

REPORT

Vertrag: 11245 UEP II
Final version, Date: 26.09.2013

Cicerostr. 24
D-10709 Berlin
Germany
Tel +49 (0)30 536 53 800
Fax +49 (0)30 536 53 888
www.kompetenz-wasser.de

Abschlussbericht Projekt Akronym: OXERAM 2

Ulf Miehe, Johan Stüber, Christian Remy, Margarethe Langer
Manuel Godehardt, Morgane Boulestreau

Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Die Mittel zur Ausarbeitung dieses Berichtes wurden von den Berliner Wasserbetrieben,
Veolia Water und dem Berliner Umweltentlastungsprogrammes (UEP) zur Verfügung gestellt.



Dieses Vorhaben wird vom
Land Berlin und von der
Europäischen Union
kofinanziert.

(Europäischer Fonds für
regionale Entwicklung)

Investition in Ihre Zukunft!



...eine Chance durch Europa!



Senatsverwaltung
für Stadtentwicklung
und Umwelt



Berlin, Germany

2013

Important Legal Notice

Disclaimer: The information in this publication was considered technically sound by the consensus of persons engaged in the development and approval of the document at the time it was developed. KWB disclaims liability to the full extent for any personal injury, property, or other damages of any nature whatsoever, whether special, indirect, consequential, or compensatory, directly or indirectly resulting from the publication, use of application, or reliance on this document. KWB disclaims and makes no guaranty or warranty, expressed or implied, as to the accuracy or completeness of any information published herein. It is expressly pointed out that the information and results given in this publication may be out of date due to subsequent modifications. In addition, KWB disclaims and makes no warranty that the information in this document will fulfill any of your particular purposes or needs. The disclaimer on hand neither seeks to restrict nor to exclude KWB's liability against all relevant national statutory provisions.

Wichtiger rechtlicher Hinweis

Haftungsausschluss: Die in dieser Publikation bereitgestellte Information wurde zum Zeitpunkt der Erstellung im Konsens mit den bei Entwicklung und Anfertigung des Dokumentes beteiligten Personen als technisch einwandfrei befunden. KWB schließt vollumfänglich die Haftung für jegliche Personen-, Sach- oder sonstige Schäden aus, ungeachtet ob diese speziell, indirekt, nachfolgend oder kompensatorisch, mittelbar oder unmittelbar sind oder direkt oder indirekt von dieser Publikation, einer Anwendung oder dem Vertrauen in dieses Dokument herrühren. KWB übernimmt keine Garantie und macht keine Zusicherungen ausdrücklicher oder stillschweigender Art bezüglich der Richtigkeit oder Vollständigkeit jeglicher Information hierin. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die in der Publikation gegebenen Informationen und Ergebnisse aufgrund nachfolgender Änderungen nicht mehr aktuell sein können. Weiterhin lehnt KWB die Haftung ab und übernimmt keine Garantie, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen der Erfüllung Ihrer besonderen Zwecke oder Ansprüche dienlich sind. Mit der vorliegenden Haftungsausschlussklausel wird weder bezweckt, die Haftung der KWB entgegen den einschlägigen nationalen Rechtsvorschriften einzuschränken noch sie in Fällen auszuschließen, in denen ein Ausschluss nach diesen Rechtsvorschriften nicht möglich ist.

Impressum

Dieser Bericht wurde nach den Vorgaben des Qualitätsmanagements gemäß DIN EN ISO 9001:2008 erarbeitet.

Titel

Abschlussbericht OXERAM

Autoren

Ulf Miehe, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Morgane Boulestreau, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Margarethe Langer, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Christian Remy, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Manuel Godehardt, FG Wasserreinhaltung, TU Berlin

Johan Stüber, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Qualitätssicherung

Ulf Miehe, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Boris Lesjean, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Veröffentlichung gestattet durch die Mitglieder des Technischen Komitees:

C. Bourdon, Veolia

A. Tazi-Pain, Veolia

C. Bartholomäus, Berliner Wasserbetriebe

R. Gnirß, Berliner Wasserbetriebe

A. Peter-Fröhlich, Berliner Wasserbetriebe

M. Jekel, FG Wasserreinhaltung, TU Berlin

A. Hartmann, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Final version

Date: 26.09.2013

Zusammenfassung

Im Projekt OXERAM wurden verschiedene Technologien im Hinblick auf die Anforderungen an die 4. Reinigungsstufe, vor allem Phosphorentfernung, in Pilot- und Laborversuchen untersucht. Ferner wurden die Leistungsfähigkeit der Verfahren sowohl durch eine Ökobilanz als auch eine Kostenrechnung bewertet.

Der vorliegende Bericht fasst diese Ergebnisse aus den Jahren 2010 bis 2013 zusammen. Die Vorgehensweise und eine ausführliche Ergebnisdiskussion sind in den Kapiteln 2 – 6 beschrieben. Die Detailberichte in englischer Sprache stehen im Internet zur Verfügung: <http://www.kompetenz-wasser.de/OXERAM>

Arbeitspaket 2 – Pilotversuche Membranfiltration

- Die Gesamtposphorkonzentration im Filtrat liegt weit unter 50 µg/L (Mittelwert 24 µg/L).
- Die CSB-Fracht kann durch die Membranfiltration um ca. 33 % reduziert werden.
- Eine Ausbeute von 95 % ist mit einer Flächenbelastung von 75 L/(m²h) zu erreichen (8 mg Fe/L bzw. 3,81 mg Al/L), wodurch nur eine Filtrationsstufe benötigt wird.
- Für den Einsatz in der 4. Reinigungsstufe am Standort Ruhleben werden Hohlfasermodule mit einem Kapillardurchmesser von 1,5 mm empfohlen.
- Eine Kombination von Ozon und PES Ultrafiltrationsmembranen führt zu keiner Steigerung der Filtrationsleistung.
- Durch die Kombination von Ozon und keramischer Mikrofiltration kann der „Sustainable Flux“ erhöht werden.
- Eine mittlere Ozondosis von 7,2 – 9 mg O₃/L (0,6 – 0,8 mg O₃/mg DOC) ist dafür ausreichend.
- Die zu erwartende Einsparung an Membranfläche für die Kombination von Ozonung und Keramikmembran reicht am Standort Ruhleben nicht aus, um wirtschaftlich konkurrenzfähig gegenüber der organischen Membran zu sein.

Arbeitspaket 3: Online Überwachung von Flockung und Foulingindikatoren

- Wasserinhaltsstoffe, die für das Fouling verantwortlich sind, haben Molekülgrößen im Bereich der Membranporen
- Bei Kombination von Ozonung und Flockung ergibt sich ein Optimum der Kolloidanzahlverringering bei 0,5 - 0,6 mg O₃/mg DOC
- Der Gesamtfoulingwiderstand der untersuchten Ultrafiltrationsmembran korreliert stark mit dem Kolloidgehalt in den Größenklassen 50 – 100 nm bzw. 100 - 200 nm
- Das irreversible Fouling stieg durch eine vorherige Ozonung im Vergleich zur alleinigen Flockung an.
- Die Verbindungen, die das irreversible Fouling verursachen, konnten mit der Nanoparticle Tracking Analyse nicht erfasst werden.
- Durch Einsatz der Partikelzählung kann die Flockung vor einer Mikrosiebung optimiert werden, wodurch die Spülfrequenz sinkt und die Filtratqualität steigt.

Arbeitspaket 4 – Laborversuche Membranfiltration

- Hohe Relevanz von gelösten organischen Makromolekülen und organischen Kolloiden (Biopolymere) beim Foulingprozess in der Niederdruckmembranfiltration konnte bestätigt werden.
- Mit einer Flockung können bis zu 50% der Biopolymere aus dem Kläranlagenablauf entfernt werden.
- Transformation der Biopolymere bei der Ozonung vorrangig in Stoffe kleiner 50 nm.
- Ein Messmethode zur Bestimmung von Bromat mit einer Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/L konnte erfolgreich an der TU Berlin etabliert werden.
- Laborexperimente und das Monitoring der Pilotanlagen zeigen eine erhöhte Bildung von Bromat (Konzentrationen > 10 µg/L) erst ab spezifischen Ozonzehrungen $Z > 0,8 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}_0$.
- Die Bildung von NDMA bei der Ozonung von Kläranlagenablauf aus Ruhleben kann als sehr gering eingestuft werden.

Arbeitspaket 5 – Mikrosiebung

- PACl als Flockungsmittel führt zu einer besseren Filtratqualität als FeCl_3 für die Parameter Gesamt-Phosphor, Suspendierte Stoffe, Transmission und Restgehalt an Flockungsmittel.
- Mit PACl kann bei konstantem Durchfluss das gewünschte TP-Ziel von < 80 µg/L mit einer Dosierung 0,072 mmol/L erreicht werden.
- Anionisches FHM reduziert die Filtrationskapazität drastisch, daher werden für die vorliegende Anwendung kationische FHM empfohlen.
- Durch Optimierung der Flockung konnte der Bedarf an FHM von 1,5 bis 2,0 mg/L auf im Mittel 0,6 mg/L gesenkt werden.
- Trotz verringerter Fluenz von 730 J/m² (37 Wh/m³) war eine weitestgehende Verringerung der Indikatororganismen und Coliphagen stets sichergestellt.
- *E.Coli* und *Enterokokken* lagen stets unterhalb von 100 MPN/100 mL vor (Analysenanzahl n = 30)

Arbeitspaket 6: Ökobilanzen und Kostenrechnung

- Die betrachteten Verfahren können die bestehende Phosphorfracht (28,2 t P/a) des Klärwerks Ruhleben um weitere 67-90 % (19-25 t P/a) reduzieren.
- Die Membranfiltration kann nur 2-3 t Phosphor pro Jahr mehr entfernen als die Mikrosiebung oder Raumfiltration
- Erhöhung der Emissionen von Treibhausgasen um 7 – 13 %
- Membranverfahren haben einen 70 % höheren CO₂-Fußabdruck als Raumfilter oder Mikrosieb
- Die Kosten liegen bei 11,7-13,8 ct/m³ für die Membranverfahren gegenüber 6,5 ct/m³ bei der Raumfiltration oder Mikrosiebung
- Bezogen auf die entfernten Phosphorfracht schneiden Mikrosiebung und Raumfiltration hinsichtlich Kosten und CO₂-Ausstoß am besten ab.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der einzelnen Verfahren für den Standort KA Ruhleben gegenübergestellt.

Kriterium		Actiflo™ + UV	Mikrosieb (10 µm) + UV	Zweischichtfilter + UV	Polymer UF + UV-Bypass	Keramik MF + UV-Bypass
Datengrundlage		Herstellerangabe + Konservative Prognose	Pilotversuche OXERAM	Pilotversuche BWB	Pilotversuche OXERAM	Pilotversuche OXERAM
			Optimierte Auslegung auf Basis der Pilotversuche			
Auslegung	[m³/s]	7,4	7,4	7,4	4,5 (+UV) ³	4,5 (+UV) ³
TP	Ziel [µg/L TP _{85%}]	< 120-150	< 80	< 80	< 50	< 50
	[µg/L TP _{Mittelwert}]	90-120	60-65	50-60 ⁵	20-25	20-25
	Frachtfertigung [t P/a]	-18,6	-22,8	-23,4	-25,4	-25,4
SS	[mg/L _{85%}]	< 7	< 3	< 1	<< 1	<< 1
Invest	[Mio. €]	30,4	37,0	41,5	65,2	95,4
Betriebskosten	[ct/m³]	3,1	3,3	2,9	5,8	7,9
Jahreskosten (CAPEX + OPEX)	[ct/m³]	5,8	6,5	6,5	11,7	13,9
	[€/kg P _{elim}]	261-287	246-251	239-248	399-406	471-479
Energie (ohne UV)	[Wh/m³]	31	35	42	88	88
UV-Desinfektion	[J/m²]	850	700	700	1000 ³	1000 ³
CO ₂ -Footprint	[kg CO ₂ -eq/ kg P _{elim}]	224-246	177-180	185-192	275-280	272-276
Spülwasseranfall	[%]	4	1,8	4-5	5 ¹	5
Erweiterbarkeit Spurenstoff-entfernung	Pulveraktivkohle	Ja (PAK-Kreislauf + Filtration)	Nicht gesichert (Kohleauswahl aufwändig)	Ja (GAK evt. auch möglich)	Ja (bisher v.a. für Trinkwasser getestet)	? (theoretisch geeignet)
	Ozonung	? ²	? ²	Ja	? ²	? ²
Erfahrung in Großanlagen	Für TP Ziel	Ja	Nein ⁴	Nein ⁶	Ja	Nein
	Generell	> 100	> 50 (ohne Fällung)	> 100	> 50	1

¹ Ausbeute in Pilotversuche > 94 %

² Für die Ozonung wird die Notwendigkeit eines nachgeschalteten Festbettfilters mit biologischer Aktivität diskutiert, aber bisher nicht zwingend gefordert.

³ Nur das Volumen > 4,5 m³/s wird über eine UV-Desinfektion geleitet.

⁴ Für TP < 150/100 sind drei Anlagen in Bau in Europa und zwei in den USA.

⁵Projekt Raumfiltration (BWB): 60 µg/L TP Mittelwert für Münchehofe; Bisherige Daten aus Projekt IST4R für KA Ruhleben: 53 µg/L Mittelwert

⁶Bisher nur bei Anlagen mit Sedimentation und zweistufiger Fällung erzielt (s. OWA Tegel)

Danksagung

An dieser Stelle möchten wir all jenen direkt oder indirekt an diesem Forschungsprojekt Beteiligten danken, da ohne ihre Mithilfe die vorgestellten Arbeiten weder in ihrer Qualität noch in ihrem Umfang möglich gewesen wären.

Besondern hervorheben möchten wir:

Die Beteiligung der Berliner Wasserbetriebe, die uns sowohl finanziell als auch durch die Möglichkeit Pilotversuche durchzuführen, unterstützt haben. Herrn Kempf als Leiter des Klärwerks Ruhleben danken wir für das Vertrauen und die Möglichkeit über einen langen Zeitraum vor Ort tätig zu sein. Den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Labors für die Vermessung unzähliger Proben und den routinierten Umgang mit Planungsänderungen oder Nachfragen von unserer Seite. Besonderer Dank gilt auch Frau Bartholomäus und Frau Draht aus der Abteilung BWB-GI, ohne die die Ökobilanz und Kostenrechnung nicht in der vorliegenden Tiefe möglich gewesen wären und mit denen wir uns in einem regelmäßigen und intensiven Austausch befanden. Herrn Peter-Fröhlich danken wir für die Unterstützung insbesondere in der Vorbereitung des Versuchsstandorts und bei technischen Fragenstellungen im Laufe des Projektes. Zudem danken wir auch Frau Gnirss, die das Projekt sowohl lange vor dem eigentlichen Start als auch während seiner Durchführung stets unterstützt hat.

Die Beteiligung von Veolia, die uns sowohl finanziell als auch insbesondere personell bei den Pilotversuchen zur Mikrosiebung, unterstützt hat. Danken möchten wir Rune Strube für seine Freude an technischen Diskussionen, seiner Kultur des positiven Feedbacks und die Bereitstellung der Testanlage für die Kurztests im Jahr 2009, die die Tür geöffnet haben für weitere Versuche. Cecile Bourdon danken wir für Möglichkeit sich an der Veolia internen Arbeitsgruppe zur Mikrosiebung teilzunehmen und somit unsere Optimierung voranzutreiben. Vielen Dank auch an Janne Väänänen der viele Tage an der Mikrosiebanlage verbracht hat und ohne den wir manche Umbaumaßnahmen nicht ohne weiteres hätten bewältigen können. Frau Tazi-Pain danken wir für die konstruktiven Anmerkungen zur Auswertungen der Membranversuche und Herrn Köhler für sein persönlichen Engagement, sowohl in wissenschaftlichen als auch technischen Diskussionen.

Herrn Reffeld-Klein von der Berliner Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt möchten wir danken für die fachliche Begutachtung und Unterstützung des Projektes, sowie auch für sein Interesse am Projektverlauf und dessen Ergebnissen.

