Nach der Entfernung von Salatresten mittels eines Grobsiebes wurde das vorbehandelte Wasser in einen Vorlagebehälter und anschließend in die eigentliche Behandlungsanlage – eine Membranbelebungsanlage mit mehreren getauchten MF-Hohlfasermembranen und vorgeschalteter Denitrifikation – befördert. Schlussendlich erfolgte die Sammlung des Permeats in einem eigenen Behälter.

Der CSB wurde durch die Abwasserbehandlung um mehr als 97 % reduziert, für Stickstoff und Phosphor konnten sehr hohe Eliminationsraten von mehr als 93 % und 90 % erzielt werden. Keimanalysen ergaben, dass das Permeat eine bessere Qualität als das Waschwasser der ersten Kammer aufwies. Prinzipiell ist also der Einsatz des behandelten Abwassers als Waschwasser möglich, allerdings wäre in diesem Fall eine Abkühlung des recycelten Wassers

um ca. 25°C erforderlich, da der Ablauf aus der Membranbelebungsanlage eine Temperatur von bis zu 30°C hat, das für die Salatwäsche verwendete Wasser jedoch nur ca. 2 bis 4°C aufweisen darf. Es erscheint daher sinnvoll, große Mengen des warmen Permeats für die Reinigung von Produktionsstätten und -anlagen und der Transportkisten zu verwenden.

Eine Kostenanalyse ergab, dass die Errichtung einer großtechnischen Membranbelebungsanlage eine Möglichkeit zur Kosteneinsparung darstellt, welche aufgrund der zu erwartenden Erhöhung der Abwassergebühren in Zukunft an Bedeutung gewinnen wird. [30]

3.2.5.4 Kreislaufführung von Obstwaschwasser

Ein fruchtsafterzeugender Betrieb in Deutschland verwendet für die Reinigung und den Transport von Äpfeln mit Frischwasser und Brüden befüllte Schwemmrinnen. Die Qualität dieses Schwemmwassers fällt im Allgemeinen schnell ab und die Belastung mit organischen Verunreinigungen nimmt stetig zu, wodurch das Waschwasser häufig ausgetauscht und ergänzt werden muss.

Die Anforderungen an die Qualität von Schwemmwasser sind gesetzlich nicht definiert, prinzipiell müssen allerdings drei Kriterien erfüllt sein: Das Wasser muss feststofffrei sein, da es sonst zu Abrieb in den Maschinen kommt und verschmutztes Wasser eine geringere Reinigungswirkung hat. Die Keimbelastung muss gering sein, damit die Rohware nicht zusätzlich mikrobiologisch belastet wird. Schließlich sind geringe organische Verschmutzungen wichtig, damit das Verkeimungspotential gering ist und die Standzeit des Schwemmwassers verlängert werden kann.

Im Rahmen eines Forschungsprojekts über den Einsatz von Membranbelebungsanlagen zur Reinigung von Wasch- und Produktwässern mit anschließender Wiederverwendung des Permeats wurde im beschriebenen Unternehmen eine Versuchsanlage installiert, welche 9 Monate in Betrieb war. Die Abwasserbehandlung erfolgte nach folgendem Konzept: Das Schwemmwasser wurde dem Vorlagebehälter entnommen, mittels eines Trommelsiebes von groben Feststoffen befreit und in einem Biomembranreaktor mit getauchten MF-Hohlfasermodule behandelt. Die letzte Stufe bildete eine UV-Behandlung.

Das Permeat war über den gesamten Versuchszeitraum feststofffrei und wies eine leicht bräunliche Färbung auf, durch die eine Nachbehandlung mit UV-Licht wegen der geringen Transmission wenig effektiv war. Der CSB konnte um ca. 94 % reduziert werden, allerdings waren die Keimzahlen im Filtrat etwas erhöht. Die Keime hatten nachweislich nicht die Membran passiert, sondern sich im Filtrat unter Umsetzung des Rest-BSB₅ gebildet. Eine optimale Spülung und eine mechanische Reinigung zur Reduzierung bzw. Verhinderung der Keimbildung waren aufgrund der verwinkelten Rohranordnung nicht möglich. Ob dies bei einer großtechnischen Anlage unter Verwendung von CIP-Reinigungsstrategien möglich wäre, konnte nicht überprüft werden.

Die Wirtschaftlichkeit des Konzepts im Vergleich zur Verwendung von Frischwasser und Brüden ist nicht gegeben, wie Kostenanalysen unter Berücksichtigung der vorhandenen Verhältnisse ergaben. [31]

3.2.5.5 Aufbereitung von Waschwasser aus der Zitrusfruchtverarbeitung

Waschwässer aus der Zitrusfruchtverarbeitung enthalten Zucker, Pulpe und andere Ingredienzien und sind durch einen hohen CSB und BSB und einen niedrigen pH-Wert gekennzeichnet. Eine Aufbereitung dieser Waschwässer ist – wie nachfolgendes Beispiel zeigt – mittels Ultrafiltration und Umkehrosmose möglich.

In der Ultrafiltrationsstufe einer zweistufigen Rohrmodulversuchsanlage wurden zunächst die suspendierten Feststoffe entfernt. Das Permeat aus der UF-Stufe wurde einer UO-Einheit zugeführt, wodurch der CSB auf unter 1 % des ursprünglichen Wertes gesenkt werden konnte. Das auf diese Weise behandelte Abwasser kann nach einer Neutralisation problemlos wieder dem Prozess zugeführt oder ohne weitere Behandlung abgelassen werden. [2]

3.2.5.6 Behandlung von Abwässern aus der Kartoffel- und Weizenverarbeitung

Die bei der Kartoffel- und Weizenverarbeitung anfallenden Abwässer sind reich an Proteinen und Kohlenhydraten und werden in vielen Fällen durch Verregnen beseitigt. Diese Methode ist durch einen geringen Energie-, gleichzeitig jedoch einen hohen Landbedarf und einen erheblichen Wasserverbrauch gekennzeichnet.

Eine Alternative zum genannten Beseitigungsverfahren ist die Behandlung der Fruchtwässer mittels UO-Membranen. Nach zweifacher Konzentrierung der Abwässer in Rohr- oder Plattenmodulen fällt ein sauberes Permeat an, das als Prozesswasser im Betrieb wieder verwendet werden kann.

Durch Versuche mittels UF-Membranen konnten keine vergleichbar guten Ergebnisse erzielt werden. Nach 3- bis 5facher Konzentrierung in Rohrmodulen betrug der Feststoffgehalt des Permeats 2,5 bis 3 %, was eine Wiederverwendung des behandelten Abwassers im Betrieb nicht möglich macht. Weiters überschritt der CSB des Permeats das tolerierbare Maß, um ohne weiteres abgelassen zu werden, bei weitem. Anzumerken ist jedoch, dass das aus dem Konzentrat gewonnene Produkt (Protein) reiner als das auf übliche Weise gewonnene ist. Ein kombiniertes Verfahren aus Ultrafiltration und anschließender Umkehrosmose wäre in Hinsicht auf die Produkt- und Abwasserqualität unter Umständen vorteilhaft. [2]

3.2.5.7 Rückgewinnung von Aromastoffen aus Abwässern

In der Lebensmittelindustrie entstehen häufig Abwässer, welche zwar nicht unmittelbar umweltverschmutzend, aber oft sehr geruchsintensiv sind. Diese können generell auf zwei Arten behandelt werden: einerseits durch Prozesse, welche die Geruchsstoffe zerstören (z.B.

Biofiltration, chemische Reaktionen, Verbrennung), andererseits durch eine nicht-destruktive Behandlung wie z.B. Ad- und Absorption, Membranverfahren.

Schwefelverbindungen sind die wichtigsten Geruchskomponenten und die Hauptverantwortlichen für die „Geruchsverschmutzung“ in Lebensmittelbetrieben. Dieselben Schwefelverbindungen sind jedoch oft von Natur aus in Lebensmitteln vorhanden und stellen in vielen Fällen Schlüssel-Aromakomponenten dar, z.B. in einigen Käse- und Gemüsesorten. Es erscheint daher sinnvoll, diese Geruchskomponenten bei der Abwasserbehandlung nicht zu zerstören, sondern vielmehr rückzugewinnen.

Bei der Auswahl des entsprechenden Behandlungsverfahrens ist darauf zu achten, dass der Prozess effizient und einfach zu installieren und handhaben ist, außerdem ist die Empfindlichkeit von Aromastoffen gegenüber hohen Temperaturen zu berücksichtigen. [32, 33]

3.2.5.7.1 Nicht-dispersive Lösemittlextraktion

Für die Durchführung von Versuchen zur Rückgewinnung von Aromakomponenten aus Abwasser wurden drei hydrophobe, flüchtige Stoffe, welche hauptsächlich für den Geruch von Karfiolbleichwasser verantwortlich sind und von der menschlichen Nase in bemerkenswert geringen Konzentrationen wahrgenommen werden können, ausgewählt. Eine verdünnte, wässrige Lösung dieser drei Stoffe repräsentierte ein geruchsintensives Abwasser aus der Lebensmittelindustrie.

Als extrahierendes Lösemittel wurde n-Hexan gewählt.

Die Extraktionsversuche wurden ohne Dispersion einer der beiden Phasen in der anderen unter Verwendung einer Hohlfasermembran durchgeführt, und zwar nach folgendem Modus: Die wässrige Phase floss durch die Hohlfaser, während die Membran von außen mit dem Lösemittel umströmt wurde. Beide Phasen wurden während des Versuchs in ihre eigenen Reservoirs zurückgeführt. Der Verteilungskoeffizient der drei Schwefelverbindungen zwischen Wasser und n-Hexan war bemerkenswert hoch. Folglich konnten die Aromakomponenten beinahe zur Gänze (zu 90 bis 99 %) rückgewonnen werden. Diese Tatsache, die effiziente und einfache Betriebsweise sowie die Modularität des Konzepts sprechen für einen Einsatz der membrangestützten Lösemittlextraktion im industriellen Maßstab. [32]

3.2.5.7.2 Pervaporation

Anhand einer Pilotanlage wurden Pervaporationsversuche mit verschiedenen Membranen zur Rückgewinnung von Aromastoffen aus Abwasser durchgeführt. Die effektive Membranfläche betrug 0,1 m². Mit einer Modelllösung, welche Wasser und drei für den Geruch von Karfiol typische Schwefelkomponenten enthielt, wurde eine systematische Studie bei verschiedenen Drücken und Temperaturen durchgeführt. Anschließend wurden mit realem Abwasser (Karfiolbleichwasser) Versuche gemacht.

Die Trennleistung wurde durch chemische und sensorische Analysen des Abwassers vor und nach Pervaporation (Feed und Retentat) und des aromatischen Extrakts (Permeat) evaluiert.

Durch die chemische Analyse wurde der Massentransfer der Aromakomponenten quantifiziert. Der erzielte Fluss der Organik war proportional zur sehr geringen Konzentration im Abwasser. Das Permeat war eine Emulsion, was auf eine Überschreitung der Löslichkeitsgrenze hinweist.

Um die Desodorisierung beurteilen und den Geruch des Permeats im Vergleich zu dem des unbehandelten Abwassers charakterisieren zu können, wurden sensorische Profile erstellt. Das Retentat war im Vergleich zum Feed teilweise, aber signifikant desodoriert. Der Geruch des Permeats unterschied sich sehr stark von dem des Bleichwassers.

Die prinzipielle Eignung der Pervaporation zur Desodorierung bzw. Rückgewinnung von Aromakomponenten konnte durch die Versuchsreihe demonstriert werden. [33]

3.2.6 Verschiedene Industriezweige der Lebensmittelindustrie

3.2.6.1 Behandlung von Abwasser aus der Lebensmittelindustrie in Malaysia

Für die Behandlung von Abwasser aus der Lebensmittelindustrie wurde in Malaysia eine MF-Anlage mit getauchten, belüfteten Hohlfasermembranen im Labormaßstab errichtet.

Die Anlage bestand aus einem mit einem Rührer ausgestatteten Zulauftank, welcher den Reaktionsbehälter mit den getauchten Hohlfasermembranen speiste. Die Belüftungseinheit des Reaktionstanks war unterhalb der Membranmodule angebracht, um einerseits einen Cross-Flow-Effekt und eine ausreichende Turbulenz zur Verhinderung bzw. Reduzierung von Membranfouling zu erzielen und um andererseits genügend Sauerstoff für den biologischen Prozess zur Verfügung zu stellen. Das Permeat wurde kontinuierlich abgezogen.

Die Trübung des Permeats nahm mit der Zeit zu während der Membranfluss konstant war. Durch eine Reinigung der Membranmodule mit 4 %iger NaOH konnte die Permeattrübung wieder auf das Ausgangsniveau reduziert werden. Im Durchschnitt wurden die Trübung und der CSB des Zulaufs um mehr als 99 % und 97 % reduziert. Die durch das beschriebene Verfahren erzielten Reinigungsergebnisse waren somit deutlich besser als jene, die mit dem konventionellen Belebtschlammverfahren erreicht werden. [34]

3.2.6.2 Behandlung von Abwasser aus der Lebensmittelindustrie in England

Der Großteil des Abwassers aus der Getränke- und Lebensmittelindustrie in England wird in die öffentliche Kanalisation eingeleitet. In vielen Fällen ist eine betriebsinterne Abwasserbehandlungsanlage aufgrund der relativ geringen Abwassergebühren, verschiedener Anreize von Seiten der Abwasserbehandlungsanlagen für das Einleiten in die öffentliche Kanalisation und der im Falle einer eigenen Behandlungsanlage entstehenden Investitions- und Betriebskosten nicht ökonomisch. Werden allerdings zusätzlich die im Folgenden angeführten Gesichtspunkte in Betracht gezogen, so rentiert sich die betriebsinterne Behandlung des Abwassers mittels einer UO-Anlage meist sehr wohl.

Das durch Umkehrosmose im Unternehmen aufbereitete Wasser kann aufgrund der guten Qualität betriebsintern wieder verwendet werden, wodurch Kosten für den Bezug von Frischwasser eingespart werden. Die Qualität des behandelten Wassers ist in der Regel höher als jene von Wasser aus dem öffentlichen Versorgungsnetz. Aus diesem Grund ist es für Zwecke mit sehr hohen Qualitätsanforderungen, z.B. als Kesselspeisewasser, einsetzbar. Wegen der besseren Qualität als herkömmliches Speisewasser verringern sich die Kosten für Chemikalien und Energie.

Werden all diese Faktoren berücksichtigt, ist die betriebsinterne Abwasseraufbereitung aus ökonomischer Sicht in den meisten Fällen gerechtfertigt. Dies haben bereits viele Unternehmen in England erkannt und mit der Errichtung und dem Betrieb entsprechender UO-Anlagen reagiert. [10]

3.2.6.3 Behandlung von Abwasser aus einem Unternehmen zur Erzeugung von Tiefkühlgerichten

In einem japanischen Unternehmen, welches Tiefkühlgerichte (chinesische und japanische Speisen) herstellt, wird seit 1998 eine Anlage zur Aufbereitung des intern anfallenden Abwassers betrieben. Das recycelte Wasser wird als Vorwaschwasser für Produktmaterialien, zur Reinigung von Kühlaggregaten und Böden und als Kesselspeisewasser eingesetzt, wodurch der Wasserverbrauch insgesamt im Unternehmen erheblich reduziert werden konnte.

Die Aufbereitung des Abwassers erfolgt nach folgendem Prinzip: In der Vorbehandlungsstufe werden durch einen Trommelfilter Feststoffe wie Schlamm und Biomasse aus dem Abwasser entfernt. Anschließend findet die eigentliche Abwasserbehandlung in einem belüfteten Becken und einem Membranbioreaktor mit getauchten UF-Hohlfasermodule statt. Der Großteil der organischen und suspendierten Verunreinigungen wird in dieser Stufe entfernt. Eine UO-Anlage mit Wickelmodulen bildet die letzte Stufe in der Recyclingkette. Durch diese wird eine für den neuerlichen Einsatz im Betrieb ausreichende Wasserqualität sichergestellt.

Eine Überprüfung der Wirtschaftlichkeit ergab, dass durch den Betrieb der Aufbereitungsanlage jährlich beträchtliche Kosten eingespart werden, da einerseits deutlich weniger Brauchwasser von außen zugekauft und andererseits weniger Abwasser einer externen Behandlung zugeführt werden muss. [29]

3.2.6.4 Aufbereitung von Abwasser aus einer Kartoffelstärkefabrik

In einer der größten Kartoffelstärkefabriken Deutschlands erfolgt die Abwasseraufbereitung durch zwei in Serie geschaltete UO-Anlagen. Durch diese Behandlung des Abwassers werden mehr als 99 % der organischen Verunreinigungen und Feststoffe entfernt und eine ausreichende, konstante mikrobiologische Qualität sichergestellt. Ca. 80 % des betrieblichen Wasserbedarfs können durch das recycelte Wasser gedeckt werden.

Im geschilderten Fall stellt das UO-System eine günstige Möglichkeit zur Gewinnung von fast 100 %ig bakterienfreiem Wasser mit extrem geringer Farb-, Geschmacks- und Geruchskontamination dar. [35]

3.2.6.5 Behandlung von Abwasser aus einer Destillerie

Destillieren generieren große Abwasservolumina, deren Behandlung bzw. Entsorgung oftmals spezielle Probleme verursacht.

