

Beherrschung von Fouling und Scaling an getauchten Filtrationssystemen in Membranbelebungsanlagen

DWA Membrantage 21. – 23. 06. 2005 in Osnabrück

Ferdinand Klegraf, VA TECH WABAG GmbH, Siemensstraße 89, 1210 Wien

Beim Betrieb von Membranbelebungsanlagen mit unterschiedlichen getauchten Membranfiltrationssystemen zur Biomasserückhaltung haben sich mehrere, die Betriebsstabilität des Filtrationsprozesses beeinflussende Erscheinungen an den Membranen herausgestellt. Dieses ist gleichermassen bei der kommunalen als auch industriellen Abwasserbehandlung. Im Folgenden wird auf die Methoden zur Bekämpfung und Vorbeugung der die Filtration beeinflussenden Membrankorrosionen und deren Vermeidung eingegangen.

Verzopfungen an getauchten Membranen werden durch im Abwasser enthaltene Fasern und Haare verursacht. Hiervon betroffen sind insbesondere Anlagen zur kommunalen Abwasserbehandlung. Bild 1 zeigt ein Filtrationsrack mit Hohlfasermembranen nach einem einmonatigen Betrieb in einem MBR zur kommunalen Abwasserbehandlung vor und nach einer Reinigung.

Vergleichbare Erscheinungen konnten an einem MBR zur Papierabwasserbehandlung nicht beobachtet werden. Offensichtlich haben Fasern im Papierabwasser geringere Neigungen zur Verfilzung und Bildung von Zöpfen. Auch in der Textilindustrie konnte die Verzopfung von Membranen im Langzeitbetrieb nicht beobachtet werden.

Fasern im Kommunalabwasser entstammen von Sanitärpapieren die aus hochwertigem Zellstoff hergestellt werden. Durch die Fliessbewegung in den Abwasserkanälen werden diese vermutlich gleich in einem Pulper der Papierherstellung zerkleinert und für die Rekombination zu Filzen aufbereitet. Rechenanlagen oder Spaltsiebe auch mit kleinen Schlitzweiten von bis zu 1 mm sind nicht hinreichend geeignet um rekombinationsfähige Fasern zurück zu halten.

Das Membranbioreaktoren in aller Regel als aerobe Schlammstabilisierungsanlagen ohne Vorklärung ausgeführt werden, gelangen Fasern und Haare, die die Feinsiebung passieren können zwangsläufig in die Schlammbelebung und somit in Kontakt mit den dort installierten Membranen. Die Bedingungen für die Bildung von Zöpfen im durchmischten Reaktor sind gegeben. Dieses auch dann wenn die Membranfiltration in einer nachgeschalteten Filterzelle installiert ist.

Wenn keine Gegenmassnahmen zur Beseitigung oder Vermeidung dieser, die Membranfiltration beeinflussenden Effekte ergriffen werden, ist der nachhaltige Rückgang der Filtrationsleistung unvermeidbar. Teile der Membranflächen werden durch in die Filze eingelagerten, sich verfestigendem Belebtschlamm belegt. Die verfügbare Membranfläche verkleinert sich.

Die Hersteller und Anwender von Membransystemen haben mit dem Reinigungsverfahren Cleaning on Air eine wirkungsvolle Waffe gegen die bedrohliche Membranbelegung durch in Zöpfen gebundenen Schlamm beläge entwickelt. Mit dieser können grundsätzlich auch die Membranbelegungen durch Fouling oder Scaling wirkungsvoll bekämpft werden.

Das Reinigen der Membranen an der Luft bedingt bei der Insiturreinigung die vollständige oder Teilentleerung der Filtrationszelle, in der die Membranen eingebaut sind. Hier kann es von Nachteil sein, wenn die Membranracks in der Belegung integriert sind und grosse Belebtschlamm mengen zwischengelagert werden müssen.

Das Cleaning on Air sieht den Rückfluss von dünnen Chemikalienlösungen in mehreren Impulsen vor. Die Reinigungslösungen durchdringen die Membranen im Gegenstrom zur Filtrationsrichtung und laufen an der dem Filtrationsmedium zugewandten Oberfläche ab. Bei diesem Vorgang werden Schlammverfestigungen gelöst und mit der ablaufenden Reinigungslösung aus dem Inneren der Membranracks ausgetragen.

Bild 1 zeigt im rechten Foto den Zustand eines Membranracks nach der on Air Reinigung. Die Schlammablagerungen sind ausspült. Verblieben sind stabile Zöpfe, die von Hand entfernt werden müssen.