Zu guter Letzt möchten wir uns (und auch besonders ich persönlich als Projektleiter) bei Frau Dornbusch und Frau Eisenhuth von B.&S.U. bedanken für die kompetente und angenehme Zusammenarbeit in allen administrativen und finanziellen Fragen zu den Fördermitteln aus dem Umweltentlastungsprogramm.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	iii
Danksagung.....	vi
Kapitel 1 Einleitung.....	1
1.1 Hintergrund des Projektes.....	1
1.2 Arbeitsbereiche innerhalb des Projektes OXERAM.....	2
1.2.1 Ozonung und Membranfiltration.....	2
1.2.2 Online Messtechnik - Partikelgrößenbestimmung.....	2
1.2.3 Laboruntersuchungen TU Berlin.....	2
1.2.4 Mikrosiebung und zweistufige Flockung.....	3
1.2.5 Ökobilanzen und Kostenrechnung.....	3
1.3 Kläranlage Ruhleben.....	3
1.4 Standardanalytik.....	4
Kapitel 2 Ozonung und Membranfiltration.....	5
2.1 Membranfiltration als 4. Reinigungsstufe.....	5
2.2 Vorbehandlung.....	5
2.2.1 Flockung.....	5
2.2.2 Ozonung.....	6
2.3 Material & Methoden.....	6
2.3.1 Pilotanlagen.....	6
2.3.2 Membranreinigung.....	13
2.3.3 Analytik.....	15
2.3.4 Bewertung der Betriebsergebnisse.....	15
2.3.5 Versuchsplanung.....	16
2.4 Ergebnisse.....	17
2.4.1 Wasserqualität.....	17
2.4.2 Betriebsergebnisse Organische Membran.....	22
2.4.3 Betriebsergebnisse keramische Membran.....	26
2.5 Zusammenfassung.....	30
2.5.1 Organische Membran.....	30
2.5.2 Keramische Membran.....	30
Kapitel 3 Online Überwachung von Flockung und Foulingindikatoren.....	31
3.1 Partikel und Fouling – Untersuchungen zur Membranfiltration.....	31
3.1.1 Einfluss von Ozonung und Koagulation auf Partikel und Kolloide.....	31
3.1.2 Material und Methoden.....	32
3.1.3 Ergebnisse zur Kolloidanalyse.....	32

3.2	Zusammenfassung Kolloidanalytik.....	37
3.3	Optimierung der Flockung vor der Mikrosiebung mit Hilfe der Partikelmessung	38
3.3.1	Messtechnik: WaterViewer.....	38
3.3.2	Optimierung der Rührwerksleistung	38
3.3.3	Zusammenfassung Partikelzählung	39
Kapitel 4	Untersuchungen zum Membranfouling	40
4.1	Einleitung	40
4.2	Material und Methoden	40
4.2.1	Testwässer und Vorbehandlung.....	40
4.2.2	Amicon® Laborfiltrationsanlage	40
4.2.3	Analytik	41
4.3	Ergebnisse.....	42
4.3.1	Fouling von Niederdruckmembranen	42
4.3.2	Einfluss von Ozonung/Flockung auf die Biopolymere.....	43
4.3.3	Filtrationsverhalten.....	45
4.3.4	Oxidationsnebenprodukte	48
Kapitel 5	Untersuchung der Einsetzbarkeit der Mikrosiebung für die weitergehende Phosphorentfernung	50
5.1	Material und Methoden	50
5.1.1	Betriebsweise von Mikrosieben.....	50
5.2	Mikrosieb Pilotanlage.....	51
5.2.1	Ausgangsdesign	51
5.2.2	Flockungskemikalien.....	53
5.2.3	Steuerung der Versuchsanlage.....	53
5.3	Umbau der Versuchsanlage.....	54
5.3.1	Flockungsstrecke	54
5.3.2	UV-Desinfektion.....	54
5.4	Versuchsplanung	54
5.5	Ergebnisse und Diskussion.....	55
5.5.1	Erste Ergebnisse und Herausforderungen	55
5.5.2	Auswahl und Dosierung des Flockungsmittels	56
5.5.3	Art und Dosierung des Flockungshilfsmittels.....	57
5.5.4	Ergebnisse zur UV-Desinfektion	60
5.6	Betriebserfahrungen	62
5.6.1	Entwicklung der Filtrationskapazität	62
5.6.2	Beeinträchtigung der Spülung.....	62

5.6.3	Spülwasseranfall und -zusammensetzung	63
5.6.4	Betrieb der UV-Desinfektion	63
5.7	Ökotoxikologische Untersuchungen	64
5.8	Zusammenfassung Mikrosiebung	64
Kapitel 6 Ökobilanzen und Kostenrechnung		67
6.1	Methodik der Ökobilanz	67
6.2	Prozessdaten der Verfahren	69
6.3	Bewertung über Umweltindikatoren	70
6.4	Methodik der Kostenrechnung	74
6.5	Jahreskosten der Verfahren	75
6.6	Zusammenfassung	76
Publikationverzeichnis OXERAM		77
Literaturverzeichnis		80

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau Pilotanlagen OXERAM	7
Abbildung 2: Versuchsüberblick	8
Abbildung 3: Grundfließbild - Ozonanlage.....	9
Abbildung 4: Grundfließbild – organische Membran.....	10
Abbildung 5: Monolithische keramische Membran der Fa. Metawater (Metawater, 2011)	12
Abbildung 6: Grundfließbild - keramische Membran.....	13
Abbildung 7: Erläuterung Widerstand und Fouling Raten	16
Abbildung 8: Gesamtphosphor und ortho-Phosphat im Zulauf der Membrananlagen....	18
Abbildung 9: Gesamtphosphor im Filtrat der Membrananlagen.....	19
Abbildung 10: DOC-Fraktionierung – Zulauf der Membrananlagen	20
Abbildung 11: Biopolymere – Zulauf der Membrananlagen	20
Abbildung 12: Einfluss der Vorbehandlung auf die Biopolymerfraktion.....	21
Abbildung 13: Gesamtfoulingwiderstand – Fe als Flockungsmittel	23
Abbildung 14: Gesamtfoulingwiderstand – Al als Flockungsmittel	23
Abbildung 15: Foulingwiderstand nach Rückspülung – mit und ohne Ozon.....	24
Abbildung 16: Gesamtfoulingwiderstand – Modulvergleich	25
Abbildung 17: Gesamtfoulingrate keramische Membran – mit und ohne Ozon	27
Abbildung 18: Bestimmung des "Critical Flux"	28
Abbildung 19: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung – Membranfiltration mit und ohne Ozon ..	29
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Messzelle	32
Abbildung 21: Einfluss der Vorozonung und nachfolgenden Flockung auf die Partikelanzahl unter 1 µm a) Größenverteilung, b) Partikelentfernung < 200 nm bei verschiedenen Ozon- und Flockungsmitteldosen (Schulz 2012)	33
Abbildung 22: Einfluss der Ozonung mit anschließender Flockung: a) Gesamtfoulingwiderstand bezogen auf die unbehandelte Probe, b) Konzentration der kolloidalen Fraktionen und der zugehörige Gesamtfoulingwiderstand (Schulz 2012)	35
Abbildung 23: Einfluss der Ozonung mit anschließender Flockung auf den irreversibler Foulingwiderstand (a) sowie Einfluss der Konzentration der kolloidalen Fraktionen auf den irreversible Foulingwiderstand (b) (Schulz 2012).....	36
Abbildung 24: Variation der Rührergeschwindigkeit im Flockungsreaktor (Gesamtpartikelgehalt 1- 200 µm)	39
Abbildung 25: Schematischer Aufbau der Amicon® Laborfiltrationsanlage	41
Abbildung 26: Exemplarisches LC-OCD Chromatogramm vom Kläranlagenablauf und dem Ultrafiltrationspermeat sowie Korrelation zwischen Gesamtfoulingwiderstand und Biopolymerkonzentration.....	43
Abbildung 27: Entfernung und Transformation der Biopolymere durch verschiedene Vorbehandlungen.....	44
Abbildung 28: Boxplots vom Gesamt- und Irreversiblen Foulingwiderstand für die unterschiedlichen Vorbehandlungen	45

Abbildung 29: Foulingwiderstand für unterschiedliche Membranen mit Flockung und Ozonung + Flockung als Vorbehandlung.....	46
Abbildung 30: Foulingwiderstand verschiedener Berliner Kläranlagenabläufe bei unterschiedlicher Vorbehandlung	47
Abbildung 31: Bromatbildung bei verschiedenen Ozonzehrungen für die Laborexperimente und das Pilotanlagenmonitoring.....	49
Abbildung 32: Aufbau eines Scheibenfilters (HYDROTECH 2010a).....	51
Abbildung 33: Fließbild der Versuchsanlage zur Mikrosiebung.....	52
Abbildung 34: Versuchsanlage auf dem KA Ruhleben WWTP (a) und Mikrosieb Scheiben (b).....	52
Abbildung 35: UV-Anlage (a) und Hüllrohre (b)	54
Abbildung 36: Erste Ergebnisse aus dem Pilotbetrieb (Oktober/ November 2010)	55
Abbildung 37: Variation von Flockungsmitteltyp und Dosis im April 2011- Ergebnisse für TP, SS, Transmission und Gesamt-Fe/Al im Filtrat; je n=3.....	56
Abbildung 38: Variation des Flockungshilfsmittel – C1 vs. C2. A: 0,072 mmol/L Fe, 2,0 mg/L Polymer C1 oder C2, 20 m ³ /h. B: 0,072 mmol/L Al, 1,5 mg/L Polymer C1 oder C2, 20 m ³ /h	58
Abbildung 39: Variation des Flockungshilfsmittel in der Pilotanlage – C1 vs. C2. A: 0,072 mmol/L Fe, 2,0 mg/L Polymer C1 oder C2, 20 m ³ /h. B: 0,072 mmol/L Al, 1,5 mg/L Polymer C1 oder C2, 20 m ³ /h.....	58
Abbildung 40: Variation der Polymerkonzentration während der Sommerperiode. 0,090 mmol/L (2,4 mg/L) Al, 1,0, 1,5, 1,75 und 2,0 mg/L Polymer C1, 20 m ³ /h, verringerte Verweilzeit im Koagulationstank.....	59
Abbildung 41: Saisonaler Verlauf der Transmission (a) und Ablauf Transmission vs. Zulauf Transmission (b), durchschnittliche Dosierung: 0,07 bis 0,09 mmol Me/L).....	60
Abbildung 42: Konzentration der Bioindikatoren <i>E. coli</i> , <i>Enterococci</i> und <i>Coliphages</i> im Zulauf und Ablauf des Mikrosiebes und nach der UV Desinfektion. Die Bestimmungsgrenze für <i>E. coli</i> und <i>Enterococci</i> lag bei 15 bzw. 38 MPN/100 mL (in Abhängigkeit der Verdünnung)	62
Abbildung 43: Entwicklung der gemessenen UV-Intensität an der Reaktorwand.....	63
Abbildung 44: Vergleich der Filtratqualität nach verschiedenen Optimierungsschritte – Wechsel des Flockungsmittels (FeCl ₃ vs. PACl), frachtproportionale Dosierung (PACl: dynamisch) und nach Umbau der Flockungstanks (PACl: Umbau).....	65
Abbildung 45: Systemgrenzen der Ökobilanz	68
Abbildung 46: Szenarien für die 4. Reinigungsstufe für Ökobilanz und Kostenrechnung.....	69
Abbildung 47: Reduktion des Eutrophierungspotential (P) durch die 4. Reinigungsstufe.....	71
Abbildung 48: CO ₂ -Fußabdruck ("carbon footprint") durch die 4. Reinigungsstufe.....	72
Abbildung 49: Emission von humantoxischen Schadstoffen durch die 4. Reinigungsstufe	73
Abbildung 50: Beitrag der 4. Reinigungsstufe zu den gesamten Umweltwirkungen eines Einwohners (Durchschnitt der EU 27 im Jahr 2000)	74
Abbildung 51: Jahreskosten der 4. Reinigungsstufe im Klärwerk Ruhleben	75
Abbildung 52: Ökologische und ökonomische Effizienz der verschiedenen Verfahren zur 4. Reinigungsstufe.....	76

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ablaufkonzentrationen KA Ruhleben (Stichproben 29.09.10 bis 15.09.12)	3
Tabelle 2: Messmethoden Standardparameter.....	4
Tabelle 3: Übersicht organische Membranen	11
Tabelle 4: Evaluierung der Reinigungsmethoden	15
Tabelle 5: Faktoren der Betriebsführung	17
Tabelle 6: Überblick Wasserqualität	17
Tabelle 7: Optimierte Betriebsstrategie organische Membranen – Ausbeute ~95%	22
Tabelle 8: Mittlere Druckdifferenz organische Membran – mit und ohne Ozon	24
Tabelle 9: Vergleich Module – Gesamtfouling Raten und CIP Regeneration	25
Tabelle 10: "Critical Flux" - mit und ohne Ozon	27
Tabelle 11: Produktdaten der in der Pilotanlage eingesetzten Flockungshilfsmittel (FHM)	53
Tabelle 12: Überblick über die verschiedenen Betriebsvarianten	53
Tabelle 13: Übersicht Pilotbetrieb Mikrosiebung und Fokus der jeweiligen Versuchsphase	55
Tabelle 14: Prozessdaten der Verfahren zur 4. Reinigungsstufe im Klärwerk Ruhleben	70

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Hintergrund des Projektes

Ein Überangebot von Nährstoffen in Flüssen und See führt zu einem verstärkten Algenwachstum bis und hin zu Algenblüten und infolge dessen zu einem Sauerstoffmangel in den tiefer liegenden Gewässerschichten. Zudem werden Arten verdrängt, deren natürlicher Lebensraum oligo- bis mesotrophe Gewässer sind. Der kommunalen Abwasserreinigung kommt daher die Aufgabe zu, den Eintrag von Stickstoff und Phosphor zu minimieren. Für die Berliner Gewässer wird Phosphor als vorrangig limitierender Faktor angenommen (SenStadt/MUGV 2011), so dass Maßnahmen zur Verbesserung der Gewässergüte eine vermehrte Phosphorentfernung beinhalten sollten (Jiang and Graham 1998; SENSTADT 2001; Li and Brett 2012). Das Projekt OXERAM zielt daher primär auf eine weitestgehende Phosphorentfernung für kommunale Kläranlagen ab.

Um die Gewässergüte der Unterhavel gemäß der europäischen Wasserrahmenrichtlinie in einen „guten Zustand“ zu überführen, wurden folgende Zielwerte im Gewässer definiert (SenStadt/MUGV 2011):

- < 32 µg/L Chlorophyll-a
- > 1,5 m Sichttiefe
- < 60 µg/L TP

Zurzeit wird die Gewässergüte der Unterhavel aufgrund einer zu hohen Belastung mit Nährstoffen mit „mäßig“ bis „unbefriedigend“ klassifiziert. Die mittlere P-Konzentration in der Unterhavel liegt derzeit in der Vegetationsperiode bei etwa 200 µg/L (SenStadt/MUGV 2011).

Ziel des OXERAM Projektes ist daher ein Vergleich möglicher Technologien, die für eine 4. Reinigungsstufe mit dem Ziel der Phosphorentfernung auf kommunalen Kläranlagen in Frage kommen. Um eine funktionelle Vergleichbarkeit zwischen der Membranfiltration (P-Entfernung + Desinfektion) und den anderen Verfahren herzustellen, wurde für letztere stets eine nachgeschaltete UV-Desinfektion vorgesehen. Für den Standort Ruhleben könnte somit zukünftig eine ganzjährige Einleitung des geklärten Abwassers in die Spree ermöglicht werden.

Folgende Verfahren werden zum Vergleich herangezogen:

- Membranfiltration
- Membranfiltration mit vorgeschalteter Ozonung
- Zweischichtfilter + UV Desinfektion
- Mikrosiebung + UV Desinfektion
- Kompaktsedimentation + UV Desinfektion (keine Pilotversuche, nur Modellierung)

Um belastbare Daten für eine großtechnische Auslegung zu erheben, wurden verschiedene Pilotanlagen am Standort Kläranlage (KA) Ruhleben über einen Zeitraum von 15 – 24 Monaten betrieben.

1.2 Arbeitsbereiche innerhalb des Projektes OXERAM

Die Pilotversuche am Standort KA Ruhleben wurden durch umfangreiche wissenschaftliche Arbeiten begleitet. Die einzelnen Forschungsschwerpunkte werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

1.2.1 Ozonung und Membranfiltration

Membranfiltration ermöglicht höchste Ablaufqualitäten durch eine klar definierte Trenngrenze im Bereich der nominellen Porengröße der Membran. Die für Niederdruckmembranen (Ultra- bzw. Mikrofiltration) notwendige Druckdifferenz an der Membran wird durch Pumpen bereitgestellt. Diese Druckdifferenz wird zusätzlich durch das „Fouling“ der Membranen erhöht. Von besonderer Bedeutung ist hierbei das sogenannte hydraulisch irreversible Fouling, welches sich durch eine Spülung nicht beseitigen lässt und somit regelmäßige chemische Reinigungen der Membranen notwendig macht. Am Standort Ruhleben wurden daher Pilotversuche durchgeführt, um folgende Fragestellungen zu beantworten:

- Welche Filtratqualität lässt sich mit heutiger Membrantechnik erreichen?
- Wo liegt der „sustainable filtrate flux“ der getesteten Membranen?
- Welche Leistungssteigerung ist durch Vorozonung zu erwarten?
- Lässt sich eine Vorozonung mit organischen Membranen sicher kombinieren?
- Welche Ausbeute lässt sich in einer Filtrationsstufe erreichen?
- Wie hoch ist der Flockungsmittel- und Chemikalienbedarf?

1.2.2 Online Messtechnik - Partikelgrößenbestimmung

Da die Vorbehandlung für die untersuchten Filtrationsverfahren, Mikrosiebung und Membranfiltration entscheidend für einen erfolgreichen Betrieb verantwortlich sind, wurde die Erprobung neuartiger Messmethoden der Partikelanalyse in das Versuchsprogramm aufgenommen. Im Rahmen des Projektes wurde eine Kolloidanalyse (10 - 1000 nm) getestet und für eine kontinuierliche Messung ausgerüstet, um den Effekt einer Kombination von Ozonung und Flockung besser untersuchen zu können und die optimale Dosis zu bestimmen. Eine weitere Online-Messmethode für die Bestimmung von Partikeln im Bereich 1 - 200 µm wurde für die Optimierung der zweistufigen Flockung an der Mikrosiebanlage eingesetzt.

1.2.3 Laboruntersuchungen TU Berlin

Um das Verständnis der Prozesskombination von Ozonung und Flockung sowie deren Auswirkung auf die Membranfiltration zu erhöhen, wurden an der TU Berlin weitere Untersuchungen zur Oxidation von gelösten organischen Verbindungen durchgeführt. Die wesentlichen Fragen waren hierbei:

- Wie wirkt sich die Kombination aus Ozonung und Flockung auf Stoffe aus, die Membranfouling verursachen?
- Welchen Einfluss hat eine Vorbehandlung auf die Membranfiltration?
- Bilden sich unerwünschte Oxidationsnebenprodukte?