Aufgrund der hohen Temperaturen bei der Malt Whisky-Destillation (ca. 85°C) wird während des Destillationsprozesses Kupfer aus dem Kupferkessel ausgelaugt und gelangt dadurch ins Abwasser. In einer Destillerie in Schottland wurde das Abwasser vormals in einer betriebsinternen Behandlungsanlage aufbereitet. Der Großteil des Kupfers wurde dabei mit der Biomasse entfernt, welche auf das angrenzende, von Natur aus kupferarme Ackerland aufgetragen wurde. Das behandelte Abwasser wurde trotz der noch immer relativ hohen Kupferbelastung in den örtlichen Fluss eingeleitet. In Anbetracht der immer strenger werdenden Umweltauflagen entschied man sich für die Errichtung einer UF-Membraneinheit zur Vorbehandlung des Abwassers mit dem Ziel der Kupferentfernung aus dem Abwasser. Durch den Betrieb der UF-Anlage wird generell ein hoher Rückhalt der gelösten Feststoffe erreicht, die Kupferkonzentration im Abwasser sogar um den Faktor 100 reduziert, bevor das Wasser in der Behandlungsanlage aufbereitet wird. [35]

3.2.6.6 Behandlung von Salzlaken

3.2.6.6.1 Einleitung

Salzlaken haben einen breiten Anwendungsbereich und werden z.B. in der Käse-, Fleisch-, Fisch-, Obst- und Gemüseindustrie eingesetzt. Charakteristisch ist ein hoher NaCl-Gehalt, sie enthalten aber auch veränderliche Anteile an anderen Salzen, Mikroorganismen und organische Bestandteile. In Kombination mit anderen Prozesswässern ergeben sie in der Regel extrem schwierig zu behandelnde Abwasserströme, weshalb einer separaten Aufbereitung eine so große Bedeutung beigemessen wird. [18]

3.2.6.6.2 Käse-Salzlaken

Eine Möglichkeit für die Aufbereitung von Salzlaken aus der Käseindustrie ist der Einsatz von UF-Membranen. Dabei wird die Salzlake aus dem unteren Bereich des entsprechenden Tanks entnommen, anschließend der Reihe nach durch einen groben Filter, eine UF-Membraneinheit, einen Plattenkühler und möglicherweise eine Einheit zur Nachschärfung der Lake gepumpt und zum Schluss von oben wieder in den Tank zurückgeleitet. Die behandelte Salzlake ist klar und für den Langzeitgebrauch ohne weitere Behandlung geeignet. Das Retentat wird in einem separaten Behälter gesammelt und in den Membranzulauf zurückgeleitet oder separat behandelt. [18]

3.2.6.6.3 Sauerkraut-Salzlaken

Die Flüssigkeit, welche während des Fermentationsprozesses von zerkleinertem und gesalzenem Kraut entsteht, enthält viele organische Komponenten und große Mengen an NaCl. Anhand einer Versuchsanlage im Labormaßstab wurden Versuche zur anaeroben Behandlung dieser Salzlaken durchgeführt. Die Versuchsanlage bestand aus einem Rührreaktor, welcher mit einer externen Filtrationseinheit (Rezirkulationspumpe und Cross-Flow-Membran) gekoppelt war.

Die Testversuche waren sehr zufrieden stellend, da mit dem beschriebenen Konzept sehr hohe anaerobe Abbauraten und eine gute Permeatqualität erzielt werden konnten. Der CSB wurde um mehr als 97 % reduziert, suspendierte Feststoffe wurden zur Gänze entfernt. Die hohe Biogas-Ausbeute beweist, dass die organischen Bestandteile nicht nur von der Membran zurückgehalten, sondern im Reaktor biologisch abgebaut wurden. Dass das produzierte Biogas in elektrischen Strom umgewandelt und zur Deckung (eines Teiles) des Strombedarfs des Membranbioreaktors herangezogen werden kann ist ein weiterer Aspekt, der für dieses Behandlungskonzept spricht. [36]

3.3 Metallver- und -bearbeitende Industrie

3.3.1 Einleitung

In der metallver- und -bearbeitenden Industrie werden Abwässer und verbrauchte Prozesslösungen vor allem durch

- Spülwässer (diese bestimmen in der Regel die Abwassermenge),
- nicht mehr brauchbare, kurzlebige Prozessbäder (diese haben einen wesentlichen Einfluss auf die Art und Konzentration der Inhaltsstoffe des Abwassers) und
- Abwässer, die bei Reinigungsarbeiten von Fertigungsanlagen und Nebeneinrichtungen und durch Leckagen anfallen,

gebildet. [37]

In der Regel bestehen metallver- und -bearbeitende Prozesse aus einer Reihe von unterschiedlichen Bädern, in welche die zu behandelnden Teile getaucht werden. In den Bädern sind verschiedene Produkte gelöst, die für die erwünschte Oberflächenbehandlung erforderlich sind. Ist ein Behandlungsschritt beendet, wird der Teil aus dem Bad entfernt und gereinigt, um anhaftende Reste der Badlösung abzuspülen, bevor er zur weiteren Behandlung in das nächste Bad getaucht wird. Wie bereits angedeutet werden nach jeder Behandlungsstufe bestimmte Mengen der Badlösung verschleppt – abhängig von der Oberfläche und der Geometrie der zu behandelnden Teile – und verschmutzen dadurch die Reinigungslösungen mehr oder minder stark, sodass diese nach einer bestimmten Zeit behandelt oder ausgetauscht werden müssen. Darüber hinaus sinkt die Wirkung der jeweiligen Medien aufgrund von Ausschleppungen und dem damit einhergehenden Austrag von Wirkchemikalien. Die Lösungen und Bäder müssen daher von Zeit zu Zeit gezielt mit Chemikalien aufgefrischt werden.

Galvanisierbetriebe nehmen innerhalb der metallver- und -bearbeitenden Industrie eine bedeutende Position ein. Das Abscheiden von Metallen auf galvanischem Weg beruht auf dem Prinzip der Elektrolyse. Durch das Anlegen von Gleichstrom an einen Elektrolyten (eine wässrige Lösung von Metallsalzen) werden physikalische Reaktionen eingeleitet. Das Abscheiden galvanischer Schichten erfolgt mit dem Ziel, dem Werkstück Eigenschaften zu verleihen, die es aufgrund seiner Materialeigenschaften nicht besitzt. Durch das Aufbringen von Überzügen geringer Schichtdicken wird ein Beitrag zur Schonung von Ressourcen geleistet. Zur Erzeugung galvanischer Überzüge sind mehrere Verfahrensschritte notwendig:

- Vorbehandlung: mechanische Vorbehandlung der Oberfläche, Entfetten, Beizen, Aktivieren
- Metallabscheidung
- Nachbehandlung zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften

Zwischen den einzelnen Verfahrensschritten ist eine Spülung des Werkstücks nötig. [38]

Die Abwässer der metallver- und -bearbeitenden Industrie werden wie oben erwähnt in erster Linie von Reinigungs- und Spülwässern gebildet und sind hauptsächlich mit Schwermetallen verunreinigt. Konventionell werden diese Abwässer durch Neutralisation und Fällung der Schwermetalle behandelt. Zum Schluss erfolgt eine Trennung von Schlamm und Wasser durch Sedimentation. Das Wasser wird nach einer Endkontrolle in die öffentliche Kanalisation eingeleitet. Die Schlämme bestehen vor allem aus Metallhydraten entsprechend der im Produktionsprozess verwendeten und als Flockungsmittel zugesetzten Stoffe und werden letztendlich nach einer Entwässerung mittels Filterpresse einer Verwertung zugeführt oder deponiert. Aufgrund immer strenger werdender Umweltauflagen und steigender Kosten für eine Deponierung wird diese Art der Behandlung zunehmend problematisch und durch alternative Verfahren, u. a. durch Membranverfahren, ersetzt. [39]

Grundsätzlich lassen sich Abwassermengen und die Konzentrationen der Schmutzstoffe durch folgende Maßnahmen verringern:

- Mehrfachnutzung der Spülwässer durch Optimierung der Prozessführung
- Verlängerung der Standzeiten von Prozesslösungen durch Regenerationsmaßnahmen
- Aufbereitung von verbrauchten Spülwässern, wodurch Prozesschemikalien und reines Spülwasser gezielt rückgewonnen und neuerlich verwendet werden können [37]

Membrantechnologien kommen zur Abwasseraufbereitung in der Metallindustrie vorwiegend als prozessintegrierte Verfahren zur Anwendung und seltener als End-Of-Pipe-Verfahren. Die dabei im Vordergrund stehenden Ziele sind ein geringeres Abwasseraufkommen, ein verminderter Chemikalien- und Frischwasserbedarf und -einsatz und eine geringere Belastung des Vorfluters. [8]

3.3.2 Badpflege

3.3.2.1 Einleitung

Durch Pflegemaßnahmen sollen Verunreinigungen wie Öle, Fette und sonstige Schmutzstoffe aus Bädern entfernt werden. Die Pflege wässriger Reiniger wird in erster Linie mittels MF- und UF-Membranen durchgeführt. Ein Nachteil bei der Anwendung derartiger Verfahren ist die Tatsache, dass nicht nur Schmutzstoffe, sondern auch Bestandteile des Reinigers, insbesondere Tenside, zurückgehalten und in weiterer Folge ausgeschleust werden. Um die Reinigungsleistung der Bäder aufrechtzuerhalten, müssen diese Bestandteile gezielt nachdosiert werden. Da Tenside vor Ort in der Regel schwierig quantitativ zu analysieren sind, kann es unter Umständen wirtschaftlicher sein, sie vollständig abzutrennen und in definierter Konzentration nachzudosieren.

Mit einer permanenten Aufbereitung der Reinigungsbäder ist theoretisch eine unbegrenzte Standzeit derselben, also ein abwasserfreier Betrieb, realisierbar. Die Schmutzstoffe werden als Retentat in konzentrierter Form entfernt und einer ordnungsgemäßen Sonderabfallentsorgung zugeführt. In der Praxis jedoch kommt es mit der Zeit vielfach zu Erscheinungen wie

Aufsalzungen oder Schlamm Bildung. Daher ist die Standzeit der Bäder aufgrund produktionsspezifischer Einflussgrößen in der Realität begrenzt. [40]

3.3.2.2 Pflege von Beizbädern durch Dialyse

Die Dialyse ist vor allem für die Abtrennung von Verunreinigungen aus starken Mineralsäuren geeignet und wird in der Galvanotechnik zur Reinigung von Beizbädern eingesetzt.

Der bei der Dialyse entstehende säurereiche, metallsalzarme Ablauf kann direkt in das Beizbad rückgeführt werden. Die säurearme, metallsalzreiche Fraktion wird zur Rückgewinnung der Metalle herangezogen, anstelle von Frischchemikalien als Flockungsmittel eingesetzt oder ungenutzt einer Abwasseraufbereitungsanlage zugeführt.

Momentan befindet sich die Dialyse im Übergang zur allgemeinen Anwendung. Einige Dialyse-Anlagen werden bereits in der Praxis eingesetzt, haben aber noch Versuchscharakter. [38]

3.3.2.3 Pflege von Entfettungs-/Phosphatierlösungen durch Mikro-/Ultrafiltration

Zur Abtrennung von Öl und organischen Störstoffen aus Wirkbädern, insbesondere aus Entfettungsbädern, und damit zur Standzeitverlängerung dieser Bäder, sind vor allem die Mikro- und die Ultrafiltration geeignet. Das Permeat wird dabei in das entsprechende Wirkbad zurückgeführt, die abgetrennte Ölfraction in der Regel einer externen Verwertung oder Entsorgung zugeführt. Zu beachten ist allerdings, dass es durch die Membranfiltration zu einer Tensidverschiebung im Permeat kommen kann, da ein bestimmter Anteil der Tenside und anderer waschaktiver Substanzen durch die Membran abgetrennt wird. Die Zusammensetzung des Entfettungsbades ändert sich daher im Laufe der Betriebszeit, wenn mit der Ausgangslösung nachgeschärft wird, was üblicherweise eine Verschlechterung der Entfettungsqualität zur Folge hat. Die Art der Tensidverschiebung hängt von der verwendeten Membran ab. Für einen mehrmonatigen Dauerbetrieb einer membrangepflegten Entfettungslösung ist eine genaue Kenntnis der stattfindenden Tensidverschiebung erforderlich, um durch eine speziell abgestimmte Nachschärfung oben genanntem Effekt entgegenzuwirken.

Durch die Einsparung von Chemikalien, einen geringeren Frischwasserbedarf und verringerte Kosten für die Abwasseraufbereitung lassen sich für Membrananlagen zur Wirkbadpflege Amortisationszeiten von wenigen Jahren erreichen. [38]

In einem Unternehmen, welches Reinigungssysteme herstellt, wurde eine derartige Anlage zur Standzeitverlängerung der Entfettungs-/Phosphatierlösung und gleichzeitig zur Behandlung verbrauchter Badlösungen errichtet. Die zur Pulverlackierung vorgesehenen Bauteile werden in diesem Betrieb in einer kombinierten Entfettungs-/Phosphatieranlage (einstufiges Tunnelspritzverfahren) vorbehandelt. Diese Vorbehandlung dient der Entfernung anhaftender Verunreinigungen und der Bildung einer schwerlöslichen Phosphatschicht auf der Werkstückoberfläche, welche dem Korrosionsschutz dient und einen guten Haftgrund für die spätere Lackierung bildet. Anschließend an die Vorbehandlung erfolgt eine Reinigung der

Werkstücke in einer Spritzspüle mit 3 Spülstufen. Der Flüssigkeitsstand im Entfettungs-/Phosphatierbad wird niveaugesteuert über das ablaufende Spülwasser ausgeglichen.

Ursprünglich wurde die Entfettungs-/Phosphatierlösung nicht aufbereitet, sondern wöchentlich ausgetauscht. Die zu verwerfende Badlösung musste zunächst neutralisiert und einer Behandlung zur Fällung der gelösten Schwermetalle unterzogen werden. Der Fällungsschlamm wurde einer Verbrennung bzw. einer Sonderabfalldeponie zugeführt.

Die Aufbereitung bzw. Behandlung der Badlösung mittels Mikro-/Ultrafiltration erfolgt in mehreren Stufen: Zunächst wird die Lösung zur Verhinderung von Membranverblockung vorbehandelt. Durch ruhige Strömungsführung im Behandlungsbecken sedimentieren diverse Feststoffe und werden so aus der Lösung entfernt. Anschließend erfolgt die eigentliche Aufbereitung der Entfettungs-/Phosphatierlösung in der MF/UF-Anlage. Dabei werden freies und emulgiertes Öl sowie sonstige Verunreinigungen aus der Lösung entfernt. Das ölreiche Retentat wird einer Verwertung zugeführt, das Permeat mit den darin verbliebenen waschaktiven Substanzen in das Prozessbad zurückgeführt. Der Mineralöl- und Feststoffgehalt des Bades kann dadurch konstant auf sehr niedrigem Niveau gehalten werden. Folglich werden Öle und Feststoffe in geringerem Ausmaß in die nachfolgende Spüle eingeschleppt, was wiederum eine Verdoppelung der Spülenstandzeit ermöglicht. Die Standzeit der Prozesslösung selbst kann um das ca. 40fache verlängert werden. Verbrauchte Badlösungen werden letztendlich ebenfalls zur Abtrennung der organischen Bestandteile in der MF/UF-Anlage behandelt und anschließend in die öffentliche Kanalisation eingeleitet. Die abgetrennten Bestandteile werden mittels einer Kammerfilterpresse entwässert und auf einer Sonderabfalldeponie abgelagert.

Die Vorteile, die sich aus der Einführung dieses Verfahrens für das Unternehmen ergeben, sind eine erhebliche Verringerung der problematisch zu entsorgenden Fällungsschlämme um ca. 96 %, ein stark reduzierter Verbrauch an Einsatzchemikalien, eine Senkung des Frischwasserverbrauchs um ca. 68 % und ein reduzierter Personalbedarf. [41]

3.3.2.4 Pflege von Tauchlackierungsbädern durch Ultrafiltration

Die Elektrotauchlackierung ist das Grundierungsverfahren für Automobilkarosserien, Felgen und andere metallische Werkstücke, die mit dieser Methode gegen Korrosion geschützt werden sollen. Es handelt sich dabei um eine elektrophoretische Abscheidung von Lacken auf metallisch leitenden Werkstücken. Die entsprechenden Tauchbäder enthalten Lackharze, Pigmente, Basen, Netzmittel und Emulgatoren. Die Dispersionsphase ist ein Gemisch aus Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Mittels Ultrafiltration kann das Tauchlackierungsbad aufbereitet werden. Dabei wird ein Teilstrom aus dem Bad kontinuierlich dem UF-Modul zugeführt und in einen mit Lacken und Pigmenten beladenen Retentat- und einen weitgehend unbelasteten Permeatstrom aufgetrennt. Ersterer gelangt in das Tauchlackierungsbad zurück, letzterer dient als Spüllösung, mit der die frisch lackierten Werkstücke nach Verlassen des Lackierbades abgespült werden. Somit wäre theoretisch ein geschlossener Kreislauf geschaffen. Da jedoch die Tauchbäder mit der Zeit

zwangsläufig an Lacken und Pigmenten verarmen, muss regelmäßig entsprechend der für das Verfahren erforderlichen Konzentration neue Lacklösung nachgefüllt werden. Außerdem werden die Werkstücke zum Schluss zusätzlich mit vollentsalztem Wasser gespült, daher muss ein Teil des Permeatstroms und des verbrauchten Spülwassers einer Kläranlage zugeführt werden. Andernfalls würde das Spülwassersammelbecken überlaufen.

Obwohl sich kein vollständig geschlossener Kreislauf schaffen lässt, so werden mittels beschriebenenem Verfahren doch beträchtliche Mengen an Lack eingespart und der Abwasseranfall deutlich reduziert. Das Verfahren hat es bis zur technischen Reife gebracht, ein UF-Modul gehört heutzutage zur Standardausrüstung neuer Elektrotauchlackier-Anlagen. Aufgrund der einfachen Betriebsweise werden vielfach Plattenmodule verwendet. Zur Verhinderung von übermäßigem Fouling sollten die Membranen selbst gleich geladen sein wie die Lackharze. [2, 7]

3.3.2.5 Pflege von Ätzlösungen durch Membranelektrolyse

Bei der Leiterplattenherstellung wird für die Ätzung von Kupferplatten salzsaure Ätzlösung verwendet. Diese Ätzlösung reichert sich mit Kupfer an und muss von Zeit zu Zeit verworfen werden. Die verbrauchte Lösung wird entweder extern entsorgt oder in entsprechenden Abwasseranlagen behandelt. In beiden Fällen gehen wertvolle Prozesslösungen und Wertstoffe unter Einsatz weiterer Finanzmittel unwiederbringlich verloren. Zusätzlich wird die Umwelt stark belastet.