Zur Bewertung eines möglichen der Verzapfung vorbeugenden Verfahrens wurde auf einer kommunalen Kläranlage ein halbtechnischer Versuch mit Mikrosiebung durchgeführt. Bild 2 zeigt das Verfahren im Querschnitt der Mikrosiebmaschine. Zum Einsatz kamen Siebe mit einer Maschenweite von 0,25 mm. Das Rohabwasser wurde nach dem Fett-/Sandfang entnommen. Diesem war eine Feinsiebung mit 3 mm Spaltweite vorgeschaltet.

Zur Bewertung des Versuchs wurden die im Abwasser enthaltenen Fasern gezählt. Die analytische Bestimmung der Fasern erfolgte durch das Labor der „Papiertechnischen Stiftung“. Bild 3 zeigt den Vergleich unterschiedlicher Vorbehandlungsverfahren durch Sedimentation, Feinsiebung mit 0,5 mm Spalt und der 0,25 mm Masche Mikrosiebung. Die Messergebnisse unterscheiden in unterschiedliche Faserlängen sowie in Zu- und Ablauf der jeweiligen Behandlungsstufe.

Wir wissen auf Erfahrung mit MBR-Reaktoren, dass Anlagen mit Vorklärungen von dem Phänomen der Membranverzapfung nicht betroffen sind. Daher dient das Ergebnis der Vorklärung als Massstab. Der Vergleich zum Spaltsieb zeigt auffällig hohe Faserkonzentrationen im Ablauf des Trommelsiebes insbesondere für kleine Faserlängen. Dagegen ist das Versuchsergebnis der Mikrosiebung mit dem der Vorklärung vergleichbar.

Auf die sonstigen Versuchsergebnisse wird hier nicht näher eingegangen. Es sei nur erwähnt, dass die befürchtete hohe Elimination von CSB oder BSB5 durch die Mikrosiebung nicht bestätigt werden konnte. Das zur Stickstoffelimination erforderliche BSB5 /N Verhältnis konnte sicher eingehalten werden.

Die Mikrosiebung scheint ein geeignetes Instrument zur Vermeidung von Membranverzapfungen. Sie lässt sich hydraulisch gut in den Abwasserfluss einer Kläranlage integrieren und kann konstruktiv auf die Peripheriebedingungen des Siebguttransportes und der Siebreinigung angepasst werden.

Membranfouling an getauchten Systemen in Bioreaktoren ist nach derzeitigem Wissensstand nur schwer oder gar nicht zu vermeiden. Es entsteht durch Belagsbildung auf

den dem zu filtrierendem Medium zugewandten Oberflächen der Membranen. Sie können durch Biomasse oder Stoffwechselprodukte der Bakterien entstehen.

Bild 4 zeigt zwei mit Biomasse teilbelegte Membranplatten vor der chemischen Reinigung. Die schwarzen Bereiche sind verfestigte Biomasse die mit einer mechanischen Reinigung bedürfen. Die erkennbar helleren Ablagerungen sind Beläge die mit dünnen Chemikalienlösungen ablösbar sind.

Als probates Mittel hat sich die chemische Reinigung mit oxidierend wirkenden Chemikalien bewährt. Hier kommen die Mittel Wasserstoffperoxid oder Chlor in Betracht. Zur besseren Entfaltung der Reinigungswirkung ist die pH-Wert Einstellung in den alkalischen Bereich zu empfehlen. Aus Gründen der Werkstoffbeständigkeit der Membranen ist der pH-Wert zumeist nach oben auf 10 begrenzt.

Das bevorzugte Verfahren der Chemikalienreinigung ist die Insitu Anwendung. Diese kann sowohl im eingetauchten als auch on Air erfolgen. Die Reinigung an Luft hat den Vorteil, dass die eingebrachten Chemikalienlösungen nicht direkt mit der umgebenden Belebtschlamm suspension verdünnt werden und somit in relativ hoher Konzentration einwirken können.

Neben dieser, in regelmässigen Abständen erforderlichen Insitureinigung ist die in grösseren Zeitabständen von mehreren Monaten die Reinigung der Membranen mit dünnen warmen Chemikalienlösungen im Bad im ausgebauten Zustand erforderlich. Der Ausbau kann vermieden werden wenn die Membranen in kleinvolumigen, Chemikalien resistenten Filtrationszellen installiert sind.