1.2.4 Mikrosiebung und zweistufige Flockung

Die Mikrosiebung für die weitergehende Abwasserreinigung ist bisher im Vergleich zu Raumfiltern wenig verbreitet. Modellrechnungen und ein Kurztest während der Projektentwicklung wiesen jedoch auf ein hohes Potential des Verfahrens hin, da bestehende Mikrosiebanlagen geringeren Energiebedarf und Flächenverbräuche aufweisen als konventionelle Raumfilter. Da allerdings 2009 nur Anlagen ohne vorherige Fällung und Flockung existierten, waren Pilotversuche notwendig, um:

- die erzielbare Filtratqualität zu ermitteln,
- die Stabilität der Aufbereitung unter verschiedenen Lastfällen nachzuweisen,
- Erfahrungen mit dem Verfahren vor-Ort zu sammeln und
- eine solide Datenbasis für die Ökobilanz und Kostenrechnung zur Verfügung zu stellen.

1.2.5 Ökobilanzen und Kostenrechnung

Ausgehend von den in den Pilotversuchen ermittelten Kennwerten wurden die Verfahren mithilfe von Ökobilanzen verglichen. Unter Verwendung von Erfahrungswerten der verschiedenen Projektpartner wurden des Weiteren die Kosten der jeweiligen Verfahren bestimmt. So konnte eine umfassende Bewertung der eingesetzten Mittel und des zu erwartenden Aufbereitungsergebnisses durchgeführt werden.

1.3 Kläranlage Ruhleben

Die 1963 in Betrieb genommene Kläranlage (KA) Ruhleben ist nach mehreren Ausbaustufen für eine Trockenwetterspitze von 247.500 m³/d und eine Regenwetterspitze von 600.000 m³/d ausgelegt. Das entspricht einem Einwohnergleichwert von 1,6 Millionen. Kommunale, gewerbliche und industrielle Abwässer werden in der KA Ruhleben durch mechanische und biologische Verfahren gereinigt. Die biologischen Verfahren kombinieren eine vorgeschaltete Denitrifikation mit einer biologischen Phosphorelimination. Eine Simultanfällung mit einer Grunddosierung sorgt für eine stabile Phosphorentfernung.

Abgesehen der Trübungswerte wurden alle in Tabelle 1 aufgeführten Parameter durch Stichproben am Zulauf der Pilotanlagen ermittelt. Für den Standort Ruhleben sind die niedrigen Gesamtphosphor- und ortho-Phosphatkonzentrationen, sowie die vergleichsweise hohe Konzentration an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) charakteristisch.

Tabelle 1: Ablaufkonzentrationen KA Ruhleben (Stichproben 29.09.10 bis 15.09.12)

Parameter			Mittelwert	min	max	n
Gesamtphosphor	TP	[µg/L]	323	110	1400	382
Ortho-Phosphat	PO ₄ -P	[µg/L]	67	15	978	338
Suspendierte Stoffe	SS	[mg/L]	5,6	1,4	22	359
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	[mg/L]	42	25	65	341
Gelöster organischer Kohlenstoff	DOC	[mg/L]	12,8	7,5	17,0	154
pH-Wert		[-]	7,2	6,9	7,6	157
Spektraler Absorptionskoeffizient (254 nm)	SAK	[1/m]	29,9	18,5	44,1	168

Parameter			Mittelwert	min	max	n
Transmission		[%]	47	29	63	232
Trübung (online)		[NTU]	3,5	1,4	15,0*	382
Eisen	Fe	[mg/L]	0,23	0,13	0,51	89
Aluminium	Al	[mg/L]	0,03	0,01	0,16	292

* Messbereich der online Sonde: max.15 NTU

1.4 Standardanalytik

Neben den für das jeweilige Arbeitspaket spezifischen Analysen wurde eine Reihe von Standardparametern über den gesamten Projektzeitraum kontinuierlich gemessen. In Tabelle 2 sind die entsprechend Messmethoden zusammengefasst. Die Analysetechniken der weiteren Parameter sind jeweils zu Beginn des entsprechenden Kapitels beschrieben.

Die Proben zur Bestimmung der Wasserparameter wurden sowohl als Stichproben, als auch als 24 h Mischproben genommen.

Tabelle 2: Messmethoden Standardparameter

Parameter	Methode	Messgeräte
Temperatur	DIN 38404 – C04	pH537 Microprocessor (WTW GmbH, Germany) Multi 3420 G (WTW GmbH, Germany)
pH	DIN 38404 – C05	pH537 Microprocessor (WTW GmbH, Germany)
Trübung	DIN EN 27027 – C2	Hach 2100N IS (Hach Lange GmbH, Germany) AL250-IR portable turbidity photometer (AQUALYTIC®, Germany) ULTRATURB plus sc online (Hach Lange GmbH, Germany)
Gesamter und gelöster organischer Kohlenstoff TOC/DOC	DIN EN 1484 – H03	Vario TOC CUBE (Elementar Analysensysteme GmbH, Germany)
LC-OCD	-	LC-OCD analytic system (DOC-Labor, Dr. Huber, Germany)
SAK_{254/436}	DIN 38404 – C03	UV-vis spectr. Lambda 12 (Perkin-Elmer, USA)
Suspendierte Stoffe SS	DIN EN 872 (H02)	-
CSB	DIN EN ISO 11885(E22)	HachLange LCK 414 (Hach Lange GmbH, Germany)
Aluminium und Eisen (Al)/(Fe)	DIN EN ISO 11885 (E22)	-
Ortho-Phosphat	DIN EN 1189	HachLange LCK/ LCS 349 (Hach Lange GmbH, Germany)
Gesamtphosphor	DIN EN ISO 11885 (E22)	-

Kapitel 2

Ozonung und Membranfiltration

2.1 Membranfiltration als 4. Reinigungsstufe

Die Membranfiltration ermöglicht höchste Ablaufqualitäten durch eine klar definierte Trenngrenze im Bereich der nominellen Porengröße der Membran. Durch eine Kuchenbildung der vorhandenen Feststoffe auf der Membran kann die reale Abscheideleistung noch höher sein. Die notwendige Druckdifferenz an der Membran, um die Poren zu durchfließen, wird durch Pumpen bereitgestellt. Aus diesem Grund ist der Energieaufwand bei Membranverfahren vergleichsweise hoch. Das sogenannte „Fouling“ verursacht einen zusätzlichen Energie- und Chemikalienbedarf. Aus diesen Gründen ist die hydraulische Flächenbelastung der Membranen limitiert. Die Wasserzusammensetzung nach der Nachklärung ist hierbei der entscheidende Faktor bei Membranverfahren als 4. Reinigungsstufe. Kolloide im Bereich der Membranporen, hauptsächlich Biopolymere, führen zu einer Verringerung der Durchlässigkeit, sowohl durch Ablagerung in der Pore selber als auch auf der Membran.

Das Fouling lässt sich nicht umgehen, aber durch eine geeignete Vorbehandlung (siehe Abschnitt 2.2) und eine angepasste Reinigungsstrategie (siehe 2.3.2) kann es kontrolliert und ein planmäßiger Betrieb der Filtrationsstufe gewährleistet werden. Durch die Bestimmung der Flächenbelastung wird der Gesamtbedarf an Membranfläche für eine Kläranlage, und damit die Anschaffungs- und Wiederbeschaffungskosten der Membranen bestimmt. Aus diesem Grund ist ein Nachweis der vorgeschlagenen Betriebsführung für eine erfolgreiche Kostenplanung unabdingbar. Innerhalb des Projektes OXERAM wird deshalb sowohl eine Ökobilanz (LCA) als auch eine umfassende Kostenanalyse (LCC) durchgeführt (siehe Kapitel 6).

Das bei den Membranverfahren der 4. Reinigungsstufe anfallende Rückspülwasser wird in den vorliegenden Betrachtungen der Kläranlage wieder zugeführt. Um eine hydraulische Überbelastung der Belebungs- und Nachklärbecken zu vermeiden, darf die Rückbelastung nicht über 5 % betragen (Vorgabe BWB). Vorangegangene Untersuchungen konnten dieses Ziel nicht mit einer einzigen Filtrationsstufe erreichen. Durch den Einsatz aktueller Membranmodule und einer optimierten Betriebsstrategie ist eine gesteigerte Ausbeute zu erwarten und ein Ziel des Projektes OXERAM war es, eine Ausbeute von 95 % zu erreichen und in einem Langzeitversuch zu belegen.

2.2 Vorbehandlung

2.2.1 Flockung

Die erreichbare stabile Flächenbelastung ist einer der Hauptparameter, die über den wirtschaftlichen Betrieb einer Membranfiltration entscheiden. Durch die Flockung mit Metallsalzen (Eisenchlorid oder Polyaluminiumchlorid) kann neben der erwünschten Fällung von ortho-Phosphat auch das Foulingpotenzial des Wassers verringert werden. Bei der Flockung werden die Biopolymere in Größenklassen überführt, die gut von der Membran oder der sich gebildeten Kuchenschicht abfiltriert werden können. Die Rückspülungen bei Membranverfahren sorgen dafür, dass diese Feststoffe regelmäßig entfernt werden.

2.2.2 Ozonung

Erhebliche Leistungssteigerungen wurden von verschiedenen Autoren bei der Kombination von Ozonung und keramischen Membranen publiziert. Hierbei ist vor allem bei der Filtration von Oberflächenwasser zur Trinkwasseraufbereitung eine enorme Steigerung der Flächenbelastung (Panglisch et al. 2010) durch die Ozonung zu verzeichnen. Aber auch der Einsatz nach einer biologischen und mechanischen Abwasseraufbereitung zeigte das Potenzial der Vorozonung (Genz et al. 2011). Bei welchen Ozondosen dieser positive Effekt bei der Behandlung von Kläranlagenabläufen auftritt, ist ebenso Untersuchungsgegenstand wie die grundlegenden Mechanismen, die bei Ozonung im Hinblick auf die anschließende Filtration ablaufen (siehe Kapitel 4). Die in dem Projekt getesteten Membrantypen gestatten unterschiedliche Verfahrensweisen im Hinblick auf die Ozonung, z. B. Dosis und Aufenthaltszeit bis zur Membran. Die keramische Membran aus Al_2O_3 ist ozonbeständig und die Einstellungen können so gewählt werden, dass gelöstes Ozon auf die Membran trifft. Ob dieses gelöste Ozon für eine permanente Reinigung der Membran sorgt und für die Kombination Ozonung und keramische Membranfiltration eine Voraussetzung darstellt, wurde innerhalb des knapp 18 monatigen Versuchszeitraumes untersucht.

Im Gegensatz dazu ist die organische Membran aus Polyethylen Sulfonat (PES) gefertigt und nicht ozonbeständig. Bei der Kombination von Ozon und PES-Membran ist daher darauf zu achten, dass kein gelöstes Ozon auf die Membran trifft. Prozesstechnisch wird dies durch die Möglichkeit gewährleistet, die Aufenthaltszeit nach dem Stofftransport in der Blasensäule zu verlängern (siehe Abbildung 1). Während der Pilotversuche wurde außerdem Natriumbisulfit in den zweiten Verteilungstank dosiert, so dass evtl. vorhandenes gelöstes Ozon abreagierte.

2.3 Material & Methoden

2.3.1 Pilotanlagen

Für die Untersuchungen am Standort Ruhleben wurden Pilotanlagen angemietet, die weitestgehend autark betrieben werden konnten. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau der Pilotanlagen am Standort Ruhleben. Jede Anlage konnte eigenständig betrieben werden, so dass der begrenzte Versuchszeitraum optimal genutzt wurde. Der modulare Aufbau ermöglichte es, frei zu wählen, ob beide Membrananlagen mit ozoniertem Wasser beschickt werden oder nur eine bzw. keine. Für die Inbetriebnahme und für Untersuchungen der Reaktionsmechanismen konnte die Ozonanlage im Inselbetrieb betrieben werden. Ein übergeordnetes Prozessleitsystem diente zur Steuerung der Ozonanlage und der Speicherung aller Betriebsparameter der Membrananlagen. Durch diese zentrale Speicherung der Daten wurde die Auswertung der Betriebsergebnisse aller Pilotanlagen vereinfacht.