Mit Membranelektrolyseverfahren sind ein vollständiges Recycling und eine Kreislaufführung der Ätzlösung möglich. Es fallen keine verbrauchten Ätzlösungen mehr an. Die Kupfer-Ionen werden bei diesem Verfahren zu metallischem Kupfer reduziert und aus der Lösung entfernt. Die Zusammensetzung der Ätzlösung wird dadurch konstant gehalten und die Lösung kann immer wieder verwendet werden. [42]

Recyclingverfahren mittels Membranelektrolyse basieren auf folgendem prinzipiellem Funktionsprinzip: Die Elektrolysezelle besteht aus einem An- und einem Kathodenabteil, welche durch eine ionenselektive Membran getrennt sind. Dem Anodenabteil wird vom Ätzmodul ständig ein definiertes Volumen gesättigten Ätzmediums zugeführt. An der Anode oxidieren Cu^+ -Ionen zu Cu^{2+} -Ionen und diffundieren anschließend durch die Membran in das Kathodenabteil. Das regenerierte Ätzmedium fließt in den Ätzmodul zurück. An der Kathode wird aus dem kontinuierlich umgepumpten Elektrolyten metallisches Kupfer abgeschieden, in bestimmten Intervallen abgerieben und schlussendlich aus dem Elektrolyten entfernt. Die Reinheit des von den Leiterplatten abgeätzten und an der Kathode abgeschiedenen Kupfers ist sehr hoch. [43]

Für Unternehmen ergeben sich durch den Einsatz von Membranelektrolysezellen für die Badpflege folgende Vorteile:

- Einsparung von Verbrauchskemikalien (HCl , H_2O_2) und Wasser
- kein Anfall verbrauchter Ätzlösungen, die extern entsorgt werden müssen

- Schonung der Materialreserven durch Rückgewinnung von Kupfer
- Einsparungen durch verringerten Arbeitsaufwand
- Qualitätssicherung durch konstante Zusammensetzung der Ätzlösung [42]

3.3.2.6 Pflege von Verchromungselektrolyten durch Membranelektrolyse

Chromsaure Prozesslösungen werden sowohl zur technischen Verchromung (Hartchrom), als auch zur dekorativen Verchromung (Glanzchrom) eingesetzt. Die Verchromung erfolgt dabei mittels Chromsäureelektrolyten, wobei als Katalysatoren Anionen verwendet werden. Die Lebensdauer von Verchromungselektrolyten ist begrenzt, da sich diese mit der Zeit mit Fremdionen anreichern und die Summe der Schwermetallverunreinigungen einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten darf. Metalle wie Eisen, Kupfer, Nickel, Zink, Aluminium und dreiwertiges Chrom gelangen durch Einschleppung aus vorgelagerten Prozessschritten oder durch chemisches Lösen der Grundmetalle in den Elektrolyten und machen diesen nach einer bestimmten Zeit unbrauchbar. Zur Sicherung der Prozessqualität muss die Zusammensetzung der Elektrolytlösung nämlich in einem engen Toleranzbereich konstant gehalten werden.

Bei der konventionellen Betriebsweise wird der Prozesslösung daher in regelmäßigen Abständen ein Teilvolumen entnommen und als Abwasser behandelt. Das entnommene Volumen wird durch frische Lösung ersetzt. Durch eine kontinuierliche Regeneration des Verchromungselektrolyten mittels Membranelektrolyse kann dies vermieden werden. Der Elektrolyt wird vor dem Einleiten in das Elektrolysebecken filtriert und von metallischen Verunreinigungen, welche die Membranen zerstören können, befreit. Die Metallionen diffundieren durch die im Elektrolysebecken parallel angeordneten Membranen, werden an der Kathode reduziert und als Metalle abgeschieden oder als Hydroxide ausgefällt. Sie müssen ca. einmal wöchentlich entfernt werden. An der Anode wird der Großteil des dreiwertigen Chroms zu sechswertigem Chrom oxidiert, sodass von einer echten Regeneration gesprochen werden kann. Sowohl im Kathoden- als auch im Anodenraum kommt nur Chromelektrolyt zum Einsatz. Die Zudosierung fremder Chemikalien, welche bei ähnlichen Systemen verwendet werden, ist nicht erforderlich.

Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist aufgrund folgender sich für die Unternehmen ergebender Vorteile gegeben:

- reduzierte Arbeitskosten durch Verlängerung der Standzeiten der Prozesslösungen
- geringerer Bedarf an frischer chromsaurer Prozesslösung
- reduzierter Energiebedarf, da durch geringere Schwermetallkonzentrationen eine Absenkung der Badspannung möglich ist
- verringerter Chemikalienbedarf
- weniger Schlammanfall und dadurch geringere Schlammdeponierkosten
- Rückgewinnung von Metallen wie Kupfer, Zink, Chrom
- geringere Umweltbelastung

- erhöhte Produktivität der Betriebe
- zusätzliche Qualitätsverbesserung, da durch gleich bleibende Konzentrationen der Prozesslösungen bessere und gleichmäßigere Schichten erzeugt werden können [44, 42]

3.3.2.7 Pflege von Beizlösungen durch Dialyse

Eine Regeneration von H_2SO_4 - und HCl -Beizlösungen ist mittels Dialyse möglich. Dabei fließen die zu regenerierende Säurelösung und Wasser durch eine Membran getrennt, welche nur für H^+ -Ionen und Säurereste permeabel ist, im Gegenstrom durch die Behandlungsanlage. Letztendlich verlassen regenerierte Beizlösung auf der einen und eine stark verdünnte Säure mit gelösten Metallionen auf der einen Seite die Anlage. Erstere fließt zurück in den Beizbehälter, letztere zur Abwasseranlage. Die optimale Konzentration der Beizlösung wird bei diesem Verfahren eingehalten, da nur überschüssige Metallionen in die Abwasserphase diffundieren. [43]

3.3.3 Badentsorgung

3.3.3.1 Einleitung

Verbrauchte Reiniger weisen in der Regel einen Wasseranteil von über 90 % auf. Eine innerbetriebliche Aufbereitung bzw. Aufkonzentrierung derselben zur Verringerung der zu entsorgenden Abwassermengen und der damit verbundenen Kosten ist daher zweckmäßig.

3.3.3.2 Badentsorgung durch kombinierte Ultra-/Nanofiltration

Ziel einer betriebsinternen Aufbereitung verbrauchter Reinigungsbäder ist es, die Wasserphase von Wirkstoffen sowie Schwebstoffen, Ölanteilen, gelösten Schwermetallen und sonstigen Verunreinigungen zu trennen und nach Möglichkeit erneut innerbetrieblich zu verwenden. Mittels eines kombinierten UF/NF-Verfahrens kann diese Aufgabe zumeist sehr gut erfüllt werden. Aus der UF-Einheit geht ein öl- und feststofffreies Permeat hervor, welches in der NF-Stufe zur Entfernung der gelösten Ionen weiterbehandelt wird. Der Fremdstoffgehalt des Abwassers kann bei diesem Verfahren um ca. 90 % reduziert werden. Die Qualität des gereinigten Abwassers wird demnach sehr stark vom Grad der Verschmutzung des Aufgabeguts bestimmt. Der Reinheitsgrad des behandelten Wassers steigt mit abnehmender Belastung des Aufgabeguts. Der hohe Stellenwert einer gründlichen Abwasservorbehandlung wird in diesem Zusammenhang deutlich.

Das gereinigte Abwasser kann je nach den gestellten Qualitätsanforderungen in den Produktionsprozess zurückgeführt, innerbetrieblich als Brauchwasser genutzt oder in die öffentliche Kanalisation eingeleitet werden. [40]

3.3.3.3 Badentsorgung durch Mikro-/Ultrafiltration

Wie unter Punkt 3.3.2.3 beispielhaft angeführt können verbrauchte Entfettungs-/Phosphatierlösungen durch Mikro-/Ultrafiltration behandelt werden. Dabei werden organische Bestandteile aus den verbrauchten Badlösungen abgetrennt, mittels einer Kammerfilterpresse entwässert und auf einer Sonderabfalldeponie abgelagert. Das behandelte Abwasser wird in die öffentliche Kanalisation eingeleitet. [41]

3.3.4 Behandlung von Spülwasser

3.3.4.1 Einleitung

Membranverfahren können prinzipiell zur Aufkonzentrierung von Spülwasser in ein rückführfähiges Konzentrat unter gleichzeitiger Rückgewinnung von teil- bis vollentsalztem Wasser eingesetzt werden. In erster Linie sind dafür Umkehrosmose- und Elektrodialyseverfahren geeignet. [38]

3.3.4.2 Spülwasserbehandlung durch Umkehrosmose

Durch eine Umkehrosmosebehandlung wird das Spülwasser im Idealfall in zwei wieder einsetzbare Fraktionen aufgetrennt: ein in das Wirkbad wieder rückführbares Konzentrat und eine Fraktion entsalzten Wassers. Diese ist in der Regel allerdings nicht gänzlich salzfrei und kann daher nur für bestimmte Spülzwecke eingesetzt, nicht jedoch ohne vorherige Abwasserbehandlung in die Kanalisation eingeleitet werden. Zu beachten ist weiters, dass die Membranen in einem bestimmten Maß ionenselektiv sind. Bei der Rückführung des Konzentrats in das Wirkbad kann es daher zu einer Verschiebung der Badinhaltsstoffe kommen, was ein selektives Nachschärfen erforderlich macht.

Limitierende Faktoren beim Einsatz von UO-Verfahren zur Spülwasserbehandlung sind unter anderem

- die Tendenz der Membranen, zu verschmutzen, was eine entsprechende Vorbehandlung der Abwässer und eine regelmäßige Reinigung der Module erfordert;
- die vielfach notwendige sehr spezielle Behandlung der für diese Zwecke verfügbaren Membranen während Transport, Lagerung und/oder Betrieb;
- die jedenfalls erforderlichen umfangreichen Experimente vor Konstruktion einer Anlage zur Ermittlung von am besten geeigneter Membran, Abwasservorbehandlungs- und Reinigungsmethode der Module.

Aufgrund zahlreicher in der Praxis fehlgeschlagener Versuche hat sich die Umkehrosmose nicht zum Zweck des Spülwasserrecyclings und der Rückführung ausgeschleppter Badinhaltsstoffe durchgesetzt. [38, 39]

3.3.4.3 Spülwasserbehandlung durch Elektrodialyse

Der Einsatz von Elektrodialyseverfahren zur Aufkonzentrierung verdünnter Lösungen ist theoretisch möglich, in der Praxis ist er jedoch noch sehr eingeschränkt, da eine regelmäßige, sehr gewissenhafte Wartung der Anlage erforderlich und eine Vielzahl sehr komplexer Störungen möglich ist. Es gibt eine Fülle von im Labormaßstab durchgeführten Versuchen, Langzeitversuche mit großtechnischen Anlagen sind allerdings sehr selten.

In der Theorie ließe sich durch eine Spülwasserbehandlung mittels Elektrodialyse nahezu jeglicher Abfall vollständig vermeiden, da das Spülwasser in zwei rückführbare Fraktionen aufgetrennt werden kann: eine stark konzentrierte, welche in das entsprechende Wirkbad zurückgeleitet, und eine entsalzten Wassers, die neuerlich für Reinigungszwecke verwendet werden kann. Einen weiteren Vorteil bietet die Elektrodialyse insofern, als sich durch sie auch Ionen, die in sehr geringen Konzentrationen in verdünnten Lösungen vorkommen, rückgewinnen lassen. Ein vergleichsweise geringer Energiebedarf und die Tatsache, dass nur Ionen recycelt werden und sich in Folge dessen keine anderen Verunreinigungen im Konzentrat ansammeln, sind ebenfalls Vorteile, die dieses Verfahren auszeichnen. [38, 39]

3.3.4.4 Spülwasserbehandlung durch Ultrafiltration

Bei der spanabhebenden Metallbearbeitung und bei der Formgebung durch Ziehen werden Ölemulsionen verwendet. Die bei der Reinigung der behandelten Werkstücke anfallenden Spülwässer haben einen Ölgehalt von ca. 1 %. Durch Ultrafiltration können diese aufkonzentriert und wieder verwendet werden. Das Permeat eignet sich als Spülwasser, kann aber auch ohne weitere Vorbehandlung in einen Vorfluter abgelassen werden. Ist eine Rückführung des Retentats aufgrund von Verunreinigungen nicht vorteilhaft, empfiehlt sich eine weitere Aufkonzentrierung in der UF-Einheit und eine anschließende Verbrennung des daraus hervorgehenden Retentats.

Die Aufbereitung derartiger Ölemulsionen mittels Ultrafiltration ist in der metallverarbeitenden Industrie ein übliches Aufbereitungsverfahren. [2]

Auch ein Lackrecycling durch die Behandlung entsprechender Spülwässer mittels Ultrafiltration ist möglich. Die Vermeidung und Verminderung von Lackschlämmen wird einerseits vom Gesetzgeber gefordert, ist aber auch aus wirtschaftlichen Überlegungen angebracht.

Wasserlacke sind wasserverdünnbare bzw. wasserlösliche Systeme mit geringem Lösemittelanteil. Sie wurden mit dem Ziel der Verringerung von Lösemittelmmissionen eingeführt. Durch den Einsatz neuer Recyclingtechniken kann auch das Reststoffaufkommen beim Einsatz von Wasserlacken stark vermindert werden. Unter den vielen verschiedenen Recyclingmöglichkeiten haben sich Ultrafiltrationsverfahren als für diese Zwecke besonders geeignet erwiesen. Heute ist bereits eine hoch entwickelte und universell einsetzbare

Anlagentechnik für die Verarbeitung und Rückgewinnung von Wasserlacken verfügbar. Mehrere Anlagen im Produktionsmaßstab sind bereits in Betrieb.

Beim Lackrecycling mittels UF wird das mit Lackoverspray angereicherte Wasser aus der Kabinenauswaschung kontinuierlich im Teilstrom oder diskontinuierlich nach Produktionsende solange durch die UF-Einheit gepumpt, bis die Feststoffkonzentration des Retentats weitestgehend der des Originallacks entspricht. Der auf diese Art zurückgewonnene Lack wird mit Neulack verschnitten und erneut dem Produktionsprozess zugeführt.

Für den erfolgreichen Einsatz dieses Verfahrens müssen allerdings einige Voraussetzungen erfüllt sein. Einige davon sind im Folgenden aufgelistet:

- Spritzkabinenkonzepktion:
 - geringes Wasservolumen
 - keine Totzonen in der Kabine
 - geeignete Strömungsführung zur Vermeidung von Schaumbildung
 - Verwendung von VE-Wasser zur Kabinenreinigung
- Betrieb der Lackieranlage:
 - Vermeidung von Verunreinigungen (besondere Sorgfalt bei Wartungs- und Reparaturarbeiten)
 - kein Wechsel des verwendeten Lacks oder des Lieferanten (derartige Änderungen erfordern einen Neuansatz des gesamten Systems)
- Konzeption der UF-Einheit:
 - genau auf das Lacksystem abgestimmte Module und Membranen
 - einfach zu reinigende Module
- Lackeigenschaften:
 - geringe Schaumneigung
 - keine Bindemittelausfällung bei Verdünnung
 - ultrafiltrierbar

Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist gegeben, da das gewonnene Lackkonzentrat direkt wieder im Produktionsprozess eingesetzt und in Folge dessen Neulack eingespart werden kann. Weiters kann die Spritzkabine ohne Koaguliermittel betrieben werden, was eine Reduktion des Chemikalienbedarfs und des Reststoffaufkommens und folglich der Kosten mit sich bringt. [45]

3.3.4.5 Spülwasserbehandlung durch Nanofiltration

In einem deutschen Automobilwerk werden Karosserieteile in einer Phosphatieranlage für die anschließende Lackierung vorbehandelt. Das Verfahren besteht aus mehreren Stufen: einer Reinigungs-, einer Phosphatier- und einer Passivierstufe mit Zwischenspülungen nach jedem

einzelnen Prozessschritt. Unmittelbar nach der Phosphatierung werden die Blechteile mit dem Ziel der Entfernung restlicher anhaftender Phosphatier-Chemikalien gespült. Das mit Schwermetallen (Nickel, Zink, Mangan) belastete verbrauchte Spülwasser wird in einer NF-Anlage aufbereitet. Im NF-Modul findet eine Ionenselektion statt. Die im Spülwasser gelösten einwertigen Ionen können die Membran passieren, das Permeat besteht daher hauptsächlich aus Nitrat- und Natrium-Ionen. Für ebenfalls im Spülwasser gelöste zwei- und höherwertige Ionen ist die NF-Membran nicht durchlässig. Mehrwertige Ionen wie Nickel-, Zink- und Mangan-Ionen werden demnach von der Membran zurückgehalten und verbleiben im Retentat. Sowohl der Permeat- als auch der Retentatstrom können in den Prozess zurückgeführt und wieder verwendet werden. Das Permeat wird in die Entfettungs-Spülbäder gepumpt, in denen die Blechteile unmittelbar vor der eigentlichen Phosphatierung gereinigt werden. Dadurch werden Frischwasser und Reinigungschemikalien eingespart. Das Retentat kann für die Phosphatierung wieder verwendet werden, was wiederum eine Senkung des Bedarfs an frischen Phosphatierchemikalien zur Folge hat.

Die NF-Anlage wurde im Jahr 2002 nach dreijähriger Entwicklungszeit in Betrieb genommen und hat sich bereits bewährt. Das Recyclingverfahren erfordert keinen zusätzlichen Chemikalieneinsatz, sodass weder eine Änderung des Verfahrens noch der Prozessparameter erforderlich waren. Daraus resultiert eine im Vergleich zu vor der Verfahrensimplementierung gleich bleibend hohe Qualität der Phosphatierung bei geringeren Kosten für Chemikalien, Frischwasser und Abwasserentsorgung. [46]

3.3.5 Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern

Die Trennung und Rückgewinnung und der Wiedereinsatz von Metallen innerhalb des Produktionsprozesses gewinnen immer mehr an Bedeutung. Membranverfahren sind aufgrund ihrer betriebsbedingten Einfachheit und dem modularen Charakter der Anlagen zu diesem Zweck in nahezu jedem Maßstab einsetzbar.

Für die Rückgewinnung von Metallen gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

- Rückgewinnung in Form einer konzentrierten Lösung, welche im Prozessbad wiedereingesetzt werden kann, z.B. durch Membranfiltrationsverfahren: Die Anwendung derartiger Verfahren kann allerdings zu einer Akkumulierung von Verunreinigungen im Prozessbad führen, was die Standzeit des Bades möglicherweise verringert. Diese Problematik ist umso gewichtiger, je höher der Prozentsatz an recycelter Lösung im Bad ist.
- Rückgewinnung der Metalle in einer Form, in der sie kommerziell genutzt werden können, z.B. durch Membranelektrolyseverfahren: Diese Methoden haben den Vorteil, dass die Verunreinigungen nicht im Bad akkumulieren und den Produktionsprozess nicht beeinflussen. [39]

3.3.5.1 Abwasserbehandlung durch Mikrofiltration

Mit Schwermetallen kontaminiertes Abwasser darf nicht direkt in Flüsse eingeleitet werden. Auch die indirekte Einleitung in die öffentliche Kanalisation wirkt sich vielfach negativ auf die Qualität des Klärschlammes aus oder reduziert die Effektivität der jeweiligen Behandlungsanlage, weshalb einer gezielten Aufarbeitung derartiger Abwässer eine große Bedeutung zukommt. Allerdings weisen die Abwasserbehandlungsmethoden zum Teil gravierende Mängel auf. Außerdem ist eine Wiederverwendung der Metalle meist nicht möglich und die Entsorgung der Konzentrate bzw. Schlämme mit Problemen verbunden.