Über Vermeidungsmassnahmen zum Membranfouling wurde bereits umfangreich geforscht. Wir wollen Ihnen hier zwei Lösungsansätze präsentieren, die das Problem des Foulings sicherlich nicht nachhaltig vermeiden aber es verringern können. Sicherlich müssen die Projektvorgaben berücksichtigt bzw. gegeben sein.

Die Strömungsdynamik an Membranensystemen vor allen Dingen im Innern von dichten Membranpackungen ist wenig bekannt bzw. nicht publiziert. Bekannt ist, dass die Spülluft einen Cross Flow erzeugt von dem die erzeugten Strömungen an der Peripherie der Membranracks berechnet bzw. gemessen werden kann. Die Haupt-Strömungsrichtungen der umgebenden Belebtschlamm suspension sind bekannt; ergeben sich aber auch eher zufällig je nach Einbaukonstellation der Membransysteme.

In einem halbtechnischen Versuch wurde durch Einbauten an dem installierten Membranrack Strömungsbedingungen hergestellt, die mit 0,5 m/sec. an allen Orten der Membrananordnung gemessen wurden. Bild 5 zeigt die Versuchsanordnung. Die Strömung wurde mit Injektoren bewirkt, die gleichzeitig auch die Prozessluft- und Spülluftbegasung übernommen haben. Die Fließrichtung an den Membranen war aufrecht gerichtet.

Bild 6 zeigt die wesentlichen Versuchsergebnisse des MBR's in Bezug auf Membranfouling unter diesen Bedingungen. Als Mass für die Membranbelegung wurde die Permeabilität herangezogen, die unter allen Versuchsbedingungen bei dem Bruttoflux von 19 l/m²*h berechnet wurde.

In der ersten und mittleren Phase des Versuchs wurden die Membranen wie konstruiert mit dem Betriebszugehörigen Cross Flow Belüftungssystemen betrieben. Der Intervalle zur Insitureinigung der Membranen betrug unter diesen Bedingungen 7 Tage. Nach Herstellung

der modifizierten Überströmungsbedingungen und ohne zusätzliche Spülluftbegasung konnte das Reinigungs-Intervall auf 14 Tage erhöht werden.

In einem Betrieb der Ernährungsindustrie mussten nach mehr als fünfjährigen Betrieb des MBR die Membranen ausgetauscht werden. Trotz erhöhter Reinigungsintervalle sank die Filtrationsleistung. Der Anlass des Membrantausches konnte genutzt werden um einen technischen Versuch zur Vermeidung von Fouling an den Membranen durchzuführen.

Nicht unbekannt und auch nicht unumstritten ist der Einsatz von abrasiv wirkenden inerten anorganischen Materialien, die an der Oberfläche der Membranen Ablagerungen durch Dauereinwirkung auflösen können. Befürchtet werden muss, dass diese Kräfte nicht nur vor den Ablagerungen Halt machen und auch die sensiblen Oberflächen der Membranen beschädigen.

Die Gunst der Situation nutzend wurde der Versuch mit Einfüllen von Blähton in den Reaktor gestartet. Die Filtrationszelle ist der Belebung nachgeschaltet. Durch Siebe wurde der Blähton im Reaktor zurückgehalten. Die mit der Spülluft in den Reaktor eingetragene Turbulenz war ausreichend um den Blähton im System zu homogenisieren.

Bild 7 zeigt das wesentliche Versuchsergebnis. Insgesamt hatte der Versuch eine Laufzeit von 5 Monaten. Unmittelbar nach der Befüllung des Reaktors mit Blähton konnte der Anstieg der Filtrationsleistung gemessen werden. Durch vorsichtige Steigerung der Blähschlammkonzentration konnte der Sollwert der Filtrationsleistung nach 40 Tagen Versuchsdauer zu 75 % erreicht werden. Die weitere Steigerung der Liaporkonzentration im Reaktor konnte keine nachhaltige Verbesserung der Filtrationsergebnisse bringen.

Im Versuch konnte die Filtrationsleistung von 20 % auf 75 % der Sollleistung durch die Einwirkung von Blähton erreicht werden. Die ursprüngliche Fluxleistung wurde jedoch nicht mehr erreicht. Die Qualität des Permeats entsprach zu jedem Zeitpunkt des Versuches den Anforderungen.