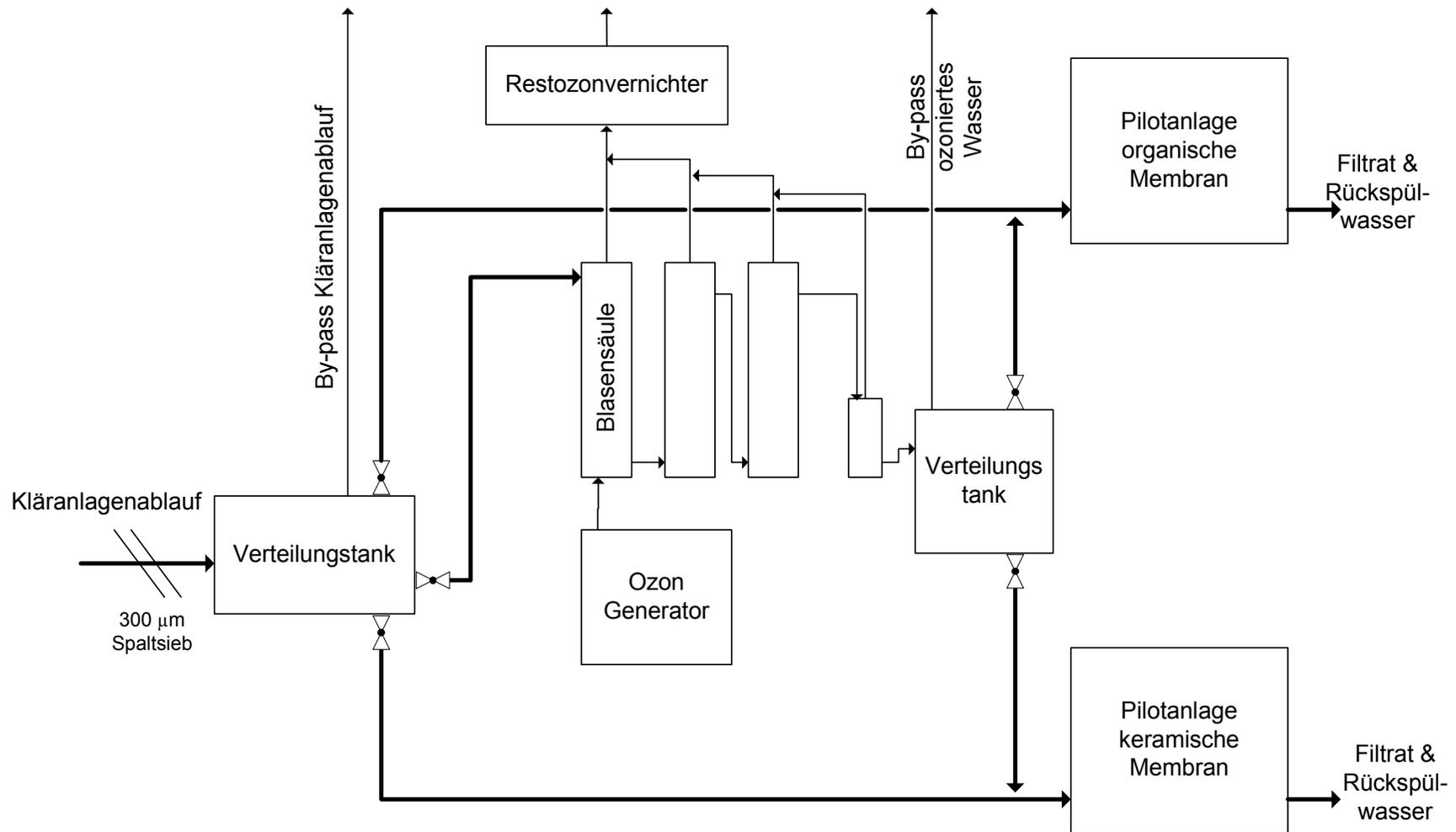


Abbildung 1: Aufbau Pilotanlagen OXERAM

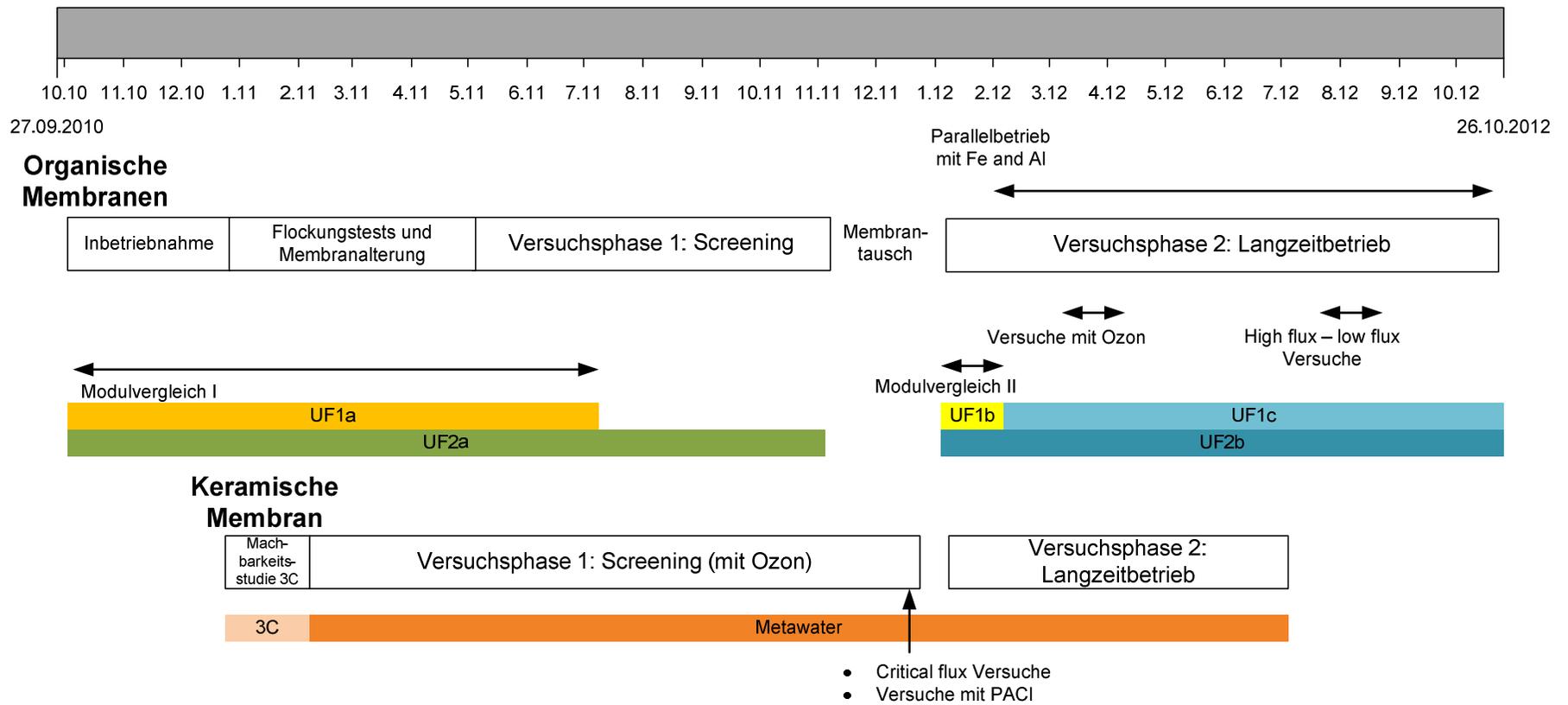


Abbildung 2: Versuchsüberblick

2.3.1.1 Pilotanlage - Ozonung

Die Ozonanlage war mit einem Generator der Baureihe GSO von Wedeco ausgestattet. Dieser erlaubte eine maximale Ozonerzeugung von 100 gO₃/h. Hierfür wurde die Umgebungsluft durch zwei Luftzerlegungseinheiten der Firma AirSep auf ~ 90 % Sauerstoff angereichert und dem Ozongenerator zugeführt. Die Luftzerlegung wurde durch Druckwechseladsorption gewährleistet. Der Gasvolumenstrom wurde in der Regel konstant auf 1 Nm³/h gehalten. Der Ozoneintrag geschah in einer Gegenstromblasensäule mit einem Durchmesser von 400 mm bei einer Höhe von ca. 5 m. Das Volumen betrug 650 L was zu einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von 0.001 m/s führte. Der Wasservolumenstrom konnte zwischen 3 – 10 m³/h fest eingestellt werden, in der Regel wurde die Anlage bei 5 m³/h betrieben. Die hydraulische Verweilzeit lag je Säule zwischen 5 und 8 Minuten, je nach Volumenstrom. Die Ozonanlage und die Membrananlagen waren hydraulisch entkoppelt, d.h. dass bei einer Rückspülung oder einer anderen Betriebsunterbrechung der Membrananlagen die Ozonanlage weiter konstant gefahren wurde.

Die Blasensäule diente neben dem Stofftransport außerdem als Reaktionsvolumen. Bei Versuchen mit der keramischen Membran, wenn der Einfluss von gelöstem Ozon auf die Filtrationsleistung untersucht wurde, wurde nur diese erste Säule eingesetzt. Im Gegensatz dazu wurden die beiden weiteren Reaktionssäulen zusätzlich genutzt, wenn die organischen Membranen mit ozoniertem Wasser beaufschlagt wurden. Dadurch sollte sichergestellt, dass kein gelöstes Ozon das Membranmaterial schädigen konnte.

Die Anlage war mit Sensoren für die Bestimmung der Ozonkonzentration in Zu- als auch im Abgas ausgestattet. Diese Messwerte wurden permanent gemessen und für die Regelung verwendet. Im Ablauf der Ozonanlage war außerdem eine Messung für gelöstes Ozon installiert.

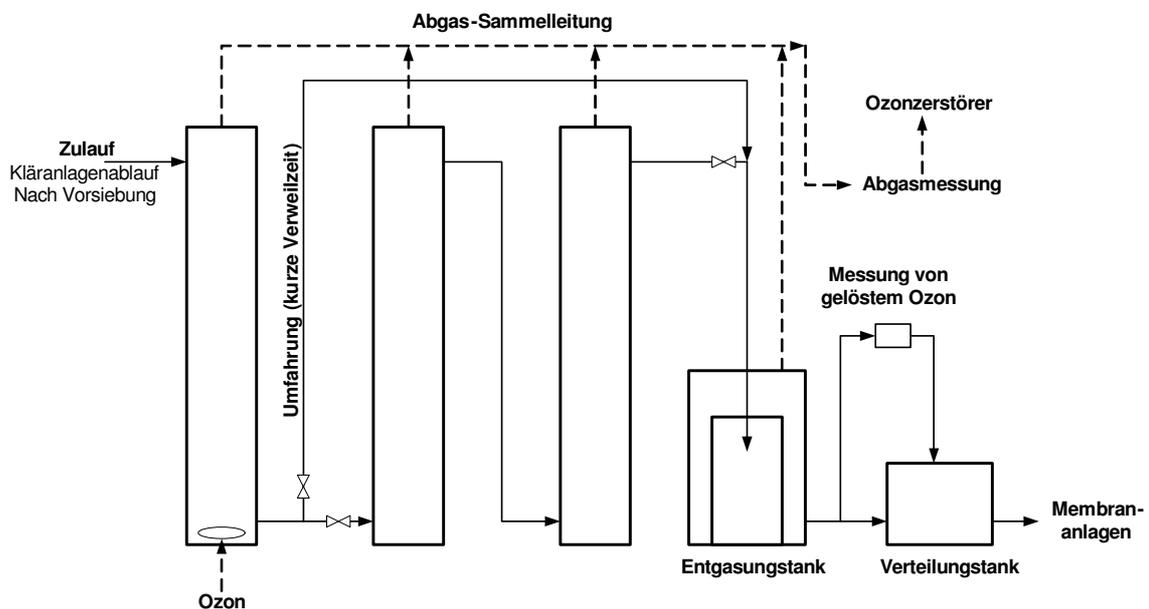


Abbildung 3: Grundfließbild - Ozonanlage

Die Ozondosis d ist definiert, als die Menge Ozon, die in das Wasser übergegangen ist bezogen auf den Wasservolumenstrom:

$$d = (c_{O_3, zu} - c_{O_3, ab}) * \frac{\dot{V}_{Gas}}{\dot{V}_{H_2O}}$$

Mit:

$c_{O_3, zu}$ = Ozonkonzentration in Zugas in mg/L

$c_{O_3, ab}$ = Ozonkonzentration im Abgas in mg/L

\dot{V}_{Gas} = Gasvolumenstrom in Nm³/h

\dot{V}_{H_2O} = Wasservolumenstrom in m³/h

Für eine Vergleichbarkeit mit anderen Studien wurde die Ozondosis auf den DOC bezogen. Dies ist als spezifische Dosis z_{DOC} definiert.

2.3.1.2 Pilotanlage - Organische Membran

Die Pilotanlagen der organischen Membran wurde von dem Anlagenbauer Krüger – Wabag, VWS Deutschland, geplant und installiert. Die Anlage ermöglichte es, zwei Membranmodule parallel zu betreiben. Dabei konnten die Betriebseinstellungen, z.B. Flächenbelastung oder Flockungsmitteldosierung, unabhängig voneinander eingestellt werden. Dies wurde zum einem für einen Modulvergleich genutzt, bei dem zwei Module mit unterschiedlicher Packungsdichte eingesetzt wurden. Zum anderen wurden zwei baugleiche Module mit unterschiedlichen Flockungsmitteln, FeCl₃ und PACl, gefahren (siehe Abbildung 2). Durch diesen parallelen Betrieb können die Ergebnisse direkt miteinander verglichen werden, da die Umgebungsbedingungen, z.B. die Wasserqualität, für beide Module exakt gleich sind. Abbildung 4 zeigt den Aufbau der Pilotanlage.

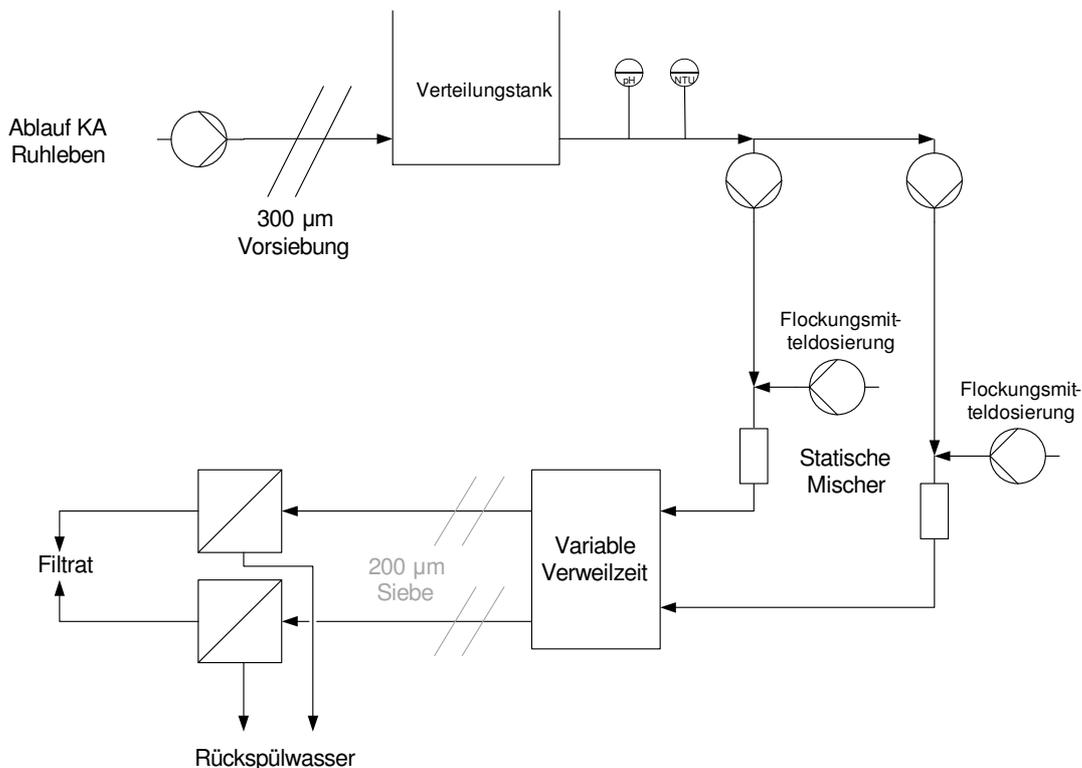


Abbildung 4: Grundfließbild – organische Membran

In Tabelle 3 sind die Spezifikationen der getesteten organischen Membranen zusammengefasst. Die höhere Packungsdichte des Dizzer® XL 0.9 MB 60 W bei nahezu identischem Modulpreis beinhaltet ein hohes Einsparpotenzial, wenn diese ursprünglich für die Aufbereitung von Oberflächenwasser konzipierten Module in der 4. Reinigungsstufe eingesetzt werden könnten.

Die Flockungsmittelmischung wurde im statischen Mischer in einem G-Wertbereich von 6.000 – 20.000 s⁻¹ gewährleistet. Durch die Möglichkeit Rohrleitungsvolumen vor der Membran mit verschiedenen Drucktöpfen anzupassen, konnte sichergestellt werden, dass bei den verschiedenen Durchflüssen mindestens eine Verweilzeit von 45 s eingehalten wurde. Fe-Konzentrationen von 2 – 12 mg Fe/L wurden getestet.

Die Regelungssoftware FIS# der Firma Hermos wurde für die Regelung und die Datenaufzeichnung verwendet. Die Betriebsparameter wurden in 3 s Intervallen aufgezeichnet und täglich ausgewertet. Die in Abschnitt 2.3.4 erklärten Indikatoren konnten so für jeden Versuchslauf bestimmt und Zusammenhänge erkannt werden.

Temperatur, Trübungs- und pH-Messung waren als online Messgeräte zur Bestimmung der Zulauf Qualität installiert. Das Filtrat beider Module wurde in einem 800 L fassenden Tank gespeichert, um für die Rückspülungen genügend Filtrat vorzuhalten.

Tabelle 3: Übersicht organische Membranen

	Einheit	Module	
Produktbezeichnung		Dizzer® XL1,5 MB 40W	Dizzer® XL0,9 MB 60W
Membranfläche	m ²	40	60
Kapillardurchmesser	mm	1,5	0,9
Nominelle Porengröße	µm	0,02 Ultrafiltration	
Kapillaren pro Faser		7 „Multibore“	
Material		Polyethersulfon (PES)	
Druck	bar	max. 5	
Temperatur	°C	0 – 40	
Reinigungschemikalien			
Chlor	ppm ppmh	max. 200 max. 200.000	
Wasserstoffperoxid H₂O₂	ppm	max. 500	
Alkalisch	pH	max. 13	
Säure	pH	min. 1	
Flächenbelastung			
Filtration	L/(m ² h)	60 – 180	
Rückspülung	L/(m ² h)	230 – 250	
Transmembrane Druckdifferenz (TMP)			
Filtration	bar	< 1,5	
Rückspülung	bar	< 3,0	

2.3.1.3 Pilotanlage - Keramische Membran

Die Pilotanlage der keramischen Membran wurde von der Firma Berkefeld, VWS Deutschland, gefertigt. Es bestand die Möglichkeit, verschiedene keramische Membranen zu testen, wobei fast ausschließlich das Modul der Firma Metawater zum Einsatz kam. Dieses ist mit 25 m² das größte monolithische Keramikmodul, das großtechnisch zum Einsatz kommt. Abbildung 5 zeigt die keramische Membran ohne Einhausung, die in der Regel aus Edelstahl gefertigt wird. Durch die Verwendung von EPDM als Dichtungsmaterial wird vom Hersteller die alkalische Reinigung auf den pH-Wert 10 beschränkt. In Abbildung 6 ist das Grundfließbild der Pilotanlage dargestellt.

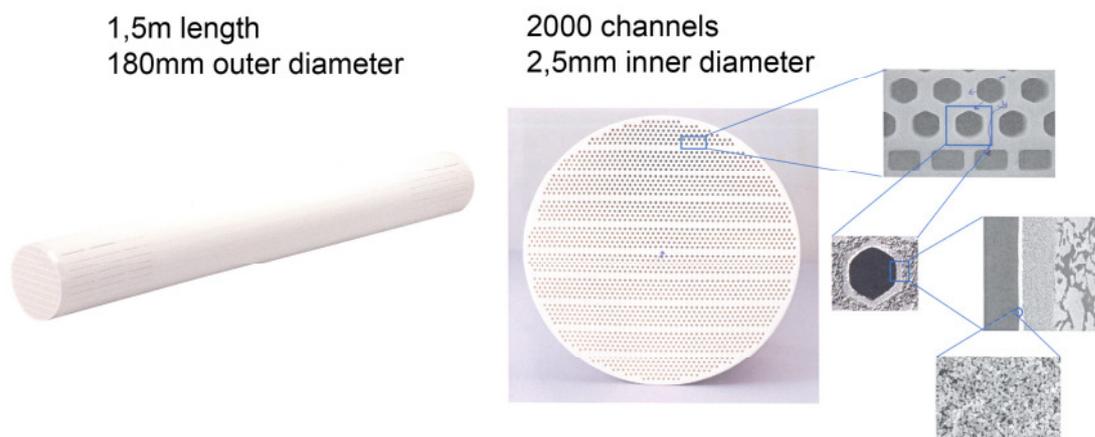


Abbildung 5: Monolithische keramische Membran der Fa. Metawater (Metawater, 2011)

In der Pilotanlage der keramischen Membran wurde das Flockungsmittel bei einem G-Wert von 5.000 – 15.000 s⁻¹ eingemischt. Die Aufenthaltszeit vor der Membran wurde mit verschiedenen Rohleitungsabschnitten auf mindesten 45 s gehalten. Fe-Konzentrationen von 2 – 12 mg Fe/L wurden getestet.

Zur Bereitstellung von Druckluft, z.B. für die Rückspülung oder dem Stellen von Ventilen, waren zwei Kompressoren der Firma Käser und zwei Drucklufttanks installiert. In der Pilotanlage waren Trübung- und pH-Messgeräte sowohl für den Zulauf als auch für das Filtrat installiert. Außerdem wurde die Filtrattemperatur über einen pt-100 Element ermittelt. Die Messwerte wurden in einem 3 s Takt aufgezeichnet.