In Deutschland wurde eine neue Methode zur selektiven Abtrennung von Schwermetallen aus Abwasser mit den Zielen einer Kostenreduzierung und einer Verringerung von Umweltauswirkungen durch die Trennung und Wiederverwendung von Wasser und Schwermetallen vorgestellt.

Anhand einer Pilotanlage, welche aus drei Behandlungsstufen bestand, wurden Versuche mit schwermetallhaltigen Abwässern durchgeführt. In der ersten Stufe erfolgte die Bindung der Schwermetalle durch Adsorption oder Ionenaustausch, indem dem Abwasser ein Binde-Agens zugesetzt wurde. Anschließend wurde das beladene Agens im zweiten Prozessschritt von der Lösung getrennt. Bei schwach belasteten Abwässern erfolgte dies durch Mikrofiltration, bei stark belasteten durch Mikrofiltration kombiniert mit Flotation. Die dritte und letzte Stufe diente der Regeneration des Binde-Agens.

Als Binde-Agens wurde synthetisches Zeolith verwendet. Dieses zeichnet sich durch eine hohe Bindekapazität, eine hohe Bindekinetik und eine hohe Selektivität aus. Über 97 % der Schwermetalle Kupfer und Zink wurden innerhalb von 10 min gebunden, trotz Anwesenheit konkurrierender Ionen (Magnesium- und Natrium-Ionen) in zehnmal höheren Konzentrationen.

Mittels druckgetriebener Mikrofiltration konnte das beladene Binde-Agens zu 100 % zurückgehalten und aus dem Abwasser entfernt werden, allerdings nahm die Permeabilität der Membran mit der Zeit ab und der Durchfluss stabilisierte sich bei ca. einem Drittel des Nenn-Durchflusses.

Durch Mikrofiltration kombiniert mit Flotation konnte das Zeolith ebenfalls zu 100 % aus der Lösung entfernt werden, allerdings bei höherem Membrandurchfluss. Dem Flotationsreaktor wurde von unten durch eine poröse keramische Platte Luft zugeführt. Die MF-Membran – eine flache Membran aus Keramik – war direkt in die Flotations-Kammer getaucht. Mehr als 90 % des Binde-Agens wurde bei dieser Versuchsanordnung durch Flotation aus der Lösung entfernt, das restliche Zeolith durch die MF-Membran zurückgehalten.

Mit dem beschriebenen dreistufigen Verfahren ist demnach eine nahezu vollständige Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern möglich, da 97 % der Schwermetalle durch das Zeolith gebunden und das beladene Agens zur Gänze aus der Lösung entfernt werden kann.
[47]

3.3.5.2 Abwasserbehandlung durch nicht-dispersive Lösemittlextraktion

In Argentinien wurden Versuche zur Extraktion von sechswertigem Chrom aus Abwasser und dessen Rückgewinnung für einen neuerlichen industriellen Einsatz durchgeführt. Als Extraktionsverfahren wurde eine nicht-dispersive Lösemittlextraktion mit Hohlfasermembranen gewählt. Dieses basiert auf der Extraktion definierter Verunreinigungen aus industriellen Abwässern und deren Konzentrierung in einer anderen Phase. Im Gegenteil zur herkömmlichen Lösemittlextraktion wird bei diesem Verfahren die Verteilung einer Phase (dem Abwasser) in einer anderen (dem Extraktionsmittel) durch Membranen verhindert. Da die chemische Reaktion der Schmutzstoffe mit dem Extraktionsmittel reversibel ist, können die extrahierten Stoffe recycelt und wieder verwendet und die Extraktionslösung im Kreis geführt werden. Das Verfahren ist aufgrund sehr vielfältiger Einsatzmöglichkeiten von großem industriellem Interesse und stellt eine neue und saubere Technologie zur Reduzierung von in die Umwelt emittierten Verschmutzungen dar.

Die Hauptkomponenten der Versuchsanlage bildeten zwei Hohlfasermodule (ein Extraktions- und ein Stripmodul) und je ein Tank für die organische und die Strip-Phase. Das zu behandelnde Abwasser floss innerhalb einer Hohlfasermembran, während die organische Phase mit dem Lösemittel die Membran von außen umströmte. Der Phasenkontakt fand an der Membrantrennfläche statt. Im Extraktionssektor wurden die Metalle von der organischen Phase aus dem Abwasser extrahiert. Die beladene organische Phase gelangte daraufhin in den Strip-Sektor, wo die Metalle wieder rückextrahiert und in einer wässrigen Phase konzentriert wurden. Die organische Phase war damit wieder von sämtlichen Metallen befreit und strömte über einen Puffertank zurück in den Extraktionsbereich. Sie wurde ohne den Prozess jemals zu verlassen im Kreis geführt und fungierte als Trägersubstanz für die Metalle zwischen Extraktions- und Strip-Modul. Die mit Metallen beladene wässrige Phase gelangte in den Strip-Tank und wurde anschließend von dort abgezogen und durch unbeladene Lösung ersetzt.

Für dieses Verfahren gibt es zwei generelle Betriebsarten. Die wässrige und die organische Phase können in den Membranmodulen im Gleich- oder im Gegenstrom geführt werden. Die Betriebsweise im Gegenstrom ist die vorteilhaftere Variante, da die erforderlichen Extraktions- und Strip-Flächen und damit die Membrankosten geringer sind. Darüber hinaus sind die Investitions- und Betriebskosten für Pumpen und in Folge dessen die Gesamtkosten geringer als bei der Betriebsweise im Gleichstrom.

Für die kontinuierliche Betriebsweise im Gleichstrom wurden anhand oben beschriebener Anlage verschiedene Versuche mit Abwässern unterschiedlicher Zusammensetzungen und Berechnungen durchgeführt, um die optimale Größe der Membranflächen des Extraktions- und des Strip-Sektors und die optimalen Betriebsbedingungen herauszufinden. Diese Versuche ergaben unter anderem, dass bei einer Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit größere Mengen an Chrom aus dem Abwasser extrahiert und im Strip-Modul rückextrahiert werden. Die optimale Fließgeschwindigkeit wird demnach von den maximalen Pumpenkapazitäten bestimmt. Das Verhältnis der Membranflächen des Extraktions- zu der des Strip-Sektors hängt von der Chrom-Konzentration des Abwassers ab. Bei geringeren Konzentrationen muss dieses

Verhältnis größer sein, ist also eine größere Extraktionsmembran im Vergleich zur Stripmembran erforderlich. Diese und zahlreiche andere Ergebnisse aus den Optimierungsversuchen sollen zu einer Verbesserung des Designs und Betriebs der neuen Technologie beitragen und einen weiteren Schritt in Richtung industrieller Anwendung der nicht-dispersiven Lösemittelextraktion setzen. [48, 49]

3.3.5.3 Abwasserbehandlung durch Elektrodialyse

Die Behandlung von Abwässern aus der metallverarbeitenden Industrie durch chemische Trennverfahren ist zwar am ökonomischsten, die Anwesenheit starker Komplexbildner im Abwasser macht diese Trennprozesse allerdings ineffektiv. Die Pufferkapazität von Komplexbildnern ist durchwegs sehr hoch, weshalb große Mengen an Chemikalien zur Neutralisation erforderlich sind. Darüber hinaus wird die Effektivität einer biologischen Abwasserbehandlung durch die Anwesenheit von Komplexbildnern vielfach reduziert. Eine alternative Methode zur Rückgewinnung von Metallen wie Kupfer und starken Komplexbildnern wie EDTA aus Lösungen stellt die Elektrodialyse dar. In Taiwan wurden dazu systematische Untersuchungen mit verschiedenen Membrantypen bei verschiedenen Stromdichten, Kathodenmaterialien, pH-Werten und Komplekonzentrationen durchgeführt.

Die Versuche wurden in einer gerührten elektrolytischen Zelle mit zwei durch eine Kationenaustauschermembran getrennten Kammern durchgeführt. Einige der Versuchsergebnisse sind im Folgenden angegeben.

Mit zunehmender Rührgeschwindigkeit und Elektrolysezeit kann mehr Kupfer zurückgewonnen werden. Die elektrische Beständigkeit der Membran hat keinen Einfluss auf die Effektivität des Prozesses, wirkt sich jedoch auf die benötigte Zellspannung zur Erreichung einer bestimmten Stromdichte aus. Die Stromdichte wiederum beeinflusst den Grad der Kupfer-Rückgewinnung: mit zunehmender Stromdichte steigt dieser zunächst, bis er einen bestimmten Wert erreicht und konstant bleibt.

Generell wird durch eine höhere Komplekonzentration die treibende Kraft für den Massentransfer vergrößert. Dadurch treten Nebenreaktionen seltener auf und es können größere Mengen an Kupfer rückgewonnen werden - bei ausreichender Komplekonzentration im Abwasser bis zu 95 % und mehr.

Vorversuche mit anderen zweiwertigen Metallen ergaben, dass die Metalle Blei, Quecksilber und Kadmium aus einer EDTA-Lösung mittels Elektrodialyse abgeschieden werden können, bei den Metallen Kobalt, Nickel, Zink und Mangan war jedoch keine Abscheidung zu beobachten. [50]

3.3.5.4 Abwasserbehandlung mittels trägergebundener Flüssigmembranen

Die konventionelle Lösemittelextraktion ist eine effektive Methode zur Trennung von Metallionen aus wässrigen Lösungen, weist aber Mängel und unter bestimmten Voraussetzungen Unzulänglichkeiten auf. So werden zum Beispiel große Mengen an Lösemitteln benötigt und die

Reaktoren sind entsprechend groß. Zudem ist diese Methode für die Behandlung sehr stark verdünnter Lösungen nicht geeignet. Auch andere Techniken für die Abtrennung von Schwermetallen aus Abwässern sind durch zum Teil erhebliche Nachteile gekennzeichnet. Bei der Schwermetallfällung beispielsweise wird ein metallhaltiger Schlamm produziert, welcher deponiert werden muss. Die Metalle werden also nicht zurückgewonnen, zudem ist dieses Verfahren durch einen hohen Chemikalienverbrauch gekennzeichnet. Eine biologische Abwasserbehandlung ist in den meisten Fällen sehr instabil und läuft verhältnismäßig langsam ab. Adsorptionsmethoden haben zwar generell hohe Selektivitäten, Kapazitäten und Adsorptionsraten, müssen aber halb-kontinuierlich betrieben werden, da eine regelmäßige Regeneration des Adsorptionsmittels erforderlich ist. Ein ideales Trennverfahren sollte stabil sein, Metallionen in einer Form, die deren Wiedereinsatz ermöglicht, aus dem Abwasser entfernen und kontinuierlich und mit einem wiederholt verwendbaren Trenn-Agent betrieben werden können.

Extraktionsverfahren mit trägergebundenen Flüssigmembranen erfüllen diese Anforderungen weitgehend und stellen eine viel versprechende Methode für die Entfernung und Rückgewinnung toxischer Metalle aus wässrigen Lösungen dar. Das Kernstück dieser Verfahren ist ein flüssiges Ionentauscher- bzw. Extraktionsmedium, welches die Poren einer festen Membran ausfüllt.

Während des Extraktionsprozesses diffundieren die Metallionen des Feedstroms gegen die äußere Begrenzung der Membran, welche die Phasengrenze darstellt, und werden von der Ionentauscherlösung aufgenommen. Anschließend transportiert das Extraktionsmedium die Metalle durch die Membran zu deren innerer Begrenzung. Dort findet die Strip-Reaktion statt. Das Extraktionsmittel regeneriert sich dabei und die Metallionen sammeln sich in der Strip-Lösung an. Extraktions- und Strip-Vorgang laufen permanent und zeitgleich auf beiden Seiten der Membran ab und das Extraktionsmittel wird kontinuierlich regeneriert.

Eine kontinuierliche Betriebsweise und ein mengenmäßig sehr geringer Bedarf an Extraktionsmittel zeichnen dieses Verfahren aus. Weiters sind ein geringer Energieverbrauch, ein hoher Reinheitsgrad der Produkte und die Möglichkeit der Realisierung großer Massentransferflächen als Vorteile gegenüber der konventionellen Flüssig/Flüssig-Extraktion zu nennen. Außerdem entfällt die Problematik des Mischens und wieder Trennens zweier Flüssigkeiten.

Im Gegensatz zu konventionellen Membranverfahren ist die Verwendung von festen oder flüssigen Ionenaustauschermembranen jedoch immer mit einem zusätzlichen Säure- und Laugenverbrauch und damit einer Aufsalzung des Abwassers verbunden. [51, 52]

3.3.5.4.1 Selektive Rückgewinnung von Kupfer

In den letzten Jahren wurden substantielle Fortschritte auf dem Gebiet der Metallrückgewinnung mittels trägergebundener Flüssigmembranen gemacht, zu welchen auch nachfolgend beschriebene, in Chile durchgeführte Versuche beigetragen haben.

Eine poröse Hohlfasermembran wurde mit einer organischen Lösung, welche das Extraktionsmittel enthielt, imprägniert, sodass deren Poren mit der Lösung gefüllt waren. Als zu behandelndes Abwasser wurde ein saures Minenabwasser verwendet, welches neben Kupfer auch Eisen, Aluminium und geringe Mengen Arsen, Molybdän und anderer Metalle enthielt. Konzentrierte Schwefelsäurelösung kam als Strip-Agent zur Anwendung. Abwasser und Strip-Lösung wurden im Gegenstrom entlang der äußeren bzw. inneren Seite der Hohlfasern geführt.

Die resultierende, mit Kupfer beladene Strip-Lösung enthielt keine Spuren von Eisen, Aluminium, Molybdän oder Arsen, was die erwünschte Selektivität der Membran bestätigte.

Entsprechende Versuche ergaben, dass mit abnehmender Membrandicke, zunehmender Membranfläche und steigender Konzentration des Extraktionsmittels in der organischen Lösung prozentuell mehr Kupfer aus dem Abwasser zurückgewonnen werden kann.

Generell werden mit dem beschriebenen Verfahren bessere Ergebnisse als bei Verwendung eines aus zwei gekoppelten Modulen (einen für die Extraktion, einen für den Strip-Vorgang) bestehenden Extraktionssystems erzielt. [51]

3.3.5.4.2 Rückgewinnung zweiwertiger Metallionen

Dass mit trägergebundenen Flüssigmembranen gute Ergebnisse in Bezug auf eine Abtrennung von Metallen aus Abwässern erzielt werden können, wurde bereits mehrfach demonstriert. Üblicherweise werden für derartige Zwecke polymere Stützmaterialien für die Extraktionsmedien verwendet. Diese sind jedoch gegenüber Temperatur-, pH-Wert- und chemischen und physikalischen Einflüssen sehr empfindlich. In Amerika wurde eine Studie unter Verwendung anorganischer Stützmaterialien durchgeführt.

Als Strip-Lösung kam eine Salpetersäurelösung zum Einsatz. Ein wässriges Gemisch aus veränderlichen Mengen zweiwertiger Metallionen (Kalzium-, Kadmium-, Kupfer-, Blei-, Zink-, Nickel-Ionen) repräsentierte einen typischen industriellen Abwasserstrom. Die beiden Medien wurden mit derselben Geschwindigkeit im Gegenstrom durch den Membranmodul geführt.

Die Permeabilität der Membran gegenüber Kupfer war mit der von polymeren Membranmaterialien vergleichbar. Mit steigender Temperatur, zunehmender Kupfer-Konzentration in der Feedlösung und zunehmender Differenz des pH-Werts zwischen den beiden Seiten der Membran nahm die Durchflussrate für Kupfer zu. Die anderen zweiwertigen Schwermetallionen diffundierten unabhängig von den Betriebsbedingungen nicht durch die Membran und verblieben im Retentat. [52]

3.3.5.5 Abwasserbehandlung durch Niederdruck-Umkehrosmose

Niederdruck-Membranverfahren stellen eine viel versprechende Alternative zu chemischen und physikalischen Methoden zur Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern dar. Im Rahmen einer Studie wurden anhand einer mit sehr geringem Druck betriebenen UO-Membrananlage im

Labormaßstab Versuche durchgeführt und die Einflüsse diverser Parameter auf die Trennleistung untersucht.

Die für die Versuchsreihe verwendete UO-Membran war als Flachmembran ausgeführt. Das Retentat wurde rezirkuliert, um die Schwermetallkonzentration der Einsatzlösung zu erhöhen. Es wurden zwei Arten von Abwasser für die Versuche herangezogen: ein synthetisches Abwasser, hergestellt durch Lösen von Natrium-, Nickel-, Kupferchlorid und Chromnitrat in destilliertem Wasser, und ein Abwasser aus einem galvanisierenden Betrieb, welches Nickel, Kupfer und Chrom enthielt.

Generell wurden mit der beschriebenen Methode im Vergleich zu herkömmlichen UO-Verfahren ein guter Membranfluss und ein hoher Schwermetall-Rückhalt erzielt, wobei die Trennleistung von folgenden Parametern abhängig war:

- Konzentration des Zulaufs: Mit zunehmender Ionenkonzentration in der Einsatzlösung steigt auch der Schwermetall-Rückhalt, gleichzeitig allerdings auch die Konzentration im Permeat.
- Transmembrandruck: Sowohl Membranfluss als auch Schwermetall-Rückhalt nehmen mit steigendem Transmembrandruck zu.
- pH-Wert: Der Schwermetall-Rückhalt sinkt zunächst mit zunehmendem pH-Wert, erreicht bei einem pH-Wert von ca. 5 ein Minimum und steigt anschließend an. Der maximale Rückhalt wird bei einem pH-Wert im Bereich zwischen 7 und 9 erreicht. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass sich die Ladung der Membran mit dem pH-Wert ändert.
- Konzentration anderer Ionen: Je höher die Konzentration anderer Ionen im Zulaufstrom ist, desto geringer ist der Schwermetall-Rückhalt.