Der Neuinstallation der Membranen ging die Demontage der alten voraus. Zur Bewertung des gefürchteten Einflusses der Abrasion wurden den gebrauchten Membranen Proben entnommen und auf Korrosionsschäden hin elektronenmikroskopisch untersucht.

Bild 8 zeigt eine mit Wasser mechanisch gereinigte Membranplatte die zuvor mit mächtigen Schichten Belebtschlamm belegt war. Nach der Reinigung konnte bereits visuell der flächige Membranabtrag in einigen Teilbereichen vermutet werden. Die elektronenmikroskopische Untersuchung dieser lokalisierten Bereiche belegte die Vermutung. Bild 9 zeigt in den Vergrößerungen 1:100 und 1:200 flächige Lücken in der Membrane, aus denen das Stützgewebe zum Vorschein kommt.

Die Membrane war zuvor in den relevanten Bereichen mit einer dicken verfestigten Belebtschlammsschicht überzogen. Daher kann der Membranabtrag nicht durch mechanische Einwirkungen erfolgt sein. Es bleibt der biologische oder chemische Angriff auf den Werkstoff der Membrane wobei die Korrosion durch chemische Einwirkungen plausibel erscheint.

Bild 10 zeigt eine nach der mechanischen Reinigung mit Wasser intakte Membranplatte. Die visuelle Bewertung zeigt eine unbeschädigte glatte Membranoberfläche. In der Vergrößerung 1:200 in Bild 11 ist erkennbar, dass die Oberfläche der Membrane mit einer Deckschicht gleichmässig überzogen ist, die durch den Waschvorgang nicht entfernt werden konnte. Die erkennbaren Risse sind offensichtlich durch das Eintrocknen der Biomasse auf der Membrane bei der Mikroskopierung entstanden.

Bild 11 zeigt deutliche Schleifspuren der inerten Füllmaterialien des Reaktors. Bild 12 zeigt einen relevanten Bereich der Schleifspur in der Vergrößerung 1:2000. Deutlich sichtbar kommen im Bereich der Schleifspur die Strukturen der unter der Deckschicht liegenden Membran zum Vorschein. Eine Beschädigung der Membranen durch die mechanische Einwirkung von inerten abrasiv wirkenden Füllkörpern kann nach der elektronenmikroskopischen Betrachtung eher ausgeschlossen werden. Offensichtlich ist die infolge von Fouling entstandene Deckschicht hinreichend stabil um den mechanischen Membranabtrag zu vermeiden.

Membranscaling an getauchten Systemen in Bioreaktoren wird durch anorganische Verbindungen hervorgerufen, die aus der wässrigen Matrix der Belebtschlamm suspension ausfallen. Hier steht vor allen Dingen Calciumcarbonat im Verdacht. Aber auch Calciumphosphat oder Gips stehen auf der Liste der Membranscaling verursachenden Verbindungen.

Fällungsursache sind Veränderungen des Milieus im Prozess z.B. pH-Wert oder Temperatur. Da zur Deckschichtkontrolle getauchter Membranfiltrationssysteme Spülluft eingetragen wird, ist das Strippen von Kohlensäure aus der Belebtschlamm suspension unvermeidbar. Es resultiert eine pH-Wert Verschiebung in Richtung Alkalität. Die Bedingungen zum Ausfallen von Scaling verursachenden Stoffen können erfüllt sein. Voraussetzung für deren Fällung ist allerdings, dass die Lösungsgleichgewichte überschritten werden.

Die Fällprodukte besitzen eine hohe Affinität zur Anhaftung an Oberflächen. Diese bieten sowohl im belebten Schlamm als auch an den Membranoberflächen an. Dort wachsen sie in der energieärmsten Struktur als Kristalle auf und bilden an den Membranen steife wasserundurchlässige Beläge.

Bild 13 zeigt eine mit Calciumcarbonat belegte Hohlfasermembrane. Dieses ist keine für dieses Membransystem typische Erscheinung sondern betrifft für alle Membrankonstruktionen gleichermaßen. Hohlfasermembranen sind allerdings besonders geeignet durch Chemikalienlösungen im Rückfluss Scaling wirkungsvoll zu bekämpfen.

In einer Altpapier verarbeitenden Kartonagefabrikation ist die weitergehende Kreislaufschließung des Produktionswassers geplant. Dieses soll aus biologisch behandeltem Abwasser gewonnen werden. Das Abwasser dieser Produktion ist mit Calciumionen im Bereich von 600 mg/l angereichert. In der aeroben biologischen Abwasserbehandlung fällt massiv Calciumcarbonat.