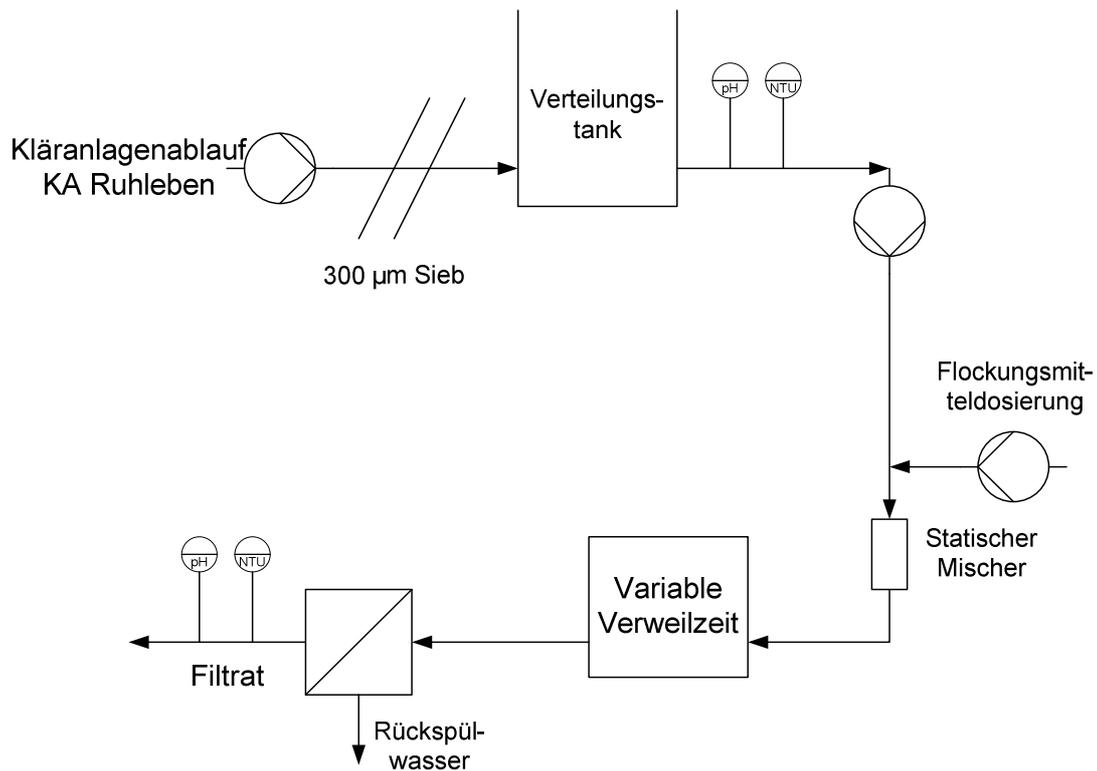


Abbildung 6: Grundfließbild - keramische Membran

2.3.2 Membranreinigung

Zur Reinigung der Membranen gibt es drei Möglichkeiten:

1. Hydraulische Rückspülung (engl. Backwash BW)

Organische Membran: Die Membran wird entgegen der Filtrationsrichtung im Betrieb mit eigenem Filtrat zurückgespült. Dabei wird eine höhere Flächenbelastung als im Betrieb verwendet. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde gemäß den Herstellerangaben eine Flächenbelastung von 230 – 250 L/(m²h) aufgebracht. Die Dauer der Rückspülung hat maßgeblichen Anteil an der erzielten Ausbeute und ist daher für die Untersuchungen der organischen Membran von besonderer Bedeutung.

Keramische Membran: Durch den Einsatz von Druckluft wird eine geringe Menge Filtrat (50 L) mit einem hohen Impuls (Anfangsdruck 5 bar) entgegen der Filtrationsrichtung gespült. Anschließend wird rohwasserseitig ein Luft-Wasser-Gemisch eingespült und dadurch ein weiterer Reinigungseffekt erreicht.

2. Chemische Rückspülung (engl. Chemical Enhanced Backwash CEB)

Bei der chemischen Rückspülung wird Filtrat mit einer Reinigungschemikalie eingespült und wirkt eine vordefinierte Zeit ein (z.B.: 15 – 60 Minuten). Anschließend wird die Reinigungslösung durch eine hydraulische Rückspülung ausgespült. Es können folgende Chemikalien eingesetzt werden:

- H₂SO₄; pH<2
- NaOH; pH>12
- NaOCl; 200 ppm Cl

3. Intensive chemische Reinigung (engl. Cleaning In Place CIP)

Bei einer intensiven chemischen Reinigung wird das Membranmodul außer Betrieb genommen und in aufeinander folgenden Schritten mit unterschiedlichen Chemikalien gereinigt. Während jeden einzelnen Schrittes wird die Reinigungslösung rohwasserseitig zirkuliert und auf 40 °C erwärmt. Ein Teilstrom fließt durch die Membran und reinigt die Poren und die Filtratseite des Moduls. Folgende Reinigungsschritte wurden verwendet:

- Saure Reinigung: Zitronensäure (4 g/L) mit HCl pH<2; Einwirkzeit: 2 - 3 h
- Alkalische Reinigung: NaOH pH>12 oder MemX® 1 – 2 %;
Einwirkzeit: 14-16 h
- Saure Reinigung: Schwefelsäure pH<2; Einwirkzeit: 2 - 3 h

Der Spezialreiniger MemX® besteht unter anderem aus NaOH und Tensiden und erreicht eine hohe Regeneration der Membran. Während der Untersuchungen von OXERAM wurde in der Regel MemX® verwendet, um zuverlässig eine hohe Regeneration zu erreichen. Für den regelmäßigen Einsatz wird empfohlen, standardmäßig mit NaOH und 1 mal pro Jahr mit MemX® zu reinigen. Der Einsatz der Spezialreiniger ist nur bei stark verschmutzten Membranen nötig und sollte aus Kostengründen, aber auch um eine beschleunigte Alterung zu vermeiden, möglichst selten eingesetzt werden.

Die Permeabilität L ist die auf die transmembrane Druckdifferenz bezogen Flächenbelastung:

$$L = \frac{J}{TMP}$$

Mit:

L = Permeabilität in L/(m²h bar)
 J = Flächenbelastung in L/(m²h)
 TMP = Transmembrane Druckdifferenz

Die Permeabilität wurde durch folgende Gleichung auf 20 °C bezogen:

$$L(20\text{ °C}) = L * \exp(-0.023 * (T - 20))$$

Mit:

$L(20\text{ °C})$ = Permeabilität bei 20 °C in L/(m²h bar)
 L = Permeabilität während es Versuches in L/(m²h bar)
 T = Temperatur in °C

Um die Wirksamkeit der verschiedenen Reinigungsmethoden zu beurteilen, wurde die Regeneration R_P bezogen auf die Anfangspermeabilität P_0 bestimmt:

$$R_P = \frac{P_a - P_b}{P_0 - P_b} * 100\%$$

Mit:

R_P = Regeneration in %
 P_a = Permeabilität nach dem Reinigungsschritt in L/(m²h bar)

- P_b = Permeabilität vor dem Reinigungsschritt in L/(m²h bar)
 P_0 = Klarwasserpermeabilität der Membran in L/(m²h bar)

Tabelle 4: Evaluierung der Reinigungsmethoden

Reinigungsmethode	Parameter	Zielbereich für eine erfolgreiche Reinigung
Rückspülung	TMP _{Start} -Verhältnis	0,95 – 1,05
Chemische Rückspülung (CEB)	Regeneration	-5* – 15 %
Intensive chemische Reinigung (CIP)	Regeneration	70 – 100 %

*Negative Werte können durch ein zu kurzes Berechnungsintervall nach dem CEB erklärt werden

2.3.3 Analytik

Die Proben zur Bestimmung der Wasserparameter wurden sowohl als Stichproben, als auch als 24 h Mischproben genommen. Die Messungen wurden durch das Labor der Berliner Wasserbetriebe nach den oben genannten durchgeführt.

Die ortho-Phosphat-Messungen wurden vor Ort mit dem Küvettentest LCS 349 durchgeführt, um die Methodik der Probenaufbereitung (Filtration und Lagerung) möglichst genau beizubehalten.

Die hier vorgestellten Ergebnisse der DOC Fraktionierung wurden von M. Godehardt und seinen Kollegen am Fachgebiet der Wasserreinigung der TU Berlin gemessen und ausgewertet. Für eine genaue Beschreibung der Messtechnik und Methodik sei auf die Berichte D2.2 (Stüber and Godehardt 2013) und D4.2 (Godehardt et al. 2013) verwiesen.

2.3.4 Bewertung der Betriebsergebnisse

Um den Einfluss der einzelnen Parameter der Betriebsführung zu bestimmen, wurden folgende Indikatoren berechnet. Der Filtrationswiderstand R ist nach Darcy definiert durch:

$$R = \frac{\Delta p}{\eta * J}$$

Mit:

- R = Filtrationswiderstand in 1/m
 Δp = Transmembrane Druckdifferenz in bar
 η = Dynamische Viskosität in Pas
J = Flächenbelastung in L/(m²h)

Die Fouling Rate lässt sich bestimmen durch:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{dt} \frac{d\Delta p}{\eta * J}$$

Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wurde die dynamische Viskosität mit folgender empirischen Formel angepasst (Zheng 2010, Haberkamp 2008, Roorda 2004):

$$\eta = \frac{0,497}{\sqrt{(T + 42,5)^3}}$$

Mit:

T = Wassertemperatur während des Versuches

η = Dynamische Viskosität bei Temperatur T

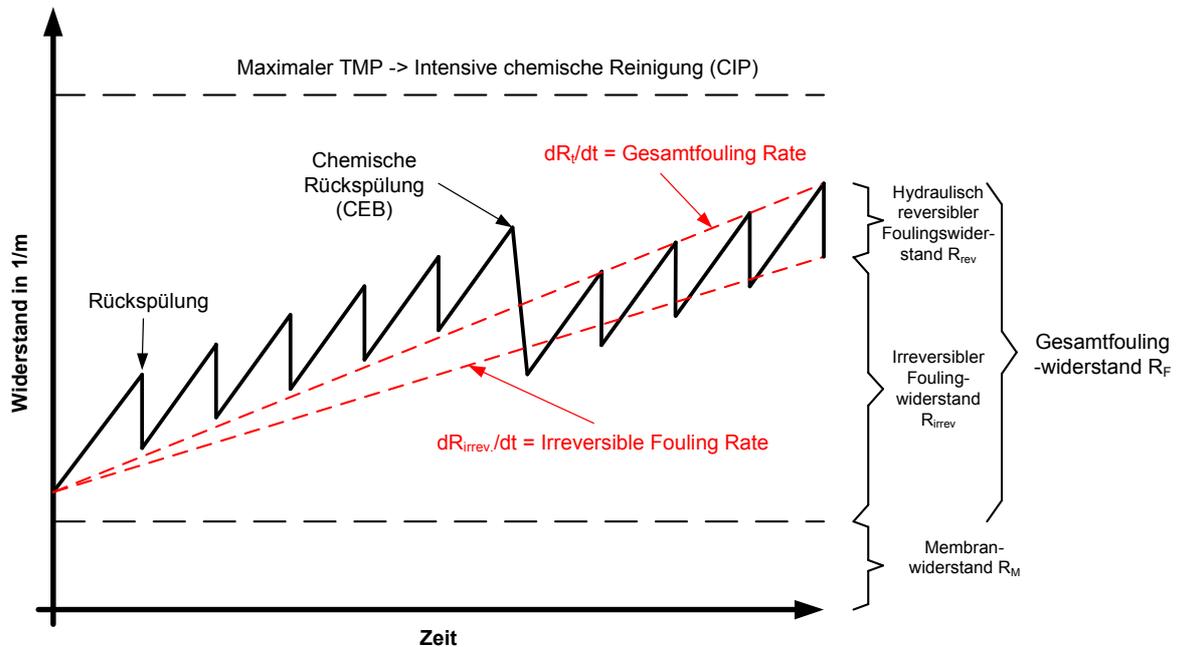


Abbildung 7: Erläuterung Widerstand und Fouling Raten

2.3.5 Versuchsplanung

Das Ziel der Versuchsphase 1 war es, den Betriebsbereich beider Membrantypen zu bestimmen. Für die organischen Membranen wurde zuerst ein stabiler Betrieb ohne Ozon angestrebt, so dass über eine statistische Versuchsplanung der Einfluss der Hauptfaktoren ermittelt wurde. Da bei der keramischen Membran ein starker positiver Einfluss der Ozonung vermutet wurde und es gleichzeitig ersichtlich war, dass nur durch eine signifikante Fluxsteigerung die höheren Membrankosten ausgeglichen werden können, wurde bei der keramischen Membran die Ozondosis variiert.

Tabelle 5: Faktoren der Betriebsführung

Organische Membran	Keramische Membran
Flächenbelastung	Flächenbelastung
Flockungsmittelkonzentration	Flockungsmittelkonzentration
Filtrationsdauer	Filtrationsdauer
Rückspülzeit	Ozondosis

Die in Tabelle 5 genannten Faktoren wurden in je 3 Einstellungen variiert und durch die Auswertung der Foulingraten konnte deren Einfluss bestimmt werden. Eine ausführliche Erklärung der Vorgehensweise ist im Bericht D2.2 (Stüber and Godehardt 2013) zusammengefasst.

2.4 Ergebnisse

2.4.1 Wasserqualität

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die wichtigsten Wasserparameter, die im Laufe des Projektes an den Membrananlagen gemessen wurden. Der Zulauf der Membrananlagen bzw. der Ozonanlage ist gleichzusetzen mit dem Ablauf der Kläranlage.

Tabelle 6: Überblick Wasserqualität

	Abb.	Einheit	Zulauf Mittel- wert	N	Filtrat Organische Membran	N	Filtrat Keramische Membran	N
Gesamtphosphor	TP	µg/L	352	214	24	96	21	73
ortho-Phosphat	ortho- p	µg/L	92**	185	/	/	/	/
Suspendierte Stoffe	SS	mg/L	5,4	184	< 0,1	138	< 0,1	69
Chemischer Sauerstoffbedarf*	CSB	mg/L	38,4	163	25,6	123	25,8	23
Gelöster organischer Kohlenstoff*	DOC	mg/L	12,7	178	9,9	87	9,9	26
Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK₂₅₄)*	SAK	1/m	29,9	185	23,3	76	22,9	23
Spezifischer SAK₂₅₄*	SUVA	L/mgm	2,4	172	2,3	56	2,3	23

* Werte ohne Ozonung

** Median liegt bei 62 µg/L

Durch das nahezu feststofffreien Filtrat der Membrananlagen kann die CSB-Fracht im Mittel um ca. 33 % reduziert werden. Dieser positive Effekt kann in der Gesamtbewertung des Prozesses berücksichtigt werden, da dadurch auch die Abwasserabgabe verringert wird.

In den folgenden Abbildungen sind die Messwerte als Einzelpunkte über den Versuchszeitraum und als Whisker-Boxplot dargestellt. Der Whisker stellt die Minimal- und Maxi-

malwerte dar, während die Box die 25-, 50- (Median) und 75-Perzentile angibt. Der Mittelwert ist als Quadrat abgebildet. In den folgenden zwei Abschnitten werden die Ergebnisse für Phosphor und Biopolymere zusammengefasst. Diese beiden Parameter waren für die Auswertung der Versuche von besonderer Bedeutung. Die Reduktion der Phosphorfracht ist ein primäres Ziel der 4. Reinigungsstufe und die Membrantechnologie stellt in diesem Punkt höchste Anforderungen zufrieden. Der negative Einfluss von Biopolymeren auf die Membranfiltration wurde in vorrangegangenen Studien belegt (Filloux et al. 2012; Zheng et al. 2010b, Haberkamp et al. 2007) und daher stand der Einfluss der Vorbehandlung, Flockung bzw. Ozonung gefolgt von Flockung, im Fokus der Untersuchungen.

Eine detailliertere Interpretation der genannten Wasserparameter ist im Bericht D2.2 (Stüber and Godehardt 2013) und D4.2 (Godehardt et al. 2013) zu finden.

2.4.1.1 Phosphor

Die weitere Verringerung der Phosphorfracht ist einer der Hauptaufgaben der 4. Reinigungsstufe und durch den Einsatz von Ultra- oder Mikrofiltrationsmembranen kann die Ablaufkonzentration im Mittel auf 24 bzw. auf 21 µg/L reduziert werden. Abbildung 8 zeigt die jahreszeitliche Abhängigkeit der Zulaufkonzentration.

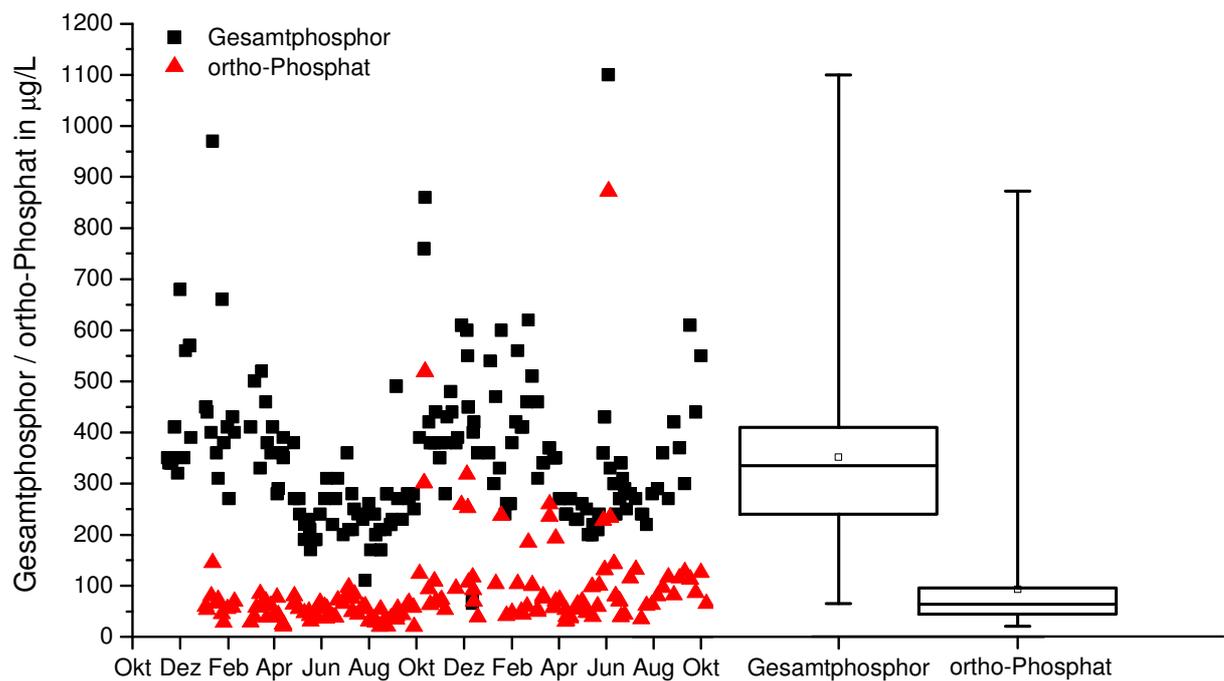


Abbildung 8: Gesamtphosphor und ortho-Phosphat im Zulauf der Membrananlagen

Die jahreszeitliche Variation der Phosphorkonzentration im Zulauf (geringere Werte in den Sommermonaten im Vergleich zu den Wintermonaten) spiegelt sich nicht in den Filtratkonzentrationen wieder, siehe Tabelle 6 und Abbildung 9. Dies zeigt die zuverlässige und robuste Entfernung des Phosphors durch die Membranfiltration. Auch bei einer

schwankenden Zulaufqualität, verursacht durch Störungen in der Belebung oder den Nachklärbecken des Klärwerkes, hält die Membrantechnologie die niedrigen Grenzwerte ein. Der direkte Vergleich der beiden Membrantypen, organische Ultra- und keramische Mikrofiltration, zeigt, dass es hierbei keinen Unterschied bei den erzielbaren Ablaufwerten gibt. Durch die Kuchenbildung der vorhandenen und bei der Flockung erzeugten Feststoffe spielt der nominelle Porendurchmesser eine untergeordnete Rolle.