Der Membranfluss und der Schwermetall-Rückhalt sind bei der Behandlung von industriellem Abwasser generell niedriger als bei der Verwendung synthetischer Abwässer, welche jeweils nur eine Art von Ionen enthalten. Dennoch werden durch die Behandlung von industriellen Abwässern mittels Niederdruck-UO-Verfahren die Anforderungen für eine Abwasserbeseitigung erfüllt. [53]

3.3.6 Abwasserbehandlung

3.3.6.1 Abwasserbehandlung durch Ultrafiltration

Ein in Deutschland angesiedelter Automobilhersteller leitet seine Abwässer über eine zentrale biologische Kläranlage weiter in den Vorfluter. Die gesetzlich vorgeschriebenen Abwassergrenzwerte sind dabei nur schwer einhaltbar, weshalb eine Reihe von dezentralen Abwasserteilstrombehandlungsanlagen geplant und zum Teil bereits gebaut wurden. Eine Ultrafiltrationsanlage zur Aufarbeitung von Ölemulsionen und Waschwässern wurde bereits realisiert. Die Anlage besteht aus einer mechanischen Vorreinigungsstufe (Dekanter), der Ultrafiltrationseinheit mit Rohrmodulen und einer Ölausschleusung mit anschließender Ölreinigung. In der Vorreinigungsstufe werden Feststoffe aus dem Abwasser entfernt und einer Entsorgung zugeführt. Die Öle im zu behandelnden Abwasser werden in der

Ultrafiltrationseinheit aufkonzentriert. Die UF-Membranen lassen Wasser, Salze und niedermolekulare Verbindungen permeieren, während Emulsionströpfchen, Kolloide und Makromoleküle zurückgehalten werden. Die Filtrationsgeschwindigkeit sinkt mit zunehmenden Konzentrationen im Retentat, gleichzeitig jedoch steigt der Durchgang vieler chemischer Verbindungen, sodass der CSB des Permeats zunimmt. Eine Ausschleusung von aufkonzentrierten Inhaltsstoffen ist somit notwendig. Das aufbereitete Wasser wird der zentralen Kläranlage zugeführt bzw. wieder verwendet. [1]

In Südkorea wurde im Rahmen einer Studie die Eignung von UF-Verfahren zur Behandlung verschiedener Abwässer aus einem Betrieb, welcher Automobilkomponenten erzeugt, untersucht. Die Versuche wurden anhand einer Anlage im Pilotmaßstab durchgeführt, welche aus folgenden Komponenten bestand:

- Vorfilter: zur Entfernung metallischer Teilchen und suspendierter Feststoffe
- Ölabscheider: zur Abtrennung von Ölen und Fetten
- zwei UF-Module, mit Hohlfasermembranen ausgestattet

Drei verschiedene Abwasserarten wurden für die Versuchsreihe herangezogen: ein Abwasser aus dem Entfettungsprozess von Aluminium-Teilen, eines aus dem von Eisen-Teilen und ein Bohröl-Abwasser.

Kennzeichnend für die ersten beiden Abwässer war ein großes Tensid/Öl-Verhältnis. Entsprechend hoch waren auch TOC und CSB des Permeats (ca. 90 % von dem des ungehandelten Abwassers), weil der überwiegende Anteil an organischer Fracht durch Tenside (und nicht durch Öle) verursacht wurde und UF-Membrane kleine gelöste Moleküle wie Tenside nicht zurückhalten. Das hauptsächlich aus Wasser und Tensiden bestehende Permeat war jedoch für einen neuerlichen Einsatz im Entfettungsprozess geeignet.

Da das Tensid/Öl-Verhältnis des Bohröl-Abwassers relativ klein war, konnten TOC und CSB durch Ultrafiltration um mehr als 90 % reduziert werden. Das Permeat enthielt dennoch große Mengen an Tensiden. Da ein hoher Tensid-Gehalt eine Veränderung essentieller Prozesseigenschaften bewirkt, war das behandelte Abwasser nicht direkt als Verdünnungsmittel in den Emulgier-Prozess rückführbar. Durch eine Behandlung des Permeats mit Ozon konnten die Tenside bzw. deren Struktur zerstört und eine Wiederverwendung des aufbereiteten Abwassers als Prozesswasser ermöglicht werden. [54]

Bei der Entfernung von Öl aus Öl/Wasser-Emulsionen, wie sie in der metallverarbeitenden Industrie häufig anfallen, hat sich der Einsatz von UF-Membranen bewährt, da durch sie auch sehr stabile Emulsionen weitgehend von Öl befreit werden können. Als Vorreinigungsstufe fungieren in der Regel Absetzbehälter, in denen der größte Teil des Öls, welches nicht in stabiler Form dispergiert ist, abgetrennt wird. In einigen Fällen ist der Zusatz von Destabilisierungsmitteln erforderlich, um die Emulsionen zu brechen. Das noch ölhaltige Wasser wird ohne weitere Vorbehandlung durch die UF-Einheit gepumpt und in einen sehr reinen

Permeat- und einen Retentatstrom aufgetrennt. Ersterer kann je nach Anwendungsfall im Betrieb wieder eingesetzt oder in den Vorfluter abgelassen werden, letzterer wird zunächst in einen Absetzbehälter geleitet und nach Abtrennung des Öls wieder in den Zulauf der UF-Einheit rückgeführt. [7]

3.3.6.2 Abwasserbehandlung durch Umkehrosmose

In Kupferdrahtzieh-Betrieben fallen große Mengen an verbrauchten Emulsionen an, welche in erster Linie mit Kupfer-Ionen kontaminiert sind und deren Behandlung und Entsorgung problematisch ist. Die in einem polnischen Kupferdrahtzieh-Unternehmen produzierten verbrauchten Emulsionen stellen ein sehr komplexes Abwasser, nämlich eine Mischung aus vielen verschiedenen anorganischen und organischen Komponenten, dar. Zur Prüfung der Möglichkeit einer innerbetrieblichen Behandlung dieses Abwassers wurde eine Pilotanlage im Labormaßstab errichtet und eine Versuchsreihe gestartet. Dabei erfolgte zunächst eine Vorbehandlung der Emulsion in einer mit Rohrmodulen ausgestatteten UF-Einheit. Das daraus hervorgehende Permeat war praktisch frei von suspendierten Feststoffen, Ölen und Fetten, der TOC und der Gehalt an Kupfer-Ionen waren jedoch nur um weniger als 10 % geringer als TOC und Kupfer-Ionen-Gehalt des unbehandelten Abwassers. Die eigentliche Behandlung der Emulsion erfolgte in einer UO-Einheit, welche mit Wickelmodulen ausgestattet war. In dieser Stufe wurden die Kupfer-Ionen zu mehr als 99,5 % zurückgehalten. Das derart aufbereitete Wasser kann direkt für die Herstellung frischer Emulsionen verwendet werden.

Das beschriebene Verfahren zur Behandlung komplexer Abwässer erwies sich als sehr effektiv und kann erheblich zu einer Reduktion des Frischwasserverbrauchs und des Abwasservolumens beitragen. [55]

3.3.6.3 Abwasserbehandlung mittels Membranbelebungsverfahren

Membranbelebungsverfahren sind weltweit gebräuchliche Verfahren zur Reinigung organisch belasteter Abwässer sowohl kommunaler als auch industrieller Herkunft. In einem Automobilwerk beispielsweise ist seit 1997 eine großtechnische Anlage zur Behandlung diverser Altlaugen nach einer chemisch-physikalischen Vorbehandlung in Betrieb. Es handelt sich dabei um ein Belebungsverfahren mit externem Membranmodul, wobei Rohrmodule aus Keramik im Einsatz sind. Der Betrieb der Anlage ist ohne nennenswerte Probleme weitgehend störungsfrei, der CSB kann um ca. 95 % reduziert und die Ablaufgarantiewerte können eingehalten werden. [56]

4 Praktische Versuche

4.1 Einleitung

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurden anhand einer Ultrafiltrationsanlage im Labormaßstab Versuche mit verschiedenen Abwässern und Membranen durchgeführt. Die Versuchsergebnisse liefern Anhaltspunkte dafür, ob die jeweiligen Proben für eine Reinigung durch Ultrafiltration prinzipiell geeignet sind.

In den nachfolgenden Unterkapiteln sind die verwendeten Proben, die Versuchsanlage selbst, die Durchführung der Versuche und schließlich die Ergebnisse der Versuchsreihe detailliert beschrieben.

4.2 Proben

Die für die Versuche herangezogenen Proben stammen aus steirischen Betrieben der Lebensmittel- und metallver- bzw. -bearbeitenden Industrie und wurden von Mitarbeitern der STENUM GmbH nach verschiedenen Gesichtspunkten ausgewählt. Sie stellen besonders relevante Abwasserströme aus den gewählten Unternehmen dar.

In Tabelle 4 sind sämtliche verwendeten Abwasserproben, deren Herkunft und einige charakteristische und für die Versuchsreihe relevante Parameter angeführt.

Tabelle 4: Verwendete Proben und deren charakteristische Merkmale

Nr.	Firma	Medium	Temp. ^a [°C]	Optik im aufgerührten Zustand	Optik im abgesetzten Zustand	pH-W. ^b [-]	CSB ^c [mg/l]
1	Brau Union Österreich AG Brauerei Puntigam	Flaschen- waschlauge	80	gelb-beige, trüb	dunkelgelb, leicht trüb, grauer Bodensatz	14	7.400
2	Erste Obermurtaler Brauereigen. in Murau regGenmbH Murauer Bier	Flaschen- waschlauge	50-70	lila, trüb	beige-lila, leicht trüb, lila Bodensatz	14	7.900 - 8.400
3	Pengg Joh. AG	Phosphatier- bad	75-85	farblos, leicht trüb, unlösliche weiße Komp.	farblos, klar, weißer Bodensatz	1	1.700
4	Mosdorfer Verzinkerei GmbH	Entfettungs- bad	55-60	gelb, trüb	gelb, klar, gelb-brauner Bodensatz	7	8.000
5	Austria Email AG	Entfettungs- bad	60-70	beige, trüb	fast farblos, klar, beiger Bodensatz	13	3.400
6	Magna Steyr Fahrzeugtechnik AG & Co KG	Teilewasch- wasser	35	grau-beige, trüb	grau-beige, trüb, beige Ölschicht	7	12.000 - 16.100
7	Magna Steyr Fahrzeugtechnik AG & Co KG	Entfettungs- bad	25-30	beige, trüb	beige, trüb	10	18.800
8	Fischer Georg GmbH & Co KG	Teilewasch- wasser	35-40	grau, trüb	grau, trüb dunkelgrauer Bodensatz, graue Öltröpfchen	7	23.100

^a Die Temperaturangaben beziehen sich auf jene Temperaturen, mit denen die verschiedenen Medien aus den jeweiligen Prozessen hervorgehen und welche daher für eine unmittelbar anschließende Abwasserbehandlung von Relevanz sind.

^b Die pH-Werte der Proben wurden mittels Indikatorpapier bestimmt.

- ^c Die CSB-Bestimmung erfolgte nach DIN 38 409-H 41 und in einigen wenigen Fällen mittels Kuvettentest (Kapitel 4.3). Die angegebenen Werte gelten für die Proben im aufgerührten, weitestgehend homogenisierten Zustand.

4.3 CSB-Analyse

Zur Beurteilung der Wirksamkeit und der Effizienz der Abwasserbehandlung mittels Ultrafiltrationsmembranen wurde der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) herangezogen. Dieser wurde von jeder Probe vor (Tabelle 4) und nach der Membranbehandlung (Tabelle 6 - Tabelle 13) ermittelt.

Der CSB – auch „Oxidierbarkeit“ genannt – ist definiert als jene Sauerstoffmenge, die bei der chemischen Oxidation einer Abwasserprobe unter bestimmten Bedingungen verbraucht wird. Mit dem CSB werden neben biologisch abbaubaren auch schwer oder nicht abbaubare organische sowie oxidierbare anorganische Substanzen erfasst. Der CSB ist ein Maß für die Verschmutzung von Abwasser und wird zur Berechnung der Abwasserabgaben herangezogen.

Die Bestimmung des CSB erfolgte nach DIN 38 409-H 41 „Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs im Bereich über 15 mg/l“ bzw. in einigen wenigen Fällen mittels Kuvettentest. Bei beiden Methoden wird die Probe mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel und Silbersulfat als Katalysator in stark schwefelsaurer Lösung unter definierten Bedingungen erhitzt. Nach DIN wird der CSB jedoch letztendlich über die maßanalytische Bestimmung der bei der Oxidation nicht verbrauchten Dichromat-Ionen mit Eisen-(II)-Ionen ermittelt, beim Kuvettentest hingegen erfolgt dies über die photometrische Bestimmung der Konzentration von Chrom-(III)-Ionen. Alle an diesen Bestimmungsmethoden beteiligten Chemikalien besitzen eine hohe Umweltrelevanz, weshalb ausgebrauchte Reaktionsgemische stets gesondert gesammelt und aufgearbeitet werden müssen!

4.4 Versuchsanlage

Die Durchführung der Versuche erfolgte anhand einer Testanlage der MinerWa Umwelttechnik GmbH (Abbildung 8). Die Anlage bestand im Wesentlichen aus dem eigentlichen Membranmodul (Membrananlage der Fa. ETL-Verfahrenstechnik GmbH, MTC 055, $p_{\max} = 6$ bar, $T_{\max} = 60^{\circ}\text{C}$, Abbildung 9) und einer Pumpe (Pumpe der Fa. AL-KO Geräte GmbH, JET 800/MC, $U = 230$ V, $f = 50$ Hz, $Q_{\max} = 3600$ l/h, $H_{\max} = 42$ m), welche das Abwasser kontinuierlich aus dem Probenbehälter durch den Membranmodul beförderte. Der volumenmäßig weitaus größere Retentatstrom wurde von der Membraneinheit direkt in den Probenbehälter zurückgepumpt und somit im Kreis geführt, der Permeatstrom in eigenen Probengefäßen gesammelt und in weiterer Folge analysiert. Zwischen Pumpe und Membraneinheit war zur Regelung des Durchflusses bzw. des Drucks ein Kugelhahn angebracht. An einem unmittelbar vor dem Membranmodul befindlichen Manometer konnte der dort herrschende Druck abgelesen werden. Dieser betrug bei vollständig geöffnetem Kugelhahn ca. 3,9 bar. Das Kernstück der Anlage bildete ein aus Kunststoff gefertigter Membranmodul für

Flachmembranen. In diesen konnten die für die Versuche herangezogenen verschiedenen UF-Membranen sehr einfach und schnell ein- und ausgebaut werden. Die runden Membranen hatten einen Durchmesser von ca. 80 mm und demzufolge eine aktive Membranfläche von ca. 204 cm². Als Testmembranen kamen diverse asymmetrische UF-Membranen der Nadir Filtration GmbH zum Einsatz (Tabelle 5).



Abbildung 8: Gesamtanlage



Abbildung 9: Membranmodul mit Manometer

Tabelle 5: Verwendete UF-Membranen

Bezeichnung	Material	Wasserfluss ^a [l/(m ² *h)]	Trenngrenze [kDa]	pH-Bereich [-]	max. Temp. [°C]
C 005 F	Cellulose	25-60	5	1-11	55
C 010 F	Cellulose	40-65	10	1-11	55
C 030 F	Cellulose	300-600	30	1-11	55
C 100 F	Cellulose	200-400	100	1-11	55
P 050 F	permanent hydrophilisiertes Polyethersulfon	800-1.000	50	0-14	95
P 150 F	permanent hydrophilisiertes Polyethersulfon	1.200-2.100	150	0-14	95
Gore 0,05	hydrophobes Polytetrafluor- ethylen	k. A.	50	0-14	85
Gore 0,1	hydrophobes Polytetrafluor- ethylen	k. A.	100	0-14	85

^a Testbedingungen: 3 bar, 20°C

4.5 Versuchsdurchführung

Die für die Versuche herangezogenen Probenvolumina betragen jeweils ca. 50 l. Vor der eigentlichen Versuchsdurchführung wurden die Abwässer mittels Tauchsieder (Badwärmer der Fa. Rotkappe, B-FC 500/1, P = 1000 W, U = 230 V) auf Prozesstemperatur, aufgrund der beschränkten Temperaturbeständigkeit von Anlage und Membranen jedoch auf maximal ca. 55°C, erwärmt.

Ein Aufheizen der Abwässer auf (annähernd) Prozesstemperatur ist insofern von Bedeutung, als sich mit der Temperatur auch diverse Parameter wie beispielsweise die Viskosität der Proben verändern, was sich wiederum auf die Effektivität und/oder Effizienz einer Abwasserbehandlung mittels Membranen auswirkt bzw. auswirken kann.

Während des Aufheizvorganges wurde ein Abwasserteilstrom kontinuierlich aus dem Probenbehälter durch die Anlagenpumpe und wieder zurück in den Behälter befördert, ohne dabei durch den Membranmodul zu fließen. Diese Maßnahme diente der Umwälzung und Homogenisierung des Abwassers im Probengefäß.

Nach Erreichen der Prozess- bzw. der maximal zulässigen Temperatur konnte mit der eigentlichen Versuchsdurchführung begonnen werden. Zunächst wurde eine Membran in den Modul eingebaut, ein Abwasserteilstrom durch den Membranmodul geleitet und mittels

Kugelhahn ein bestimmter Druck eingestellt. Je nach Art des Abwassers und der verwendeten Membran und der Höhe des Drucks stellte sich nach mehr oder weniger kurzer Zeit ein bestimmter Permeatfluss ein. Da das Permeat anfangs in den meisten Fällen eine leichte Trübung aufwies, wurden die ersten Milliliter stets verworfen, die Membranen also gewissermaßen zuerst gespült, und erst anschließend die eigentlichen Messungen gestartet. Gemessen wurde indirekt der Permeatfluss, indem die für die Entstehung von je 10 ml Permeat erforderlichen Zeiten mitgestoppt, notiert und in weiterer Folge ausgewertet wurden. Wenn mindestens 60 ml klares Permeat vorhanden waren, wurde ein Versuchsdurchgang beendet und ein neuer gestartet. Die Dauer eines einzelnen Versuchsdurchgangs war demzufolge abhängig vom Permeatfluss sehr unterschiedlich und lag zwischen wenigen Minuten und mehr als einer halben Stunde.

Der Permeatfluss war während der Versuchsdurchführung bei Membranen aus Cellulose und aus permanent hydrophilisiertem Polyethersulfon zeitlich relativ konstant. Bei Gore-Membranen hingegen nahm er mit der Zeit signifikant ab. Laut Hersteller stellt sich bei Gore-Membranen erst nach etwa 2 Stunden ein konstanter Fluss ein, was jedoch keinerlei Auswirkungen auf die Trennleistungen dieser Membranen hat. Bei Gore-Membranen ist die Permeatqualität demnach trotz anfänglich sinkender Membrandurchlässigkeit zeitlich unverändert. Ein weiteres Merkmal unterscheidet Gore-Membranen von den anderen im Rahmen der Versuchsreihe verwendeten Membranen: Während Membranen aus Cellulose und aus permanent hydrophilisiertem Polyethersulfon ohne jegliche Vorbehandlung eingesetzt werden können, müssen Gore-Membranen vor Gebrauch mit Isopropanol imprägniert werden.