Bild 14 zeigt die Ganglinie der Membranfiltration unter den Bedingungen der Abwasserbehandlung. Es wurde das bewährte Verfahren der On Air Reinigung zur Membranreinigung verwendet. Als Chemikalien wurden Zitronensäure und Chlor eingesetzt. Das Ergebnis zeigt einen rasanten Anstieg des transmembranen Drucks auf > 250 mbar bei einer moderaten Filtrationsleistung von 15 l/m²*h brutto. Die On Air Reinigung erfolgte täglich. Bereits nach 14 tägigen Betrieb waren die Bedingungen des Reinigens im Chemikalienbad erreicht.

In einer längeren Optimierungsphase wurde das Konzept der On Air Reinigung optimiert. Es wurde ein Reinigungsverfahren entwickelt, das auf die Scaling verursachenden Komponenten Eisenhydroxid und Calciumcarbonat sowie auf Fouling besonders abgestimmt war. Dieses sah die tägliche On Air Reinigung im Wechsel mit den Chemikalien Salzsäure, Zitronensäure, Salzsäure, Zitronensäure und Chlor vor.

Bild 15 zeigt die Versuchsergebnisse unter diesen Reinigungsbedingungen. Über einen Monat konnte die Filtrationsanlage unter stabilen Bedingungen betrieben werden. Der transmembrane Druck stieg in diesem Zeitraum von 150 auf 350 mbar bei dem Bruttoflux von 15 l/m²*h. Die Permeabilität wurde im niedrigen Niveau von 100 – 50 l/m²*h*bar berechnet. Die Reinigung im Chemikalienbad war erforderlich. Die Anlage arbeitet somit an den wirtschaftlichen Leistungsgrenzen einer getauchten Membranfiltration.

In einem Betrieb der chemischen Industrie arbeitet eine Anlage mit der im Bild 16 gezeigten Konstellation. Dem biologischen Belebtschlammverfahren ist die Membranfiltration in einer isolierten Filterzelle nachgeschaltet. Das Abwasser enthält hohe Calciumkonzentrationen. Durch die Spülluftbegasung verschiebt sich der pH-Wert in der Filterzelle auf Werte von >8. Die Bedingungen für das Scaling der Membranen sind erfüllt. Die Reinigung mit Chemikalien in kurzen Intervallen ist erforderlich.

In einem umfangreichen Großversuch wurden Verfahren zur Vermeidung einer pH-Wert Schaukel und somit des Scalings erprobt bzw. konzeptionell bewertet. Bild 17 zeigt die bewerteten bzw. erprobten Optimierungsmassnahmen. Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Erhöhung des Belebtschlamm durchflusses durch die Membranfiltrationszelle zur Verringerung der Verweilzeit und somit der Strippeffekte. Um die Denitrifikation nicht mit Gelöstsauerstoff zu überfrachten kommt die Teilrezirkulation aus der Membranfiltration in die Nitrifikation in Betracht.
- Verminderung des Spüllufteinsatzes durch Einsatz von Luftpulsen oder Strömungsoptimierungen zur Überwindung der strömungsmechanischen Widerstände in den Membranmodulen.
- Kreislaufführung der Spülluft und somit Vermeidung des Verlustes von Kohlensäure.
- Kompensation der gestrippten Kohlensäure durch Dosierung von mineralischen Säuren z.B. Salzsäure.

Alle diese Maßnahmen sind alleinig nicht zielführend; erst das Bündel der Optimierungsmöglichkeiten ist erfolgsversprechend. Nicht alle Optimierungskonzepte ließen sich umsetzen. Trotzdem konnten die Reinigungsintervalle verlängert werden.

Zusammenfassung:

Die derzeit gebräuchlichen Verfahren zur Sicherstellung des Betriebes von getauchten Membranfiltrationssystemen in Belebtschlammanlagen haben sich bewährt.

Die universelle Anwendbarkeit von einzelnen Membranreinigungsverfahren ist nicht gegeben. Es ist von Fall zu Fall die Eignung von Reinigungsverfahren zu bewerten und zu erproben.

Es besteht ein hohes Potential an Verfahren zur Vermeidung von Scaling und Fouling an Membranen.

Es besteht nach wie vor ein hoher Entwicklungs- und Forschungsbedarf für Verfahren zur Vermeidung von Fouling und Scaling von getauchten Membranfiltrationssystemen.