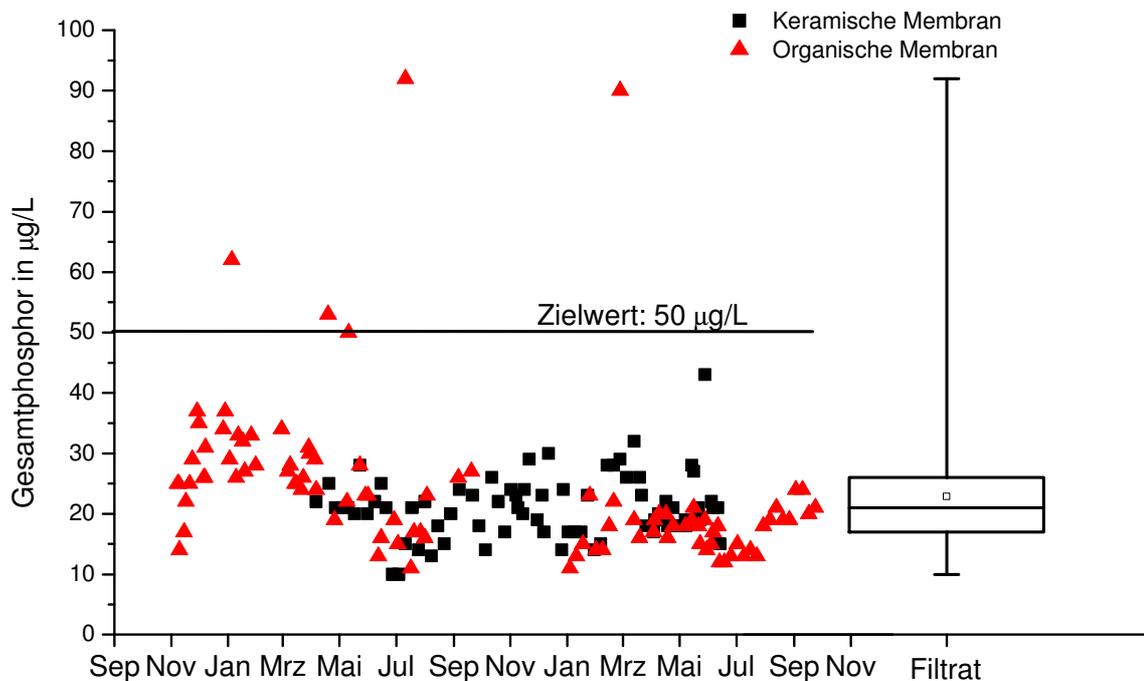


Abbildung 9: Gesamtphosphor im Filtrat der Membrananlagen

2.4.1.2 DOC Fraktionierung

Die LC-OCD Analysen und Auswertung wurden am Fachgebiet Wasserreinigung der TU Berlin durchgeführt. In dem vorliegenden Bericht sind die Ergebnisse für die Pilotanlagen zusammengefasst, während im Bericht D4.2 (Godehardt et al. 2013) die Ergebnisse der Laborversuche und weiterer Messmethoden zum Fouling präsentiert werden.

Durch die Fraktionierung des DOC in die verschiedenen Größenklassen konnte der Zusammenhang des Filtrationswiderstandes und der Biopolymerkonzentration aufgezeigt werden. Die Vorbehandlung mit Flockung oder Ozonung und Flockung zielt daher auf die Reduktion oder Transformation dieser Fraktion ab. In Abbildung 10 sieht man die verschiedenen DOC-Fraktionen, die im Zulauf der Membrananlagen vertreten sind. Das Signal der Biopolymere wird zwischen 30 – 50 Min. ausgegeben und die Menge kann durch Integration der Peaks bestimmt werden. In Abbildung 11 ist die Zulaufkonzentration über zwei Jahre dargestellt. Die Analysensäule wurde im Laufe des Projektes ausgetauscht, wodurch der Bereich der Biopolymere genauer aufgeschlüsselt werden kann. Es ist keine jahreszeitliche Abhängigkeit der Biopolymere zu erkennen, allerdings kann die Biopolymerkonzentration innerhalb eines Tages stark schwanken.

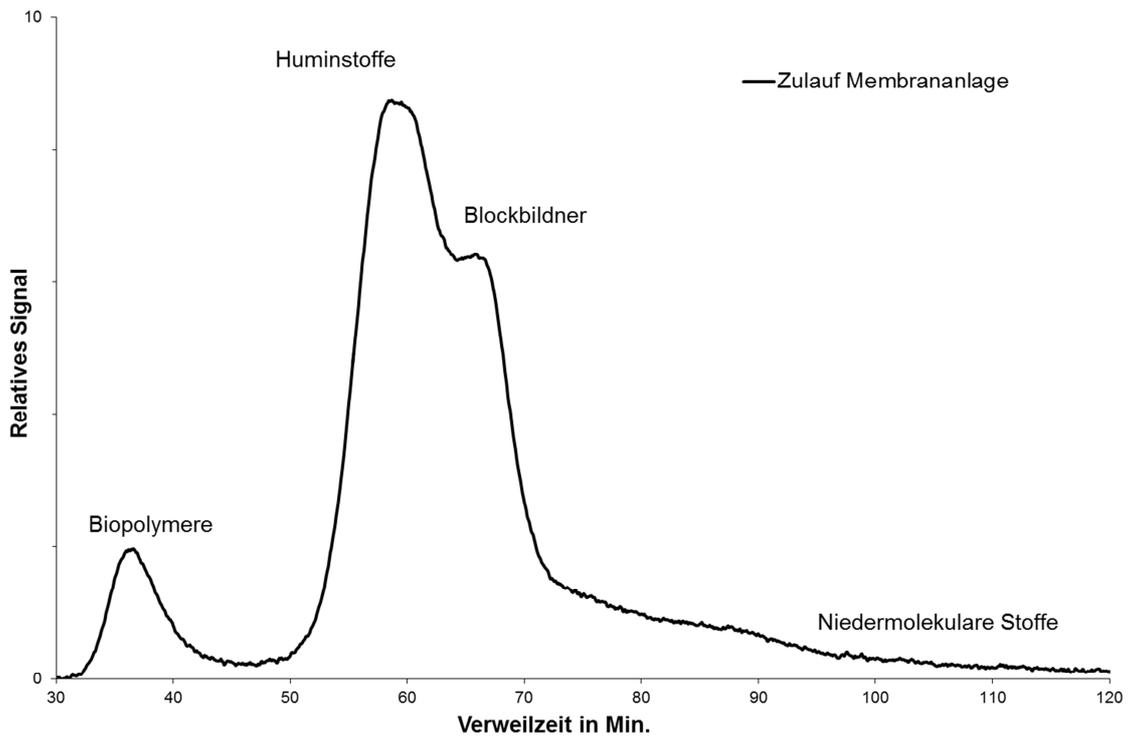


Abbildung 10: DOC-Fraktionierung – Zulauf der Membrananlagen

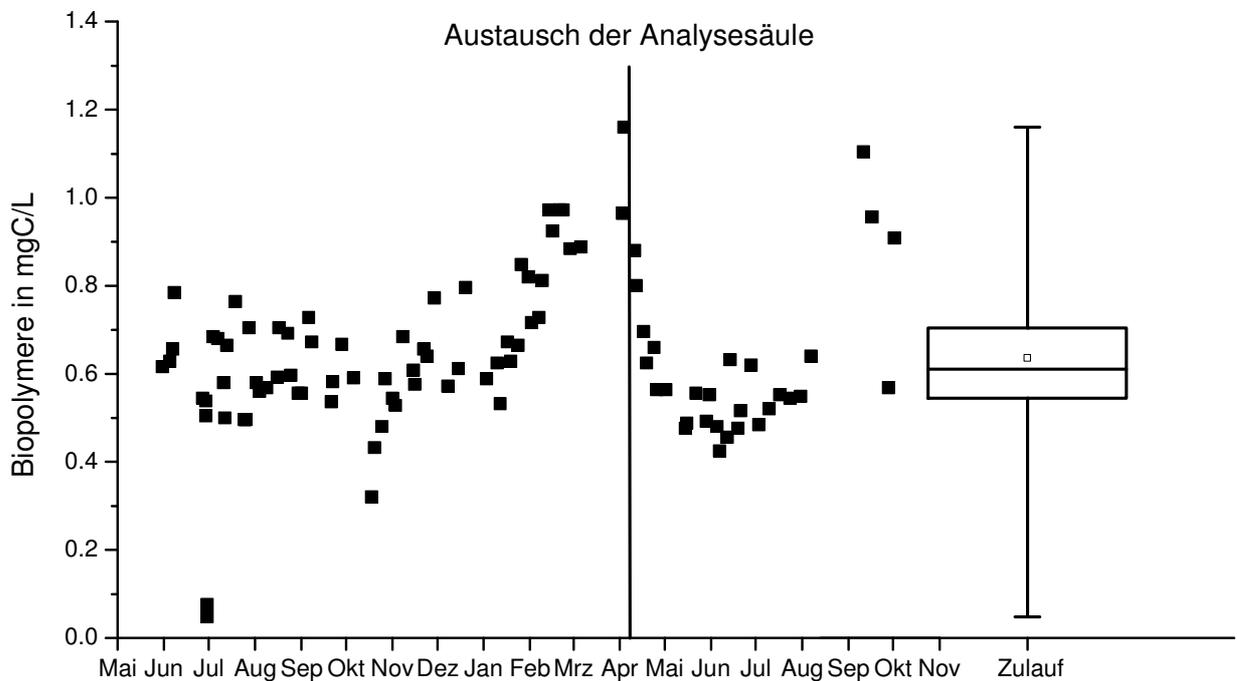


Abbildung 11: Biopolymere – Zulauf der Membrananlagen

In Abbildung 12 wird der Einfluss der Vorbehandlungen auf die Fraktion der Biopolymere gezeigt. Die Proben für *Zulauf*, *nach Ozonung*, *Ozonung + Flockung* und *Filtrat nach*

Ozonung + Flockung wurden in der Membrananlage der keramischen Membran genommen. Zum Vergleich wurde die Probe *nach Flockung* am selben Tag in der Pilotanlage der organischen Membran genommen. Hier wurde mit 8 mg Fe/L dieselbe Flockungsmittelmenge eingesetzt wie bei der keramischen Membran. Die Ozondosis lag bei 15 mg O₃/L.

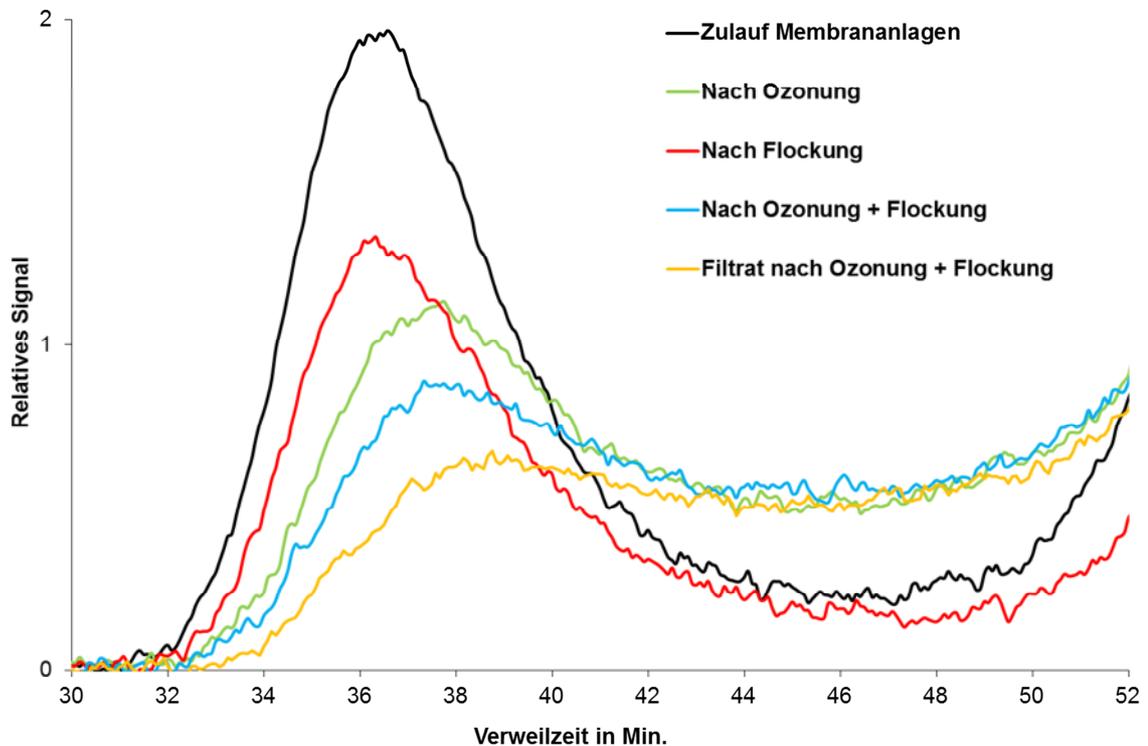


Abbildung 12: Einfluss der Vorbehandlung auf die Biopolymerfraktion

Zwei Mechanismen der Vorbehandlungen können bei Betrachtung der Ergebnisse gezeigt werden. Zum einem ist zu erkennen, dass sowohl durch Ozonung als auch durch Flockung die Biopolymerkonzentration verringert wird. Zum anderen deutet das im Vergleich zum *Zulauf* und *nach Flockung* erhöhte Signal zwischen 40 – 50 Min. auf eine Transformation der Makromoleküle in kleinere Komponenten, wenn die Probe ozoniert wurde. Die kleineren Moleküle können die Membranporen der keramischen Mikrofiltrationsmembran passieren. Dies wird durch die Messwerte der „*Filtrat nach Ozonung + Flockung*“-Probe bestätigt und erklärt teilweise das verringerte Foulingpotenzial der ozonierten Proben. Auf den Einfluss dieser Ergebnisse auf den Betrieb und die Foulingraten wird in Abschnitt 2.4.3 eingegangen.

Zusammenfassung

- Die Gesamtposphorkonzentration im Filtrat liegt weit unter 50 µg/L (Mittelwert 24 µg/L)
- LC-OCD Analysen zeigen den Einfluss der Ozonung auf die Fraktion der Biopolymere
- Die CSB-Fracht kann durch die Membranfiltration um ca. 33 % reduziert werden

2.4.2 Betriebsergebnisse Organische Membran

Die statistische Versuchsplanung in der ersten Versuchsphase ermöglichte es, den Einfluss der Hauptfaktoren auf die Filtrationsleistung am Standort KA Ruhleben zu beschreiben und das Betriebsfenster einzugrenzen. Das genaue Vorgehen der statistischen Versuchsplanung wird im Bericht D2.2 beschrieben.

Die in Tabelle 7 vorgeschlagene Betriebsweise erreichte die Vorgabe einer 95 % Ausbeute, so dass keine 2. Filtrationsstufe zur weiteren Behandlung des Rückspülwassers eingeplant werden muss. Eine Ausbeute von 95 % kann durch die vergleichsweise hohe Flächenbelastung von 75 L/(m²h) bei einer Filtrationszeit von 60 Min. erreicht werden.

Mit den Ergebnissen der statistischen Versuchsplanung wurde außerdem nachgewiesen, dass eine Rückspüldauer von 35 – 40 s bei einer Rückspülflächenbelastung von 250 L/(m²h) ausreicht, um das Modul zu reinigen. Eine längere Rückspüldauer führt zu einer verringerten Ausbeute, ohne eine messbare Verbesserung der Reinigung zu erzielen.