Von einigen der Permeate wurden zu einem späteren Zeitpunkt der CSB bestimmt. Wie sich herausstellte, ist der CSB der behandelten Abwässer lediglich von der verwendeten Membran und natürlich von der Probe selbst, nicht jedoch bzw. in vernachlässigbar geringem Maß vom Versuchsdruck abhängig. Aus diesem Grund wurde nicht jedes einzelne Permeat auf seinen CSB hin analysiert, sondern in der Regel nur eines pro Probe und Membran. Der CSB der Permeate wurde mit denen der unbehandelten Abwässer verglichen und bildete eine Beurteilungsgrundlage hinsichtlich der Eignung der jeweiligen UF-Membran für die Reinigung der einzelnen Abwässer.

Die Membranen konnten aufgrund der relativ kurzen Einsatzzeiten mehrmals verwendet werden. Zu beachten war dabei lediglich, dass sie zwischen den Einsätzen niemals austrockneten. Sie wurden daher unmittelbar nach Gebrauch durch Abspülen unter fließendem Leitungswasser von eventuellen Ablagerungen auf deren Oberflächen befreit und bis zur neuerlichen Verwendung in Kunststoffbehältnissen aufbewahrt, welche mit destilliertem Wasser gefüllt waren.

4.6 Versuchsergebnisse und Interpretation

4.6.1 Einleitung

In den folgenden Unterkapiteln sind einige der Versuchsdaten tabellarisch angeführt (Tabelle 6 - Tabelle 13) und anschließend verbal interpretiert. Es wurden lediglich jene Daten ausgewählt und an dieser Stelle angegeben, welche für eine Interpretation der Ergebnisse von Relevanz sind. Eine vollständige Auflistung sämtlicher Daten aller durchgeführten Versuche ist im Anhang zu finden.

4.6.2 Allgemeingültige Beobachtungen

Bei eingehendem Studium der Daten und Vergleich derselben untereinander können einige allgemeingültige Aussagen getroffen werden, welche für alle 8 Versuchsreihen bzw. Proben Gültigkeit haben:

Die verschiedenen Permeate jeder einzelnen Probe sind rein optisch nicht voneinander zu unterscheiden. Sie sind allesamt absolut klar und auch farblich ident, unabhängig von der verwendeten Membran und vom Versuchsdruck. Demzufolge hängt die Permeatfarbe lediglich von der eingesetzten Probe ab.

Wie bereits in Kapitel 4.5 erwähnt wurde, ist der CSB der behandelten Abwässer nicht bzw. in vernachlässigbar geringem Maß vom Versuchsdruck abhängig.

Die Permeatflüsse sind von den Trenngrenzen der Membranen und den Versuchsdrücken abhängig. Mit zunehmender Porengröße und zunehmendem Druck nimmt erwartungsgemäß auch der Fluss größere Werte an. Generell liegen sämtliche Permeatflüsse größenordnungsmäßig in den Bereichen der vom Membranhersteller angegebenen Wasserflüsse.

4.6.3 Probe 1: Flaschenwaschlauge aus der Brauerei Puntigam

Tabelle 6: Versuchsergebnisse mit Probe 1

Brau Union Österreich AG Brauerei Puntigam: Flaschenwaschlauge					
Membran	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² h)]	CSB [mg/l]
P 005 F	55	3,9	dunkelgelb, klar	14	4.550
P 050 F	57	0,5	dunkelgelb, klar	59	7.570
P 050 F	55	3,9	dunkelgelb, klar	483	6.040
P 150 F	56	2,0	dunkelgelb, klar	362	6.990
P 150 F	55	3,9	dunkelgelb, klar	483	
C 010 F	55	3,9	dunkelgelb, klar	76	5.450
Gore 0,05	55	0,5	dunkelgelb, klar	302	
Gore 0,05	55	3,9	dunkelgelb, klar	1.115	6.660
Gore 0,1	56	0,5	dunkelgelb, klar	268	6.870
Gore 0,1	56	3,8	dunkelgelb, klar	1.035	6.570

Wie die Tabelle mit den Versuchsergebnissen zeigt, war die Behandlung der Flaschenwaschlauge aus der Brauerei Puntigam mittels UF-Membranen nicht extrem wirkungsvoll. Der CSB der unbehandelten Lauge liegt mit 7.400 mg/l nicht wesentlich höher als der CSB der meisten Permeate. Lediglich mit den Membranen P 005 F und C 010 F wurde eine etwas stärkere CSB-Reduktion erzielt. Es ist allerdings zu beachten, dass der Permeatfluss bei Membran P 005 F mit ca. 14 l/(m²h) sehr gering war und dass die Cellulose-Membran C 010 F dieser stark basischen Flaschenwaschlauge (pH-Wert: 14) auf Dauer nicht standhalten würde. Insofern kommen diese beiden Membranen für einen großtechnischen Einsatz nicht in Frage.

Vergleicht man die CSB-Werte der einzelnen Permeate miteinander, so fällt auf, dass sich diese trotz unterschiedlicher Membranmaterialien und -trenngrenzen und verschiedener Versuchsdrücke und -flüsse nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

Rein optisch unterscheiden sich die dunkelgelben, klaren Permeate zwar relativ stark von der unbehandelten Probe im aufgerührten Zustand, welche von gelber bis beiger Farbe und trüb ist. Zwischen unbehandelter Probe im abgesetzten Zustand und Permeaten jedoch ist der optische Unterschied weit weniger signifikant, da sich die für die Trübung der Lauge verantwortlichen feinen, unlöslichen, grau-beigen Partikel mit der Zeit weitestgehend aufgrund der Schwerkraft absetzen.

Oben angeführte Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass mittels UF-Membranen beinahe ausschließlich die für die Trübung der Probe verantwortlichen feinen, unlöslichen, grau-

beigen Partikel aus dem Abwasser abgetrennt wurden, welche jedoch lediglich in geringem Maße für den hohen CSB der Waschlauge verantwortlich sind.

4.6.4 Probe 2: Flaschenwaschlauge aus der Brauerei Murau

Tabelle 7: Versuchsergebnisse mit Probe 2

Erste Obermurtaler Brauereigen. in Murau regGenmbH Murauer Bier: Flaschenwaschlauge					
Membran	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² h)]	CSB [mg/l]
P 050 F	57	0,5	hellgelb, klar	45	3.960
P 050 F	57	3,9	hellgelb, klar	220	2.550
P 150 F	57	0,5	hellgelb, klar	52	3.230
P 150 F	55	3,9	hellgelb, klar	329	2.900
C 010 F	55	3,8	hellgelb, klar	63	2.350
Gore 0,05	56	0,5	hellgelb, klar	127	4.220
Gore 0,05	55	3,9	hellgelb, klar	518	4.080
Gore 0,1	56	0,5	hellgelb, klar	145	4.320
Gore 0,1	56	3,9	hellgelb, klar	557	3.970

Die durch Behandlung der Flaschenwaschlauge aus der Brauerei Murau mittels UF-Membranen erzielten Ergebnisse waren sehr zufrieden stellend. Der CSB konnte von ursprünglich ca. 8.000 mg/l auf unter 3.000 mg/l reduziert werden. Dies entspricht einem Reduktionsgrad von über 60 %. Die besten Ergebnisse in Bezug auf den CSB des Permeats wurden wie bei Probe 1 mit der Cellulose-Membran C 010 F erreicht, wobei wiederum darauf hingewiesen werden muss, dass diese Membran der sehr basischen Probe (pH-Wert: 14) auf Dauer nicht standhalten würde. Die erzielten Reinigungsleistungen mit den Polyethersulfon-Membranen waren ähnlich gut wie jene mit der Cellulose-Membran, jedoch bei deutlich höheren Permeatflüssen.

Bei Vergleich der CSB-Werte der einzelnen Permeate untereinander lässt sich erkennen, dass diese in erster Linie vom Membranmaterial, nicht jedoch so stark von der Porengröße der Membranen abhängen.

In Bezug auf die Optik unterscheiden sich die unbehandelte Lauge und die Permeate sehr stark voneinander. Die rohe Flaschenwaschlauge hat eine lila bis beige Farbe, ist trüb und eher dickflüssig, die gereinigte jedoch nur leicht gelb gefärbt und ungetrübt.

4.6.5 Probe 3: Phosphatierbad aus der Johann Pengg AG

Tabelle 8: Versuchsergebnisse mit Probe 3

Pengg Joh. AG: Phosphatierbad					
Membran	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² h)]	CSB [mg/l]
C 005 F	56	3,8	fast farblos, klar	75	< 500
C 010 F	56	3,9	fast farblos, klar	68	< 500
C 030 F	55	3,9	fast farblos, klar	604	< 500
Gore 0,05	56	3,8	fast farblos, klar	5.574	< 500
Gore 0,1	57	3,9	fast farblos, klar	3.814	< 500

Bei Probe Nr. 3 handelt es sich um eine farblose, beinahe klare, optisch von reinem Wasser kaum zu unterscheidende Flüssigkeit, in der sich ein dünner weißer Niederschlag gebildet hat, der sich auch bei intensivem Rühren bzw. Schütteln der Probe nicht homogen in der Flüssigkeit verteilt, sondern in Form von unterschiedlich großen, plättchenförmigen Partikeln in der Flüssigkeit schwebt und sich innerhalb kürzester Zeit wieder absetzt.

Die Permeate sind klar und beinahe farblos und unterscheiden sich folglich optisch kaum von der unbehandelten Probe. Lediglich der weiße, unlösliche Niederschlag wurde durch die Behandlung der Phosphatierlösung mittels UF-Membranen entfernt, was jedoch prinzipiell auch mit geringerem Aufwand (z.B. durch Sedimentation) erzielt werden kann.

Der CSB der Probe konnte durch Ultrafiltration zwar von ca. 1.700 mg/l auf unter 500 mg/l reduziert werden, allerdings liegt die Vermutung nahe, dass der weiße Niederschlag für den ohnehin relativ geringen CSB der Phosphatierlösung verantwortlich ist und dieser wie oben angedeutet auch mit anderen, weniger aufwendigen Methoden entfernt werden kann.

Angemerkt sei an dieser Stelle, dass die CSB-Werte der unbehandelten und gereinigten Phosphatierlösungen – anders als jene der übrigen Proben – mittels Küvettentest bestimmt wurden. Aufgrund eines bestimmten Badbestandteils (oder mehrerer Bestandteile), welcher (bzw. welche) allerdings nicht identifiziert werden konnte(n), war eine CSB-Bestimmung nach DIN 38 409-H 41 nicht möglich. (Der für eine maßanalytische Bestimmung von bei der Oxidation nicht verbrauchten Dichromat-Ionen mit Eisen-(II)-Ionen charakteristische Farbumschlag erfolgte nicht.)

4.6.6 Probe 4: Entfettungsbad aus der Mosdorfer Verzinkerei GmbH

Tabelle 9: Versuchsergebnisse mit Probe 4

Mosdorfer Verzinkerei GmbH: Entfettungsbad					
Membran	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² h)]	CSB [mg/l]
C 005 F	56	3,9	hellgelb, klar	89	5.750
C 010 F	55	0,5	hellgelb, klar	17	
C 010 F	56	3,9	hellgelb, klar	65	5.610
C 030 F	55	0,5	hellgelb, klar	66	
C 030 F	55	3,9	hellgelb, klar	483	6.120
Gore 0,05	55	0,5	hellgelb, klar	1.685	
Gore 0,05	55	3,9	hellgelb, klar	2.131	6.890
Gore 0,1	55	0,5	hellgelb, klar	1.449	
Gore 0,1	55	3,9	hellgelb, klar	1.479	6.460

Probe 4 ist eine gelbe, trübe Flüssigkeit, bei der die für die Trübung verantwortlichen gelbbraunen, unlöslichen Partikel mit der Zeit sedimentieren, wodurch die Lösung ein nahezu ungetrübtes, kräftig-gelbes Aussehen bekommt. Die durch Ultrafiltration gereinigten Proben haben eine hellgelbe Farbe und sind absolut klar und unterscheiden sich insofern deutlich von der unbehandelten Entfettungslösung.

Der CSB des Entfettungsbad konnte durch die Behandlung mittels UF-Membranen von ca. 8.000 mg/l auf unter 6.000 mg/l reduziert werden. Dies entspricht einem Reduktionsgrad von ca. 25 %. Rein durch Sedimentation konnte der CSB – wie eine zusätzliche Analyse der Probe im abgesetzten Zustand ergab – auf ca. 7.300 mg/l verringert werden.

Die mit den verschiedenen Membranen erzielten Reinigungsleistungen unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander, sie liegen unabhängig von Membranmaterial und Trenngrenze alle im selben Größenordnungsbereich. Erhebliche Unterschiede jedoch waren bei den Permeatflüssen erkennbar, wobei dies größtenteils auf die oben erwähnte Tatsache zurückzuführen ist, dass die Durchflüsse bei den Gore-Membranen im Versuchszeitraum noch stark im Sinken begriffen waren.

4.6.7 Probe 5: Entfettungsbad aus der Austria Email AG

Tabelle 10: Versuchsergebnisse mit Probe 5

Austria Email AG: Entfettungsbad					
Membran	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² h)]	CSB [mg/l]
C 010 F	55	2	hellgelb, klar	49	
C 010 F	55	3,8	hellgelb, klar	101	1.860
C 030 F	55	0,5	hellgelb, klar	85	
C 030 F	55	3,8	hellgelb, klar	659	1.860
Gore 0,05	54	0,5	hellgelb, klar	665	
Gore 0,05	54	3,8	hellgelb, klar	3.151	1.910
Gore 0,1	53	0,5	hellgelb, klar	906	
Gore 0,1	53	3,8	hellgelb, klar	3.294	1.950

Relativ gute Ergebnisse in Bezug auf die Reduktion des CSBs konnten durch Ultrafiltration des Entfettungsbad aus der Austria Email AG erzielt werden. Der CSB der unbehandelten Lösung beträgt ca. 3.400 mg/l. Durch die Behandlung konnte er um mehr als 40 % reduziert werden. Die CSB-Werte der Permeate liegen demnach bei Werten um 1.900 mg/l. Bei Vergleich der Versuchsergebnisse untereinander ist auffallend, dass die CSB-Werte der gereinigten Proben unabhängig von den eingesetzten Membranen nahezu ident sind, wohingegen sich die Permeatflüsse – abhängig von Membranmaterial und Porengröße – sehr wohl stark unterscheiden.

Rein optisch betrachtet ist der Unterschied zwischen unbehandelter Lösung im aufgerührten Zustand und Permeaten sehr groß. Während das Entfettungsbad getrübt und von beiger Farbe ist, kennzeichnet die Permeate ein klares, hellgelbes Aussehen. Allerdings setzen sich im unbehandelten Bad die für die Trübung verantwortlichen beigen unlöslichen Teilchen mit der Zeit aufgrund der Schwerkraft ab, wodurch der optische Unterschied zu den Permeaten weniger signifikant wird. Eine (zusätzliche) CSB-Bestimmung der Probe im abgesetzten Zustand ergab einen Wert von 3.380 mg/l, welcher beinahe ident mit dem der Probe im aufgerührten Zustand ist. Demzufolge wird alleine durch Sedimentation nicht annähernd dieselbe Reinigungsleistung wie durch Ultrafiltration erzielt, auch wenn eine rein optische Beurteilung dies vermuten lässt.

4.6.8 Probe 6: Teilwaschwasser aus der Magna Steyr Fahrzeugtechnik AG & Co KG

Tabelle 11: Versuchsergebnisse mit Probe 6

Magna Steyr Fahrzeugtechnik AG & Co KG: Teilwaschwasser					
Membran	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² h)]	CSB [mg/l]
C 005 F	55	3,9	gelb, klar	60	4.180
C 010 F	55	2	gelb, klar	26	
C 010 F	55	3,9	gelb, klar	50	4.180
C 030 F	55	2	gelb, klar	186	4.240
C 030 F	55	3,9	gelb, klar	302	
Gore 0,05	54	0,5	gelb, klar	25	
Gore 0,05	54	3,9	gelb, klar	177	5.050
Gore 0,1	54	0,5	gelb, klar	33	
Gore 0,1	54	3,9	gelb, klar	207	5.010

Das Teilwaschwasser aus der Magna Steyr Fahrzeugtechnik AG & Co KG hat eine grau-beige Farbe, ist stark getrübt und leicht dickflüssig. Im Gegensatz zu den meisten anderen Proben bildet sich mit der Zeit kein Bodensatz durch Sedimentation, sondern eine dünne, graue Ölschicht auf der Flüssigkeit. Abgesehen davon unterscheidet sich die Probe im abgesetzten Zustand optisch nicht vom aufgerührten Zustand. Die Permeate sind durch ein gelbes, klares Aussehen gekennzeichnet und daher deutlich vom unbehandelten Teilwaschwasser zu unterscheiden.

Der CSB von Probe Nr. 6 ist mit mehr als 12.000 mg/l extrem hoch. Durch Ultrafiltration konnte er auf Werte knapp über 4.000 mg/l, also um mehr als 65 %, reduziert werden. Diese Reinigungsleistung wurde bemerkenswerterweise mittels sämtlicher verwendeter Cellulose-Membranen erzielt, unabhängig von deren Porengröße. Mittels Gore-Membranen wurde der CSB auf Werte um 5.000 mg/l, also nicht ganz so stark, verringert.

4.6.9 Probe 7: Entfettungsbad aus der Magna Steyr Fahrzeugtechnik AG & Co KG

Tabelle 12: Versuchsergebnisse mit Probe 7

Magna Steyr Fahrzeugtechnik AG & Co KG: Entfettungsbad					
Membran	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² h)]	CSB [mg/l]
C 005 F	24	ca. 4	hellgelb, klar	55	4.260
C 010 F	22	ca. 4	hellgelb, klar	98	
C 030 F	21	ca. 4	hellgelb, klar	362	
Gore 0,05	28	ca. 4	hellgelb, klar	941	6.040
Gore 0,1	26	ca. 4	hellgelb, klar	814	

Die Versuchsdurchführung mit Probe 7 (und 8) war nur anhand der Testanlage in leicht modifiziertem Zustand – nämlich ohne Kugelhahn zur Regelung des Durchflusses bzw. des Drucks und ohne Manometer – möglich. Aus diesem Grund wurden sämtliche Versuche bei maximalem Druck von ca. 4 bar durchgeführt.

Die unbehandelte Entfettungslösung ist sowohl im aufgerührten als auch im abgesetzten Zustand getrübt und von beiger Farbe, wohingegen die Permeate durch ein hellgelbes, klares Aussehen gekennzeichnet sind.

Der CSB des Entfettungsbades konnte durch Ultrafiltration mittels Cellulose-Membran von 18.800 mg/l auf knapp über 4.000 mg/l reduziert werden. Dies entspricht einem Reduktionsgrad von nahezu 80 %. Die mittels Gore-Membran erzielte Reinigungsleistung war nicht ganz so hoch, aber dennoch sehr zufrieden stellend.