Tabelle 7: Optimierte Betriebsstrategie organische Membranen – Ausbeute ~95%

Flächenbelastung	Filtrationszeit	Flockungsmittelkonzentration	Rückspülung	CEB Strategie
75 L/(m ² h)	60 Min.	8 mgFe/L oder 3,81 mgAl/L	40 s	Täglich: H ₂ SO ₄ (pH<2) Wöchentlich: NaOCl (200 ppm Cl)

2.4.2.1 Demonstrationsbetrieb

In Abbildung 13 und 14 ist der Gesamtfoulingwiderstand am Ende des Filtrationszyklusses über einen Zeitraum von 3 Monate abgebildet. Beide Filtrationsstraßen wurden mit den in Tabelle 7 genannte Betriebsparametern betrieben, nur das Flockungsmittel war unterschiedlich. Innerhalb dieser 3 Monate wurde keine intensive Reinigung der Membranmodule vorgenommen, was die erfolgreiche Reinigungsstrategie mit täglichem saurem CEB und wöchentlicher chemischer Rückspülung mit NaOCl bzw. NaOH bestätigt. Beide Flockungsmittel konnten den Gesamtfoulingwiderstand, und damit die zu überwindende transmembrane Druckdifferenz, konstant auf einem niedrigen Niveau halten. Die Druckdifferenz lag für den vorgestellten Betriebszeitraum zwischen 300 – 400 mbar am Ende des Filtrationszyklusses. Außerdem war es möglich zu zeigen, dass Ereignisse, die eine Verschlechterung der Zulaufqualität zur Folge hatten, wie z.B. Starkregen oder überlastete Nachklärbecken, zwar einen Anstieg des Gesamtwiderstandes hervorriefen, dieser aber innerhalb weniger Stunden wieder auf das vorrangegangene Niveau reduziert werden konnte. Das beweist den robusten und flexiblen Einsatz der Membrantechnologie.

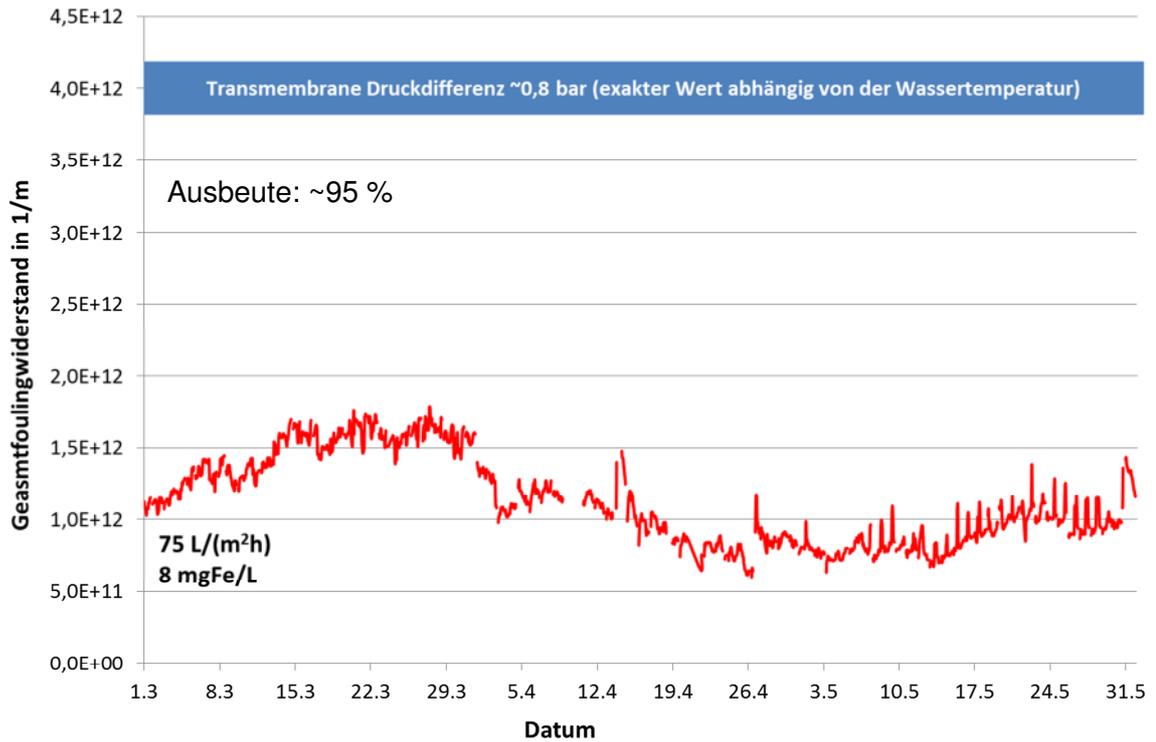


Abbildung 13: Gesamtfoulingwiderstand – Fe als Flockungsmittel

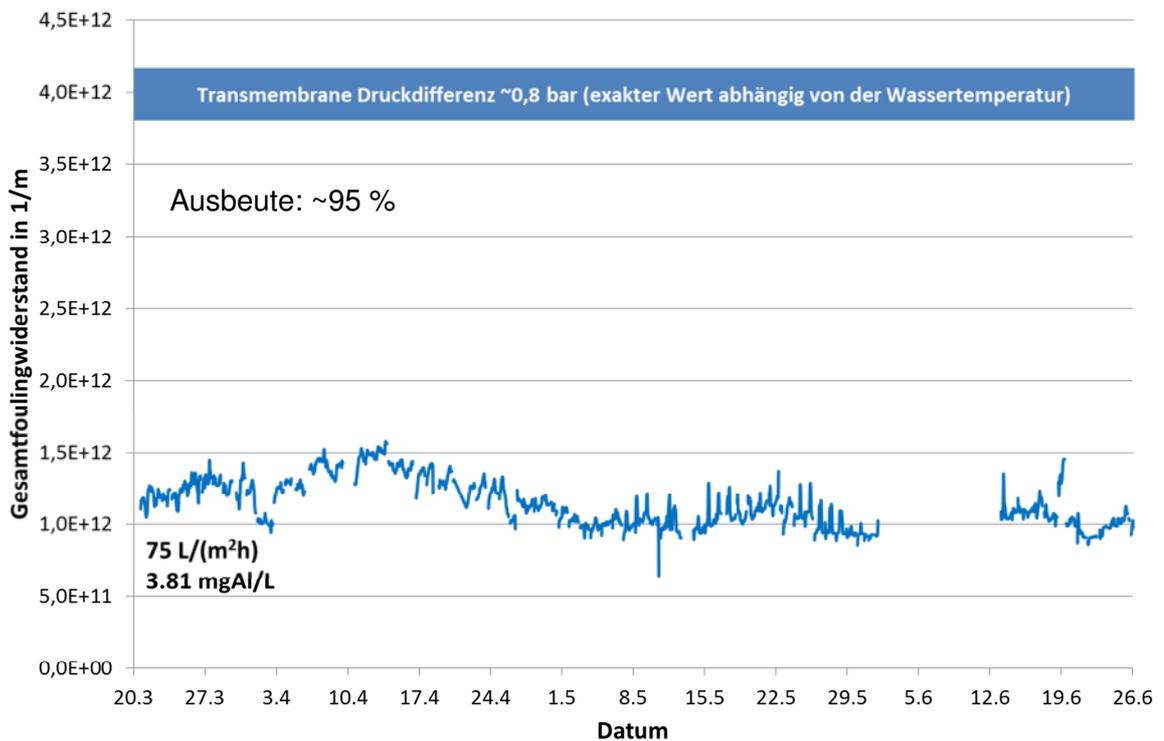


Abbildung 14: Gesamtfoulingwiderstand – Al als Flockungsmittel

2.4.2.2 Organische Membran mit Ozon

Der positive Einfluss von Ozon auf die Filtrationsleistung wurde in Laboruntersuchungen von Genz et al. 2011 gezeigt. Die Beobachtung, dass sich durch die Ozonung der Foulingwiderstand am Ende des Filtrationszyklusses verringern lässt, aber gleichzeitig zu Beginn des nächsten Filtrationszyklusses erhöht, wurde in dieser Publikation ebenfalls geschildert. Dies konnte aber mit dem verwendeten Versuchsaufbau nicht weiter untersucht werden. Der Versuchsaufbau konnte von M. Godehardt und seinen Kollegen am Fachgebiet Wasserreinigung dahingehend angepasst werden, dass das Phänomen des vermehrten scheinbaren „irreversiblen“ Fouling weiter untersucht werden konnte, siehe Bericht D4.2 (Godehardt et al. 2013). Die Pilotversuche bestätigten die Beobachtungen und konnten durch den dauerhaften Betrieb die Auswirkungen für die Verfahrenskombination Ozonung und PES Ultrafiltration hervorheben. In Abbildung 15 ist der Foulingwiderstand nach Rückspülung für Versuche mit und ohne Ozon dargestellt. Schon bei der vergleichsweise niedrigen Ozondosis von 3 mg O₃/L sieht man einen rapiden Anstieg des Foulingwiderstandes. Dieser erhöhte Widerstand stabilisiert sich im weiteren Verlauf der Versuche auf einem erhöhten Niveau, allerdings bleibt unter Berücksichtigung des verringerten Foulingwiderstandes am Ende des Filtrationszyklus die mittlere transmembrane Druckdifferenz in derselben Größenordnung. Durch Kombination von Ozon und einer PES-Ultrafiltrationsmembran lässt sich folglich für den vorliegenden Anwendungsfall kein Vorteil erzielen, insbesondere da die Ozonung selbst hohe Investitions- und Betriebskosten verursacht. Tabelle 8 zeigt die mittleren Druckdifferenzen mit und ohne Ozon.

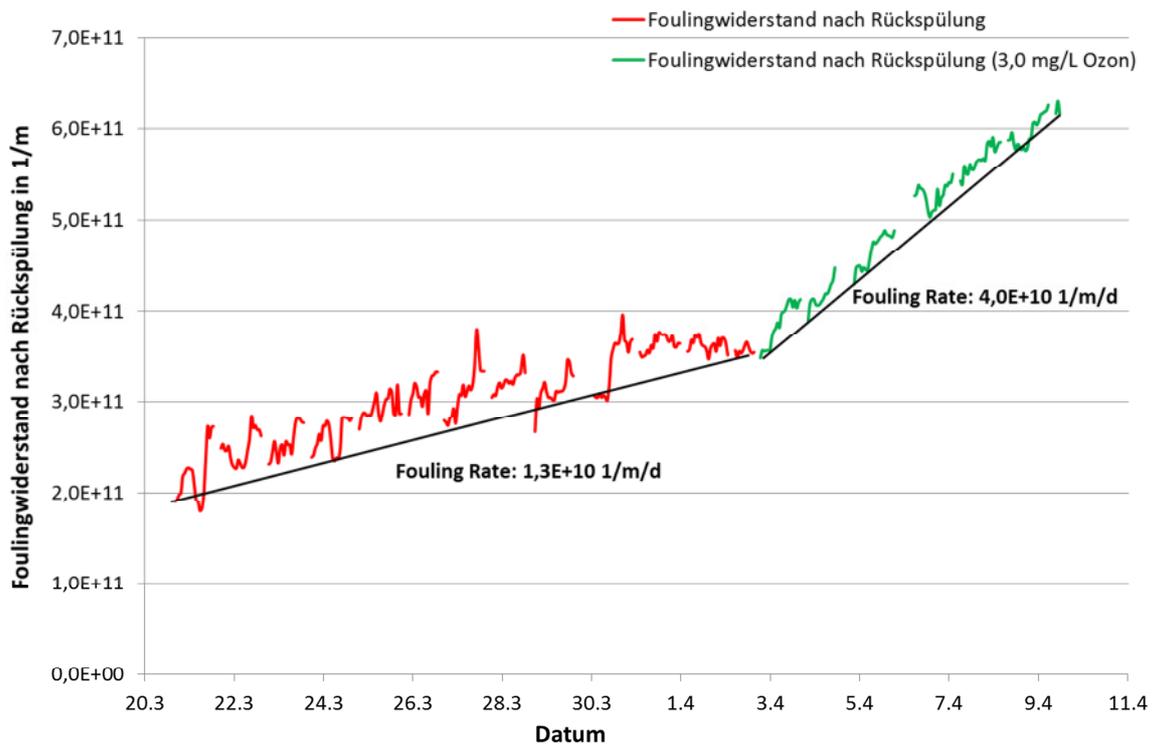


Abbildung 15: Foulingwiderstand nach Rückspülung – mit und ohne Ozon

Tabelle 8: Mittlere Druckdifferenz organische Membran – mit und ohne Ozon

	Mit Ozon	Ohne Ozon
Mittlere transmembrane Druckdifferenz in bar	0,245	0,235

2.4.2.3 Vergleich Modulbaureihe

Die höhere Packungsdichte bei nahezu gleichem Modulpreis ist ein entscheidender Vorteil der MB60 Baureihe. Um die Leistungsgrenzen dieser Module in der vierten Reinigungsstufe zu bewerten, wurden daher Module beider Baureihen parallel mit identischen Betriebsbedingungen getestet. Abbildung 16 zeigt den Gesamtfoulingwiderstand während des 2 monatigen Versuchslaufes und die getesteten Betriebsbedingungen.

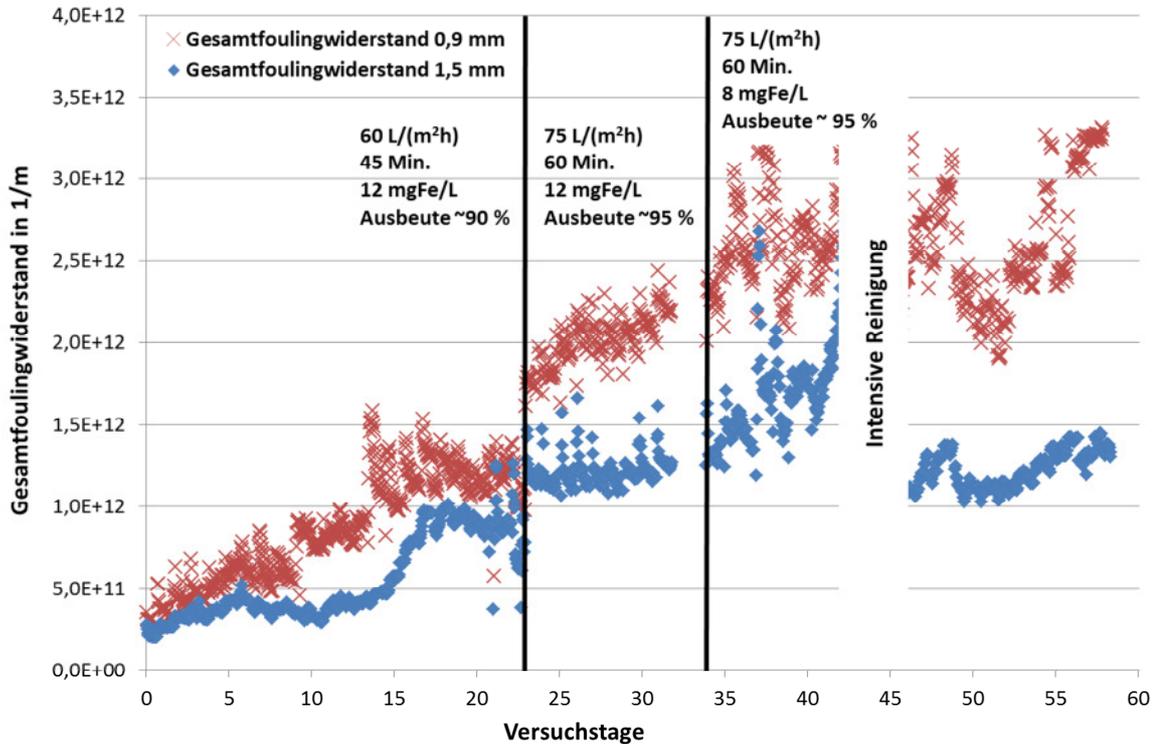


Abbildung 16: Gesamtfoulingwiderstand – Modulvergleich

Der Versuch lässt sich in die drei markierten Phasen einteilen. In diesen Phasen wurden die Betriebsparameter für beide Module im selben Maße geändert. Bei der mittleren Flächenbelastung von 60 L/(m²h) war die Gesamtfouling Rate des 1,5 mm Moduls ca. 25 % des 0,9 mm Moduls, siehe Tabelle 9. Bei einer weiteren Steigerung der Flächenbelastung auf 75 L/(m²h) verstärkte sich dieser Trend und die Fouling Raten unterschieden sich um mehr als 60 %. Das Ziel einer 95 % Ausbeute war nur durch eine Flächenbelastung von mindestens 75 L/(m²h) bei 60 Min. Filtrationsdauer zu erreichen. Die höheren Fouling Raten des 0,9 mm Moduls führen zu einem verkürzten CIP Intervall und damit zu höheren Reinigungskosten. Neben den höheren Fouling Raten ist die geringere Regeneration durch eine intensive chemische Reinigung nachteilig zu bewerten. Eine mögliche Erklärung ist eine vollständige Verblockung einiger Kapillaren, die nicht durch Rückspülung oder beim der Reinigung verwendetem Forward Flush gereinigt werden können und daher für die spätere Filtration nicht mehr zur Verfügung stehen. Für den Einsatz in der 4. Reinigungsstufe am Standort KA Ruhleben wird daher, unter anderem aufgrund der Anforderung einer 95 % Ausbeute, die 1,5 Module empfohlen.