In Bezug auf die Permeatflüsse waren keine Auffälligkeiten erkennbar. Sie stiegen bei den Cellulose-Membranen mit zunehmender Porengröße erwartungsgemäß an und waren bei den Gore-Membranen aus bereits mehrfach erwähntem Grund generell höher.

4.6.10 Probe 8: Teilewaschwasser aus der Fischer Georg GmbH & Co KG

Tabelle 13: Versuchsergebnisse mit Probe 8

Fischer Georg GmbH & Co KG: Teilewaschwasser					
Membran	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² h)]	CSB [mg/l]
C 005 F	34	ca. 4	fast farblos, klar	59	8.980
C 010 F	34	ca. 4	fast farblos, klar	56	
C 030 F	37	ca. 4	fast farblos, klar	362	
Gore 0,05	35	ca. 4	fast farblos, klar	177	9.170
Gore 0,1	34	ca. 4	fast farblos, klar	154	

Wie mit Probe 7 war auch die Versuchsdurchführung mit dem Teilewaschwasser aus der Fischer Georg GmbH & Co KG nur bei maximalem Druck von ca. 4 bar möglich.

Die Behandlung der Probe durch Ultrafiltration bewirkte eine Reduktion des CSBs um mehr als 60 %, nämlich von 23.100 mg/l auf ca. 9.000 mg/l.

Auch optisch unterscheidet sich die rohe von der gereinigten Probe sehr stark. Das unbehandelte Teilewaschwasser ist grau und trüb. Im abgesetzten Zustand kennzeichnen ein dunkelgrauer Bodensatz und feine schwimmende Öltröpfchen die Probe, wobei die Lösung nach wie vor trüb und von grauer Farbe ist. Das Aussehen der Permeate ist beinahe farblos und klar.

5 Diskussion der Ergebnisse

Das mit dem ersten Teilbereich der Diplomarbeit verfolgte Ziel war es, Literatur über bis dato bekannte Einsatzmöglichkeiten von Membranverfahren in der metallver- bzw. -bearbeitenden und der Lebensmittelindustrie zu beschaffen und zusammenzufassen. Damit sollte ein Überblick geschaffen werden, in welchen Bereichen sich der Einsatz dieser relativ neuen Verfahren bereits bewährt hat und großtechnisch erfolgt und wo Potential für eine zukünftige erfolgreiche Verwendung vorhanden ist.

Die Literaturstellen, die zu diesem Thema gefunden werden konnten, waren sehr zahlreich und erwartungsgemäß vor allem neueren Datums. Dabei handelte es sich einerseits um sehr allgemein gehaltene Artikel über den generellen Einsatz von Membranverfahren in bestimmten Industriesparten, andererseits um die Beschreibung ganz konkreter Anwendungen. In den Literaturteil der Diplomarbeit wurden beide Arten von Literaturstellen gleichermaßen miteinbezogen.

Ganz generell kann aufgrund des Studiums der Literatur die Aussage getroffen werden, dass Membranverfahren in der metallver- und -bearbeitenden und der Lebensmittelindustrie heutzutage sehr vielseitig und zum Teil bereits seit mehreren Jahren erfolgreich eingesetzt werden, auch wenn die bisherigen Erfahrungen in der Steiermark diesbezüglich eher negativ waren. Die Entwicklung in Bezug auf den Einsatz von Membranverfahren in der Industrie geht mit enorm hoher Geschwindigkeit voran; es werden ständig neue aussichtsreiche Anwendungsgebiete erschlossen und bereits bestehende optimiert. Weltweit betrachtet befinden sich demnach zahlreiche mögliche Anwendungen noch in der Entwicklungsphase, einige bereits in einer konkreten Test- bzw. Versuchsphase und eine Vielzahl von verschiedensten Membranverfahren bewährt sich in der Metall- und Lebensmittelindustrie bereits seit Jahren und wird erfolgreich großtechnisch eingesetzt.

Die Literaturstudie stellte einen nicht zu vernachlässigenden Baustein des eingangs erwähnten Projektes „KIM“ dar und leistet einen wesentlichen Beitrag zur Erreichung des mit ihm verfolgten Zieles, nämlich der Erschließung aussichtsreicher Anwendungsbereiche für Membranverfahren in steirischen Betrieben der metallver- bzw. -bearbeitenden und der Lebensmittelindustrie.

Die durch die praktischen Versuche mit verschiedenen Prozessabwässern erzielten Ergebnisse lassen sich nicht pauschal beurteilen, da einerseits die einzelnen Proben teilweise sehr unterschiedlich, andererseits die an das Reinigungsverfahren und die Qualität der behandelten Proben gestellten Anforderungen sehr verschieden sind.

Bei einigen Proben war die Reinigungsleistung, die durch Ultrafiltration erreicht werden konnte, nicht sehr zufrieden stellend. Diese Prozesswässer sind für eine Behandlung mittels Ultrafiltration ungeeignet, daher wären die Errichtung und der Betrieb großtechnischer Ultrafiltrationsanlagen in diesen Fällen wenig zielführend. Vielmehr wäre in diesen Fällen die

Durchführung weiterer Versuche anhand anderer (Membran-)Behandlungsanlagen im Labormaßstab angebracht, um zumindest ein anderes, geeigneteres Verfahren ausfindig zu machen.

Manche der verwendeten Proben sind für eine Behandlung mittels Ultrafiltration sehr gut geeignet, wie die Auswertung der Versuchsergebnisse ergab. Doch auch in diesen Fällen kann nicht automatisch davon ausgegangen werden, dass die Errichtung und der Betrieb einer großtechnischen Ultrafiltrationsanlage zweckmäßig und wirtschaftlich wäre. Dies kann erst durch eine intensive Auseinandersetzung mit der jeweiligen betrieblichen Situation geklärt werden. Die Versuchsergebnisse bilden die Grundlage für eventuelle weiterführende Maßnahmen mit dem Ziel einer praktischen, großtechnischen Umsetzung.

Auch mit dem zweiten, praktischen Versuchsteil der Diplomarbeit kann somit ein entscheidender Beitrag zur Erschließung aussichtsreicher Anwendungsbereiche für Membranverfahren in steirischen Betrieben der metallver- bzw. -bearbeitenden und der Lebensmittelindustrie geleistet werden.

6 Zusammenfassung

Im Wesentlichen bilden zwei große Teile die vorliegende Diplomarbeit: ein Literatur- und ein praktischer Versuchsteil. Beide sind Bausteine eines Projektes namens „KIM“, was für „Kompetenzzentrum Industrieller Membranen“ steht. Sie leisten einen Beitrag zur Erschließung aussichtsreicher Anwendungsbereiche für Membranverfahren in steirischen Betrieben der metallver- bzw. -bearbeitenden und der Lebensmittelindustrie und damit zur Erreichung des mit „KIM“ verfolgten Zieles. Der Hintergrund des Projektes sind die teilweise sehr schlechten Erfahrungen mit dem Einsatz von Membranverfahren in Betrieben der steirischen Lebensmittel- und metallver- bzw. -bearbeitenden Industrie. Dadurch konnte sich eine Behandlung von Prozess- bzw. Abwasser mittels Membranen speziell in diesen beiden Industriebereichen bisher nicht durchsetzen.

Zunächst wurde im Rahmen der Diplomarbeit eine umfangreiche Literaturrecherche über bis dato bekannte Einsatzmöglichkeiten von Membranverfahren in der Metall- und der Lebensmittelindustrie durchgeführt. Die Literaturbeiträge, die zu diesem Thema gefunden werden konnten, waren sehr zahlreich, durchwegs relativ ausführlich und größtenteils in englischer Sprache verfasst. In Kapitel 2 sind die relevanten Literaturstellen inhaltlich zusammengefasst, in deutscher Sprache und nach verschiedenen Gesichtspunkten geordnet wiedergegeben. Als Resümee der Recherche kann festgehalten werden, dass mit dem Einsatz von Membranverfahren in Betrieben der Lebensmittel- und Metallindustrie durchwegs sehr positive Erfahrungen gemacht wurden. Dies manifestiert sich in einer sehr vielseitigen und zum Teil bereits seit vielen Jahren erfolgreichen Verwendung der verschiedenen Membranverfahren in Betrieben auf der ganzen Welt. Wie aus der Literatur sehr deutlich hervorgeht, wird auf diesem Gebiet nach wie vor intensive Forschungs- und Entwicklungsarbeit betrieben, was wiederum eine permanente Erschließung neuer Anwendungsgebiete zur Folge hat.

Im zweiten Teil der Diplomarbeit wurden mit 8 verschiedenen Prozesswässern praktische Versuche anhand einer Ultrafiltrationsanlage im Labormaßstab durchgeführt. Die verwendeten Prozesswässer stellen allesamt relevante Abwasserströme aus steirischen Betrieben der metallver- bzw. -bearbeitenden und der Lebensmittelindustrie dar. Im Rahmen der Diplomarbeit wurden sie hinsichtlich ihrer prinzipiellen Eignung für eine Behandlung bzw. Aufbereitung mittels verschiedener Ultrafiltrationsmembranen untersucht. Dazu wurden sie mit verschiedenen Ultrafiltrationsmembranen bei unterschiedlichen Drücken in einer Versuchsanlage gereinigt. Anschließend wurden sowohl von den unbehandelten als auch von den gereinigten Proben Parameter wie CSB und Optik ermittelt und miteinander verglichen. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist – sehr allgemein ausgedrückt –, dass einige der Proben für eine Behandlung durch Ultrafiltration sehr gut, andere hingegen nicht geeignet sind. Für letztere muss nach alternativen, besser geeigneten (Membran-) Behandlungsverfahren gesucht werden. Für erstere bilden die Versuchsergebnisse die Grundlage für eventuelle weiterführende Maßnahmen mit dem Ziel einer praktischen, großtechnischen Umsetzung.

7 Verzeichnisse

7.1 Literaturverzeichnis

- [1] Rautenbach, R.: Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997
- [2] Staude, E.: Membranen und Membranprozesse – Grundlagen und Anwendungen, VCH Verlagsgesellschaft, 1992
- [3] Draxler, J.: Membranverfahren, Vorlesungsskriptum, Institut für Verfahrenstechnik, Technische Universität Graz, 1997
- [4] Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (Hrsg.): Begriffe der Membrantechnologie, ÖWAV-Regelblatt 406, 2002
- [5] Samhaber, W.: Trennpotenziale und Anwendungen moderner Membranen in der Abwasserreinigung, in: Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (Veranstalter): Membrantechnik – Wasser, Abwasser und Membranbelebung, Begleitschrift zu ÖWAV-Fachtagung – VDI-Forum Österreich, 2003
- [6] ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.5 „Membrantechnik“: Aufbereitung von Industrieabwasser und Prozesswasser mit Membranverfahren und Membranbelebungsverfahren, in: KA – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall (49), 2002, S 1423-1431
- [7] Frimmel, F. H., Gorenflo, A.: Aufbereitung wässriger Lösungen durch Membranverfahren, Vorlesungsskriptum, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe
- [8] Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (Hrsg.): Membrantechnologie – Verfahren zur Abwasserbehandlung, ÖWAV-Arbeitsbehelf, 2003
- [9] Scott, K., Hughes, R. (Hrsg.): Industrial Membrane Separation Technology, Chapman & Hall, 1996
- [10] Judd, S., Jefferson, B. (Hrsg.): Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Reuse, Elsevier Ltd., 2003
- [11] Cornel, P., Krause, S.: Aufbereitung von Industrie- und Prozessabwasser mit Membranverfahren und Membranbelebungsverfahren, in: Melin, T., Dohmann, M. (Hrsg.): Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung, Begleitbuch zur 5. Aachener Tagung: Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, 2003

- [12] Samhaber, W.: Membrantechnologie – Grundlagen, Berechnungen und Kalkulationssätze, in: Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (Hrsg.): Membrantechnologie – Chancen und Grenzen, Schriftenreihe/Heft 142, 2001, S 7-21
- [13] Trendbericht: Wasseraufbereitungstechnologien – Ganzheitliches Wassermanagement ist gefragt, in: Achema Magazine, 2003, S 70-73
- [14] Sotoudeh, M., Mihalyi, B., Stifter, R.: Fallbeispiel: Mikro-, Ultra- und Nanofiltration sowie Umkehrosmose (Integrativer Einsatz der Membrantechnologie), in: Institut für Technikfolgen-Abschätzung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (Hrsg.): Bewertung des Durchsetzungspotentials und der Wirtschaftlichkeit vorsorgender Umwelttechnologien, Endbericht einer Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, 2000
- [15] Baumgarten, S., Schürmann, B., Buer, T.: Einsatz der Membrantechnik zur industriellen Abwasserreinigung, in: Melin, T., Dohmann, M. (Hrsg.): Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung, Begleitbuch zur 5. Aachener Tagung: Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, 2003
- [16] Pizzichini, M.: Membrane application in food industry, in: Caetano, A., De Pinho, M. N., Drioli, E., Muntau, H. (Hrsg.): Membrane Technology: Applications to Industrial Wastewater Treatment; Kluwer Academic Publishers, 1995; S 151-174
- [17] Cooperationsgesellschaft Hochschulen und Industrielle Praxis, Zentrum für Entsorgungstechnik und Kreislaufwirtschaft (Hrsg.): Wirtschaftliche Maßnahmen und Technologien zur Wassereinsparung in der Lebensmittelindustrie: Getränkeherstellung, Milch- und Fleischverarbeitung, 2001
- [18] Mawson A. J.: Regeneration of cleaning and processing solutions using membrane technologies, in: Trends in Food Science and Technology (8), 1997, S 7-13
- [19] Bauer, B., Danz, K.: Applikationen der Membrantechnik zur Abwasserreduzierung durch Schaffung von Chemikalien- und Wasserkreisläufen für ausgewählte Reinigungsprozesse in der Getränkeindustrie, in: Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (Veranstalter): Begleitschrift zu ÖWAV-Fachtagung – VDI-Forum Österreich: Membrantechnik – Wasser, Abwasser und Membranbelebung, 2003
- [20] Mavrov, V., Bélières, E.: Reduction of water consumption and wastewater quantities in the food industry by water recycling using membrane processes, in: Desalination (131), 2000, S 75-86
- [21] Noronha, M., Britz, T., Mavrov, V., Janke, H. D., Chmiel, H.: Treatment of spent process water from a fruit juice company for purposes of reuse: hybrid process concept and on-site test operation of a pilot plant, in: Desalination (143), 2002, S 183-196

- [22] Blöcher, C., Noronha, M., Fünfroeken, L., Dorda, J., Mavrov, V., Janke, H. D., Chmiel, H.: Recycling of spent process water in the food industry by an integrated process of biological treatment and membrane separation, in: *Desalination* (144), 2002, S 143-150
- [23] Chmiel, H., Kaschek, M., Blöcher, C., Noronha, M., Mavrov, V.: Concepts for the treatment of spent process water in the food and beverage industries, in: *Desalination* (152), 2002, S 307-314
- [24] Balannec, B., Gésan-Guiziou, G., Chaufer, B., Rabiller-Baudry, M., Daufin, G.: Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration, in: *Desalination* (147), 2002, S 89-94
- [25] Alkhatim, H. S., Alcaina, M. I., Soriano, E., Iborra, M. I., Lora, J., Arnal, J.: Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes, in: *Desalination* (119), 1998, S 177-184
- [26] Mavrov, V., Chmiel, H., Bélières, E.: Spent process water desalination and organic removal by membranes for water reuse in the food industry, in: *Desalination* (138), 2001, S 65-74
- [27] Fähnrich, A., Mavrov, V., Chmiel, H.: Membrane processes for water reuse in the food industry, in: *Desalination* (119), 1998, S 213-216
- [28] Mallon, D., Steen, F., Brindle, K.: Performance on a real industrial effluent using a ZenoGem®MBR, in: Hillis, P. (Hrsg.): *Membrane Technology in Water and Wastewater Treatment*, The Royal Society of Chemistry, 2000, S 226-232
- [29] Judd, S., Jefferson, B., Baetens, D., Brauns, E., Carney, M., Hutcheson, J., Levine, A., Nuortila-Jokinen, J.: Case studies, in: Judd, S., Jefferson, B. (Hrsg.): *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Reuse*, Elsevier Ltd., 2003, S 254-261
- [30] Vetter, J., Krampe, J., Pinnekamp, J.: Verminderung des Frischwasserbedarfs durch den Einsatz von Membranbelebungsanlagen in der Lebensmittelindustrie, in: Melin, T., Dohmann, M. (Hrsg.): *Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung*, Begleitbuch zur 5. Aachener Tagung: Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, 2003
- [31] Rosenwinkel, K. H., Brinkmeyer, J.: Kreislaufführung von Obstwaschwasser, in: Melin, T., Dohmann, M. (Hrsg.): *Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung*, Begleitbuch zur 5. Aachener Tagung: Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, 2003

- [32] Pierre, F. X., Souchon, I., Marin, M.: Recovery of sulfur aroma compounds using membrane-based solvent extraction, in: Journal of Membrane Science (187), 2001, S 239-253
- [33] Souchon, I., Pierre, F. X., Athes-Dutour, V., Marin, M.: Pervaporation as a deodorization process applied to food industry effluents: recovery and valorisation of aroma compounds from cauliflower blanching water, in: Desalination (148), 2002, S 79-85
- [34] Noor, M. J. M. M., Nagaoka, H., Aya, H.: Treatment of high strength industrial wastewater using extended aeration-immersed microfiltration process, in: Desalination (149), 2002, S 179-183
- [35] Skelton, R.: Membrane filtration applications in the food industry, in: Filtration and Separation, 2000, S 28-30
- [36] Fuchs, W., Binder, H., Mavrias, G., Braun, R.: Anaerobic treatment of wastewater with high organic content using a stirred tank reactor coupled with a membrane filtration unit, in: Water Research (37), 2003, S 902-908
- [37] Gülbas, M.: Recyclingverfahren und -anlagen in der Oberflächenbehandlung und metallbearbeitenden Industrie, in: Galvanotechnik, 4/2003, S 961-968
- [38] Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.): Untersuchung von Galvanisieranlagen – Branchengutachten, Handbuch Abfall 1, 1997
- [39] Frenquellucci, F.: Hazardous waste reduction in the metal-finishing industry, in: Caetano, A., De Pinho, M. N., Drioli, E., Muntau, H. (Hrsg.): Membrane Technology: Applications to Industrial Wastewater Treatment; Kluwer Academic Publishers, 1995; S 123-150
- [40] Specht, H.: Durch und durch sauber – Membranverfahren in der Oberflächenreinigung, in: mo (52), 1998, S 775-779
- [41] ABAG-itm GmbH (Hrsg.): Verminderung von Reststoffen aus der kombinierten Entfettung/Phosphatierung durch Mikro-/Ultrafiltration, Projektbericht, 1995
- [42] Gülbas, M.: Recyclingverfahren und -anlagen in der Oberflächenbehandlung und metallbearbeitenden Industrie, in: Galvanotechnik, 8/2003, S 2016-2023
- [43] Burkhardt, W.: Prozesse und Anlagentechnik zum chemischen Beizen, Brennen, Ätzen und Glänzen, in: Galvanotechnik (79), 1988, S 3252-3262
- [44] Moran, R.: Membrantechnologie in der Oberflächentechnik der Metallindustrie, in: Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (Hrsg.): Membrantechnologie – Chancen und Grenzen, Schriftenreihe/Heft 142, 2001, S 63-67

- [45] Eberhard, G.: Vermeiden und Vermindern von Lackschlämmen bei der Metalloberflächenbehandlung, in: Draht (44), 1993, S 502-504
- [46] Nanofiltration reinigt Abwasser aus der Phosphatierung, in: Journal für Oberflächentechnik, 9/2003
- [47] Mavrov, V., Erwe, T., Blöcher, C., Chmiel, H.: Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater, in: Desalination (157), 2003, S 97-104
- [48] Corvalan, S. M., Ortiz, I., Eliceche, A. M.: Optimal design of membrane processes for wastewater treatment and metal recovery, in: Computers and Chemical Engineering (28), 2004, S 103-109
- [49] Eliceche, A. M., Corvalan, S. M., Ortiz, I.: Continuous operation of membrane processes for the treatment of industrial effluents, in: Computers and Chemical Engineering (26), 2002, S 555-561
- [50] Juang, R.-S., Lin, L.-C.: Efficiencies of electrolytic treatment of complexed metal solutions in a stirred cell having a membrane separator, in: Journal of Membrane Science (171), 2000, S 19-29
- [51] Valenzuela, F., Basualto, C., Tapia, C., Sapag, J.: Application of hollow-fiber supported liquid membranes technique to the selective recovery of a low content of copper from a Chilean mine water, in: Journal of Membrane Science (155), 1999, S 163-168
- [52] Cooper, C. A., Lin, Y. S., Gonzalez, M.: Separation properties of surface modified supported liquid membranes for divalent metal removal/recovery, in: Journal of Membrane Science (229), 2004, S 11-25
- [53] Ozaki, H., Sharma, K., Saktaywin, W.: Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane for separating heavy metal: effects of interference parameters, in: Desalination (144), 2002, S 287-294
- [54] Chang, I.-S., Chung, C.-M., Han, S.-H.: Treatment of oily wastewater by ultrafiltration and ozone, in: Desalination (133), 2001, S 225-232
- [55] Karakulski, K., Morawski, W. A.: Purification of copper wire drawing emulsion by application of UF and RO, in: Desalination (131), 2000, S 87-95
- [56] Greil, K. H.: Membranbelebungsverfahren in der Industrie, in: Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (Hrsg.): Membrantechnologie – Chancen und Grenzen, Schriftenreihe/Heft 142, 2001, S 83-103

7.2 Abkürzungsverzeichnis

BSB	biologischer Sauerstoffbedarf
CIP	cleaning in place
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DL	Dialyse
ED	Elektrodialyse
GP	Gaspermeation
k. A.	keine Angabe(n)
MF	Mikrofiltration
MUL	Montanuniversität Leoben
NF	Nanofiltration
PV	Pervaporation
TOC	total organic carbon (gesamte Kohlenwasserstoffe)
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose
UV	ultraviolett(e)
z.B.	zum Beispiel

7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gebräuchliche Membranprozesse.....	9
Tabelle 2: Module mit Schlauchmembran	16
Tabelle 3: Module mit Flachmembran	17
Tabelle 4: Verwendete Proben und deren charakteristische Merkmale	70
Tabelle 5: Verwendete UF-Membranen	73
Tabelle 6: Versuchsergebnisse mit Probe 1	76
Tabelle 7: Versuchsergebnisse mit Probe 2.....	77
Tabelle 8: Versuchsergebnisse mit Probe 3.....	78
Tabelle 9: Versuchsergebnisse mit Probe 4.....	79
Tabelle 10: Versuchsergebnisse mit Probe 5.....	80
Tabelle 11: Versuchsergebnisse mit Probe 6.....	81
Tabelle 12: Versuchsergebnisse mit Probe 7.....	82
Tabelle 13: Versuchsergebnisse mit Probe 8.....	83

7.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Grundprinzip von Membranverfahren.....	7
Abbildung 2: Statische und dynamische Betriebsweise	8
Abbildung 3: Zuordnung der druckgetriebenen Membranverfahren.....	9
Abbildung 4: Klassifizierung von Membranen	12
Abbildung 5: Trägergebundene und multiple Emulsions-Flüssigmembranen	14
Abbildung 6: 3-End-Module.....	16
Abbildung 7: Parallel- und Reihenschaltung von Modulen.....	18
Abbildung 8: Gesamtanlage	72
Abbildung 9: Membranmodul mit Manometer	72

ANHANG

Sämtliche Versuchsergebnisse

Nr.:		1				
Firma:		Brau Union Österreich AG Brauerei Puntigam				
Medium:		Flaschenwaschlauge				
Temperatur [°C]:		80				
Optik im aufgerührten Zustand:		gelb-beige, trüb				
Optik im abgesetzten Zustand:		dunkelgelb, leicht trüb, grauer Bodensatz				
pH-Wert [-]:		14				
CSB [mg/l]:		7.400				
Vers.nr.	Membran	Temp.	Druck	Optik	Fluss	CSB
		[°C]	[bar]		[l/(m ² *h)]	[mg/l]
1.12	P 005 F	55	3,9	dunkelgelb, klar	14	4.549
1.2	P 050 F	57	0,5	dunkelgelb, klar	59	7.567
1.14	P 050 F	55	2	dunkelgelb, klar	268	
1.5	P 050 F	57	3,9	dunkelgelb, klar	362	
1.15	P 050 F	55	3,9	dunkelgelb, klar	483	6.041
1.6	P 150 F	56	0,5	dunkelgelb, klar	108	
1.7	P 150 F	56	2	dunkelgelb, klar	362	6.990
1.16	P 150 F	55	2	dunkelgelb, klar	315	
1.8	P 150 F	56	3,8	dunkelgelb, klar	518	
1.17	P 150 F	55	3,9	dunkelgelb, klar	483	
1.13	C 010 F	55	3,9	dunkelgelb, klar	76	5.449
1.20	Gore 0,05	55	0,5	dunkelgelb, klar	302	
1.21	Gore 0,05	55	2	dunkelgelb, klar	805	
1.22	Gore 0,05	55	3,9	dunkelgelb, klar	1.115	6.657
1.9	Gore 0,1	56	0,5	dunkelgelb, klar	268	6.874
1.10	Gore 0,1	56	2	dunkelgelb, klar	690	6.990
1.18	Gore 0,1	55	2	dunkelgelb, klar	853	
1.11	Gore 0,1	56	3,8	dunkelgelb, klar	1.035	6.571
1.19	Gore 0,1	55	3,9	dunkelgelb, klar	1.208	

Nr.:		2				
Firma:		Erste Obermurtaler Brauereigen. in Murau regGenmbH Murauer Bier				
Medium:		Flaschenwaschlauge				
Temperatur [°C]:		50-70				
Optik im aufgerührten Zustand:		lila, trüb				
Optik im abgesetzten Zustand:		beige-lila, leicht trüb, lila Bodensatz				
pH-Wert [-]:		14				
CSB [mg/l]:		7.900-8.400				
Vers.nr.	Membran	Temp. [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m²*h)]	CSB [mg/l]
2.15	P 005 F	55	3,9	lila, trüb	2	
2.1	P 050 F	57	0,5	hellgelb, klar	45	3.956
2.2	P 050 F	57	2	hellgelb, klar	145	
2.18	P 050 F	55	2	hellgelb, klar	181	
2.19	P 050 F	55	3	hellgelb, klar	268	
2.3	P 050 F	57	3,9	hellgelb, klar	220	2.549
2.17 a	P 050 F	55	3,9	hellgelb, klar	329	
2.17 b	P 050 F	55	3,9	hellgelb, klar	315	2.756
2.4	P 150 F	57	0,5	hellgelb, klar	52	3.232
2.5	P 150 F	56	2	hellgelb, klar	207	
2.20	P 150 F	55	2	hellgelb, klar	196	
2.21	P 150 F	55	3	hellgelb, klar	268	
2.6	P 150 F	56	3,8	hellgelb, klar	381	3.066
2.22	P 150 F	55	3,9	hellgelb, klar	329	2.899
2.13	C 010 F	55	2	hellgelb, klar	33	
2.14	C 010 F	55	3,8	hellgelb, klar	63	2.354
2.16	C 010 F	55	3,9	hellgelb, klar	43	2.519
2.10	Gore 0,05	56	0,5	hellgelb, klar	127	4.221
2.11	Gore 0,05	55	2	hellgelb, klar	329	
2.26	Gore 0,05	55	2	hellgelb, klar	362	
2.27	Gore 0,05	55	3	hellgelb, klar	426	
2.12	Gore 0,05	55	3,9	hellgelb, klar	518	4.077
2.28	Gore 0,05	55	3,9	hellgelb, klar	518	4.158
2.7	Gore 0,1	56	0,5	hellgelb, klar	145	4.318
2.8	Gore 0,1	56	2	hellgelb, klar	345	
2.23	Gore 0,1	55	2	hellgelb, klar	403	
2.24	Gore 0,1	55	3	hellgelb, klar	483	
2.9	Gore 0,1	56	3,9	hellgelb, klar	557	3.973
2.25	Gore 0,1	55	3,9	hellgelb, klar	604	

Nr.:	3					
Firma:	Pengg Joh. AG					
Medium:	Phosphatierbad					
Temperatur [°C]:	75-85					
Optik im aufgerührten Zustand:	farblos, leicht trüb, unlösliche weiße Komp.					
Optik im abgesetzten Zustand:	farblos, klar, weißer Bodensatz					
pH-Wert [-]:	1					
CSB [mg/l]:	1.700					
Vers.nr.	Membran	Temp. [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² *h)]	CSB [mg/l]
3.12	C 005 F	56	3,8	fast farblos, klar	75	< 500
3.4	C 010 F	56	2	fast farblos, klar	31	
3.5	C 010 F	56	3,9	fast farblos, klar	68	< 500
3.1	C 030 F	55	0,5	fast farblos, klar	75	
3.2	C 030 F	55	2	fast farblos, klar	279	
3.3	C 030 F	55	3,9	fast farblos, klar	604	< 500
3.9	Gore 0,05	56	0,5	fast farblos, klar	2.588	
3.10	Gore 0,05	56	2	fast farblos, klar	4.026	
3.11	Gore 0,05	56	3,8	fast farblos, klar	5.574	< 500
3.6	Gore 0,1	57	0,5	fast farblos, klar	1.188	
3.7	Gore 0,1	57	2	fast farblos, klar	2.684	
3.8	Gore 0,1	57	3,9	fast farblos, klar	3.814	< 500

Nr.:		4				
Firma:		Mosdorfer Verzinkerei GesmbH				
Medium:		Entfettungsbad				
Temperatur [°C]:		55-60				
Optik im aufgerührten Zustand:		gelb, trüb				
Optik im abgesetzten Zustand:		gelb, klar, gelb-brauner Bodensatz				
pH-Wert [-]:		7				
CSB [mg/l]:		8.000				
Vers.nr.	Membran	Temp. [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² *h)]	CSB [mg/l]
4.18	C 005 F	56	3	hellgelb, klar	67	
4.19	C 005 F	56	3,9	hellgelb, klar	89	5.750
4.4	C 010 F	55	0,5	hellgelb, klar	17	
4.5	C 010 F	55	2	hellgelb, klar	61	
4.16	C 010 F	56	3	hellgelb, klar	49	
4.6	C 010 F	55	3,9	hellgelb, klar	107	6.145
4.17	C 010 F	56	3,9	hellgelb, klar	65	5.608
4.1	C 030 F	55	0,5	hellgelb, klar	66	
4.2	C 030 F	55	2	hellgelb, klar	259	
4.13	C 030 F	55	2	hellgelb, klar	234	
4.14	C 030 F	55	3	hellgelb, klar	362	
4.3	C 030 F	55	3,9	hellgelb, klar	518	6.145
4.15	C 030 F	55	3,9	hellgelb, klar	483	6.118
4.10	Gore 0,05	55	0,5	hellgelb, klar	1.685	
4.11	Gore 0,05	55	2	hellgelb, klar	4.831	
4.12	Gore 0,05	55	3,9	hellgelb, klar	7.246	7.548
4.23 a	Gore 0,05	55	3,9	hellgelb, klar	6.039	
4.23 b	Gore 0,05	55	3,9	hellgelb, klar	2.131	6.891
4.7	Gore 0,1	55	0,5	hellgelb, klar	1.449	
4.8	Gore 0,1	55	2	hellgelb, klar	3.294	
4.20	Gore 0,1	55	2	hellgelb, klar	3.814	
4.21 a	Gore 0,1	55	3	hellgelb, klar	3.294	
4.21 b	Gore 0,1	55	3	hellgelb, klar	929	
4.9	Gore 0,1	55	3,9	hellgelb, klar	5.176	7.500
4.22 a	Gore 0,1	55	3,9	hellgelb, klar	3.151	
4.22 b	Gore 0,1	55	3,9	hellgelb, klar	1.479	6.463

Nr.:		5				
Firma:		Austria Email AG				
Medium:		Entfettungsbad				
Temperatur [°C]:		60-70				
Optik im aufgerührten Zustand:		beige, trüb				
Optik im abgesetzten Zustand:		fast farblos, klar, beiger Bodensatz				
pH-Wert [-]:		13				
CSB [mg/l]:		3.400				
Vers.nr.	Membran	Temp. [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² *h)]	CSB [mg/l]
5.4	C 010 F	55	0,5	hellgelb, klar	14	
5.5	C 010 F	55	2	hellgelb, klar	49	
5.6	C 010 F	55	3,8	hellgelb, klar	101	1.857
5.1	C 030 F	55	0,5	hellgelb, klar	85	
5.2	C 030 F	55	2	hellgelb, klar	329	
5.3	C 030 F	55	3,8	hellgelb, klar	659	1.857
5.13	Gore 0,05	54	0,5	hellgelb, klar	665	
5.14	Gore 0,05	54	2	hellgelb, klar	2.070	
5.15	Gore 0,05	54	3,8	hellgelb, klar	3.151	1.906
5.7	Gore 0,1	55	0,5	hellgelb, klar	340	
5.10	Gore 0,1	53	0,5	hellgelb, klar	906	
5.8	Gore 0,1	55	2	hellgelb, klar	979	
5.11	Gore 0,1	53	2	hellgelb, klar	2.499	
5.9	Gore 0,1	55	3,8	hellgelb, klar	1.610	
5.12	Gore 0,1	53	3,8	hellgelb, klar	3.294	1.954

Nr.:	6					
Firma:	Magna Steyr Fahrzeugtechnik AG & Co KG					
Medium:	Teilewaschwasser					
Temperatur [°C]:	35					
Optik im aufgerührten Zustand:	grau-beige, trüb					
Optik im abgesetzten Zustand:	grau-beige, trüb, beige Ölschicht					
pH-Wert [-]:	7					
CSB [mg/l]:	12.000-16.100					
Vers.nr.	Membran	Temp. [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² *h)]	CSB [mg/l]
6.8	C 005 F	55	3	gelb, klar	43	
6.7	C 005 F	55	3,9	gelb, klar	60	4.178
6.6	C 010 F	55	2	gelb, klar	26	
6.5	C 010 F	55	3	gelb, klar	36	
6.4	C 010 F	55	3,9	gelb, klar	50	4.178
6.1	C 030 F	55	0,5	gelb, klar	48	
6.2	C 030 F	55	2	gelb, klar	186	4.235
6.3	C 030 F	55	3,9	gelb, klar	302	
6.16	Gore 0,05	54	0,5	gelb, klar	25	
6.15	Gore 0,05	54	2	gelb, klar	110	
6.14	Gore 0,05	54	3	gelb, klar	165	
6.13 a	Gore 0,05	55	3,9	gelb, klar	242	
6.13 b	Gore 0,05	54	3,9	gelb, klar	177	5.051
6.12	Gore 0,1	54	0,5	gelb, klar	33	
6.11	Gore 0,1	54	2	gelb, klar	110	
6.10	Gore 0,1	54	0,5	gelb, klar	165	
6.9 a	Gore 0,1	55	3,9	gelb, klar	259	5.308
6.9 b	Gore 0,1	54	3,9	gelb, klar	207	5.005

Nr.:		7				
Firma:		Magna Steyr Fahrzeugtechnik AG & Co KG				
Medium:		Entfettungsbad				
Temperatur [°C]:		25-30				
Optik im aufgerührten Zustand:		beige, trüb				
Optik im abgesetzten Zustand:		beige, trüb				
pH-Wert [-]:		10				
CSB [mg/l]:		18.800				
Vers.nr.	Membran	Temp. [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² *h)]	CSB [mg/l]
7.3	C 005 F	24	ca. 4	hellgelb, klar	55	4.259
7.2	C 010 F	22	ca. 4	hellgelb, klar	98	
7.1	C 030 F	21	ca. 4	hellgelb, klar	362	
7.5	Gore 0,05	28	ca. 4	hellgelb, klar	941	6.039
7.4	Gore 0,1	26	ca. 4	hellgelb, klar	814	

Nr.:		8				
Firma:		Fischer Georg GmbH & Co KG				
Medium:		Teilewaschwasser				
Temperatur [°C]:		35-40				
Optik im aufgerührten Zustand:		grau, trüb				
Optik im abgesetzten Zustand:		grau, trüb, dunkelgrauer Bodensatz, graue Öltröpfchen				
pH-Wert [-]:		7				
CSB [mg/l]:		23.100				
Vers.nr.	Membran	Temp. [°C]	Druck [bar]	Optik	Fluss [l/(m ² *h)]	CSB [mg/l]
8.3	C 005 F	34	ca. 4	fast farblos, klar	59	8.980
8.2	C 010 F	34	ca. 4	fast farblos, klar	56	
8.1	C 030 F	37	ca. 4	fast farblos, klar	362	
8.5	Gore 0,05	35	ca. 4	fast farblos, klar	177	9.170
8.4	Gore 0,1	34	ca. 4	fast farblos, klar	154	