Tabelle 9: Vergleich Module – Gesamtfouling Raten und CIP Regeneration

	0,9 mm Modul (UF1b)	1,5 mm Modul (UF2b)
Gesamtfouling Rate Phase 1	0,39E+11	0,3E+11
Gesamtfouling Rate Phase 2	2,22E+11	0,86E+11
Gesamtfouling Rate Phase 3	2,17E+11	1,87E+11
Regeneration durch CIP	36 %	69 %

Zusammenfassung

- Eine Ausbeute von 95 % ist mit einer Flächenbelastung von 75 L/(m²h) zu erreichen (8 mg Fe/L bzw. 3,81 mg Al/L), wodurch nur eine Filtrationsstufe benötigt wird
- Das CIP-Intervall kann durch eine angepasste CEB-Strategie auf 30 - 90 Tage ausgedehnt werden
- 35 – 40 s Rückspüldauer sind ausreichend
- Für den Einsatz in der 4. Reinigungsstufe am Standort Ruhleben werden Hohlfasermodule mit einem Kapillardurchmesser von 1,5 mm empfohlen
- Eine Kombination von Ozon und PES Ultrafiltrationsmembranen führt zu keiner Steigerung der Filtrationsleistung

2.4.3 Betriebsergebnisse keramische Membran

2.4.3.1 Potenzial der Vorozonung

Die Kombination von Ozon und einer keramischen Mikrofiltrationsmembran ermöglichte in verschiedenen Anwendungen höhere Flächenbelastungen bei gleichzeitig geringerem Reinigungsaufwand (Panglich et al. 2010). Aufgrund der verschiedenen Anwendungsgebiete dieser Publikationen, Aufbereitung von Oberflächenwasser zur Trinkwassergewinnung oder Filtration von Kläranlagenabläufen, war eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf den Standort KA Ruhleben als Filtrationsstufe nicht möglich. Um den Effekt der Vorozonung zu erkennen, wurde in der ersten Versuchsphase Experimente ohne Ozon, mit einer mittleren Ozondosis (7,5 mg O₃/L) und einer hohen Ozondosis (15 mg O₃/L) durchgeführt (siehe Bericht D2.2 (Stüber and Godehardt 2013)). In Abbildung 17 sind die Versuche mit und ohne Ozon gegenüber gestellt. Durch den Einsatz der hohen Ozondosis konnten die Foulingraten in allen Fällen verringert werden. Ein Vergleich von Versuchslauf 02 mit 06 zeigt, dass durch die Ozonung die Foulingrate halbiert werden kann, obwohl die Flächenbelastung verdoppelt wurde. Um die notwendige Ozondosis zu ermitteln und gleichzeitig eine Information über die Leistungsgrenze der Verfahrenskombination zu erhalten, wurden „Critical Flux“-Versuche durchgeführt.

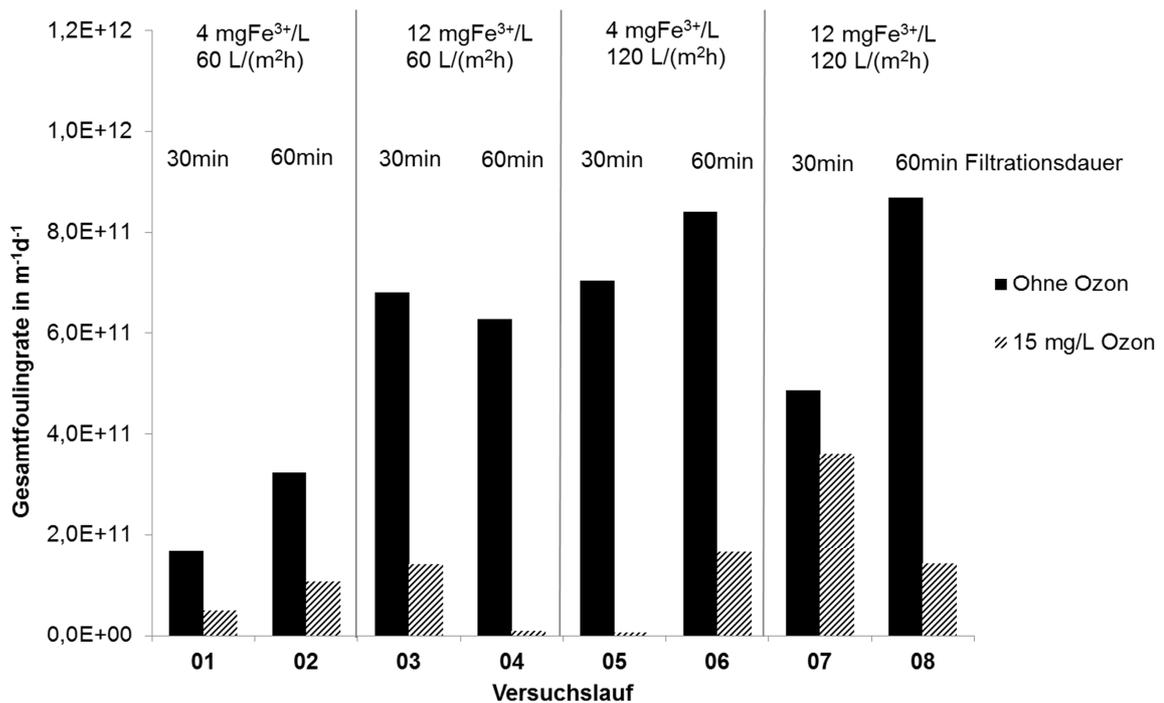


Abbildung 17: Gesamtfoulingrate keramische Membran – mit und ohne Ozon

Durch „Critical Flux“-Versuche kann diejenige Flächenbelastung bestimmt werden, die zu einem rapiden Anstieg des Fouling führt. Die Vorgehensweise und Auswertung ist in folgenden Publikationen veröffentlicht (De la Torre et al. 2008, Field et al. 1995).

Tabelle 10: "Critical Flux" - mit und ohne Ozon

	Ohne Ozon 8 mgFe/L	7.5 mgO ₃ /L 8 mgFe/L	15 mgO ₃ /L 8 mgFe/L
Critical flux	112 L/(m ² h)	140 L/(m ² h)	150 L/(m ² h)

Abbildung 18 und Tabelle 10 fassen die Ergebnisse der „Critical Flux“-Versuche zusammen. Der „Sustainable Flux“ ist diejenige Flächenbelastung, die einen stabilen Betrieb mit einer annehmbaren Foulingrate ermöglicht und liegt deshalb unterhalb des „Critical Fluxes“ (Bacchin et al. 2006). Durch die in diesem Experiment verwendete Abstufung von 10 L/(m²h) kann der „Sustainable Flux“ ohne Ozon mit 90 – 100 L/(m²h) abgeschätzt werden. Bei Ozonung wurde ein „Sustainable Flux“ von 130 – 140 L/(m²h) ermittelt. Die Erhöhung der Ozondosis von 7,5 auf 15 mgO₃/L (~0,6 auf ~1,2 mO₃/mgDOC) bewirkte nur eine geringfügige Steigerung des „Critical Flux“.

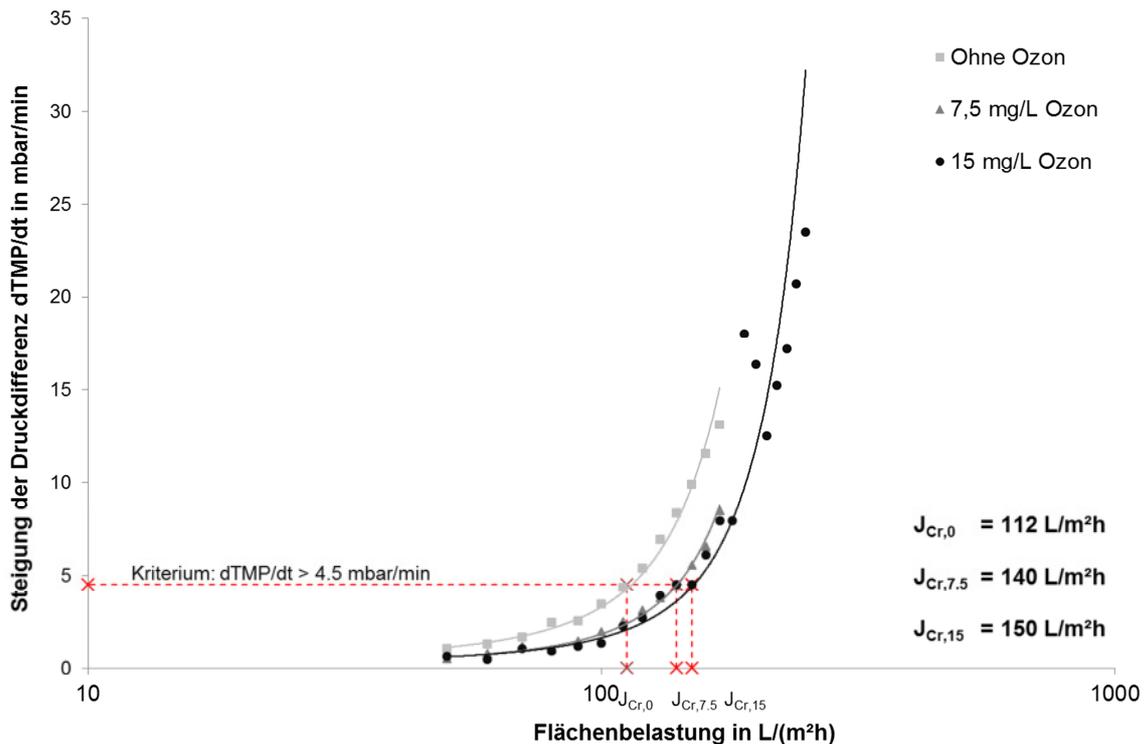


Abbildung 18: Bestimmung des "Critical Flux"

Weitere Untersuchungen mit einer mittleren Ozondosis zwischen 7,2 und 9 mg O₃/L (0,6 - 0,8 mg O₃/L) zeigten eine Verringerung der irreversiblen und der Gesamtfoulingrate, so dass dieser Bereich für die Ozonung empfohlen wird. Dieser mittlere Bereich ist nicht ausreichend, um hohe gelöste Ozonkonzentration zu erzeugen. Ein bedeutender Einfluss von gelöstem Ozon auf die Gesamtfouling Rate konnte auch bei Versuchen mit einer Ozondosis >20 mg O₃/L, was zu einer Konzentration von > 1 mg/L gelöstem Ozon an der Membran führt, nicht gezeigt werden.

Aufgrund von technischen Komplikationen konnten die empfohlenen Betriebsparameter nicht über einen längeren Zeitraum demonstriert werden.

2.4.3.2 Wirtschaftlichkeitsabschätzung

Die durchgeführten Versuche lassen eine Steigerung der Flächenbelastung von 90 -100 L/(m²h) ohne Ozon auf 130 – 140 L/(m²h) bei mittlerer Ozondosis von 7,2 - 9 mg O₃/L (0,6 – 0,8 mg O₃/mg DOC) erwarten. In Abbildung 19 sind die Jahreskosten aufgeschlüsselt in die einzelnen Anteile der Betriebs- und Kapitalkosten für eine 4. Reinigungsstufe mit Membranfiltration am Standort KA Ruhleben dargestellt. Folgende vier Betriebsstrategien wurden berechnet (alle Fälle mit 8 mg Fe/L):

- Keramische Membran mit 90 L/(m²h)
- Keramische Membran mit 120 L/(m²h) und 7,5 mgO₃/L
- Keramische Membran mit 500 L/(m²h) und 7,5 mgO₃/L
- Organische Membran mit 75 L/(m²h)

Der Vergleich zwischen einem Betrieb ohne Ozon bei 90 L/(m²h) und mittlerer Ozondosis bei 120 L/(m²h) zeigt, dass die Einsparung an Membranfläche durch den positiven Effekt der Ozonung nicht ausreicht, um den Mehraufwand für die Ozonung, vor allem Energie und Chemikalien in Form von flüssigem Sauerstoff, nicht ausgleichen kann,

sondern zu einer Kostensteigerung führt. Als weiterer Vergleich wurde die Filtrationsstufe (ausgestattet mit organischen Membranen ohne Ozon) mit den in OXERAM definierten Betriebsbedingungen herangezogen. Hier zeigt sich, dass die Kombination Ozonung und keramische Mikrofiltration erst ab einer Flächenbelastung von 500 L/(m²h) vergleichbare Jahreskosten aufweist. Eine solch hohe Flächenbelastung der keramischen Membran wurde innerhalb der 16 Monate Pilotbetrieb am Standort KA Ruhleben nicht getestet und erscheint nach den gewonnenen Erfahrungen nicht möglich.

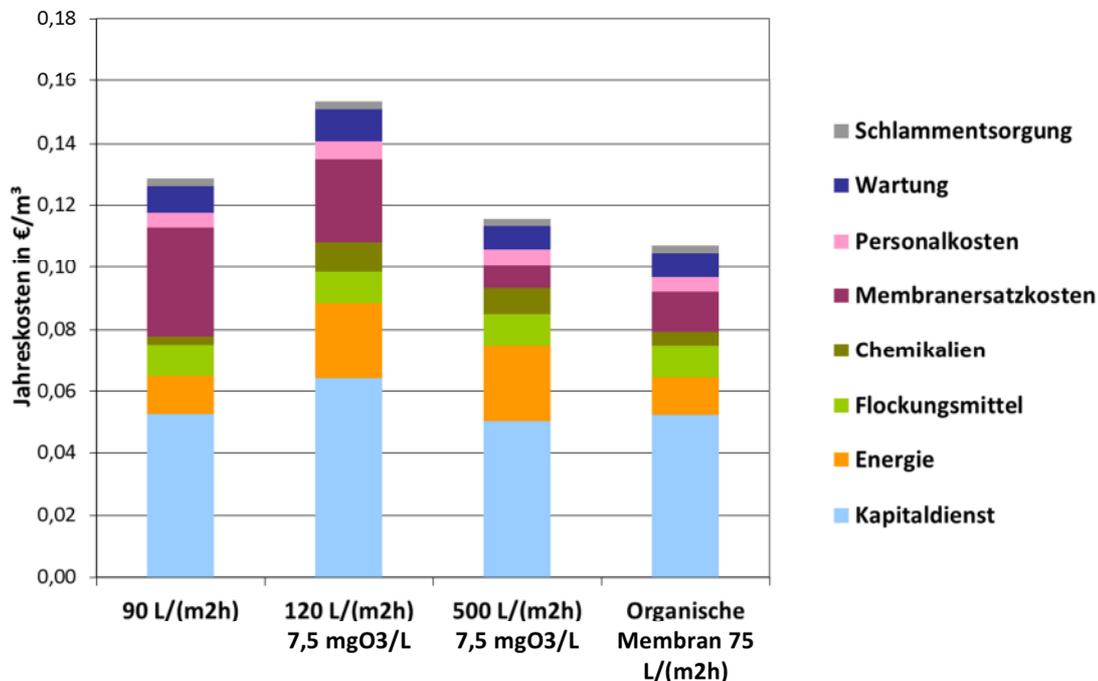


Abbildung 19: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung – Membranfiltration mit und ohne Ozon

Ursache für die Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung sind vor allem der vergleichsweise hohe Modulpreis der keramischen Membran und die mit 12,7 mg/L hohe DOC Konzentration des untersuchten Kläranlagenablaufes. Dadurch muss eine große Menge an Ozon erzeugt und eingebracht werden, was durch die Einsparungen bei der Membranfläche nicht kompensiert wird. Eine genaue Erklärung der für die Wirtschaftlichkeitsberechnung verwendeten Annahmen findet sich im Bericht D6.2 (Remy 2013).

Zusammenfassung

- Durch die Kombination von Ozon und keramischer Mikrofiltration kann der „Sustainable Flux“ erhöht werden
- Eine mittlere Ozondosis von 7,2 – 9 mg O₃/L (0,6 – 0,8 mg O₃/mg DOC) ist ausreichend
- Der positive Effekt kann vor allem auf die Transformation von Biopolymeren in kleinere Komponenten zurück geführt werden
- Die zu erwartende Einsparung an Membranfläche für die Kombination von Ozonung und Keramikmembran reicht am Standort Ruhleben nicht aus, um wirtschaftlich konkurrenzfähig gegenüber der organischen Membran zu sein.

2.5 Zusammenfassung

Das Ziel, die Phosphorablaufkonzentration auf unter 50 µg TP/L zu senken, konnte durch beide eingesetzten Membrantypen robust erreicht werden. Der Mittelwert von Gesamtphosphor lag mit 24 µg TP/L sogar erheblich unterhalb der geforderten Konzentration. Die nominelle Porengröße spielte dabei keine bedeutende Rolle, da diese Werte sowohl mit der organischen Ultrafiltration als auch mit der keramischen Mikrofiltration erreicht wurden. Durch den nahezu vollständigen Feststoffrückhalt kann die CSB-Konzentration um ca. 33 % reduziert werden, was zu Einsparungen in der Abwasserabgabe führt. Im Folgenden werden die Betriebsergebnisse der beiden Membrantypen getrennt zusammengefasst.

2.5.1 Organische Membran

Die Versuche mit der organischen Ultrafiltrationsmembran haben gezeigt, dass eine Ausbeute von 95 % möglich ist, womit eine zweite Membranstufe zur Aufbereitung des Rückspülwassers gespart werden kann. Die nötige hohe Flächenbelastung von 75 L/(m²h) ist vor allem durch eine vergleichsweise hohe Flockungsmittelmenge von 8 mg Fe/L dauerhaft zu erreichen. Die Reinigungsstrategie sieht eine tägliche, kurze chemische Reinigung mit Schwefelsäure (H₂SO₄; pH<2) vor, während mit Lauge (NaOH; pH>12) und/oder Chlor (NaOCl; 200 ppm) einmal wöchentlich gespült wird.

Die Modulreihe MB40 mit 1,5 mm Kapillardurchmesser wird für den Einsatz als 4. Reinigungsstufe empfohlen, da beim Betrieb der Module mit 0,9 mm Kapillardurchmesser ein störungsfreier Betrieb nicht aufrecht erhalten und auch durch eine intensive Reinigung die nötige Permeabilität nicht wiederhergestellt werden konnte.

Der Einsatz von Ozon als Vorbehandlung zeigte zwar die erwartete Verringerung des Foulingwiderstandes am Ende eines Filtrationsintervalls, aber gleichzeitig erhöhte sich der Widerstand zu Beginn der Filtration. Wenn man diese beiden Phänomene berücksichtigt, ist keine Einsparung bezügl. Energie oder Membranfläche durch eine Vorozonung zu erwarten und der Mehraufwand der Ozonung ist nicht zu begründen. Weitere Untersuchungen der TU Berlin, Fachgebiet Wasserreinigung, deuten darauf hin, dass dieser erhöhte Filtrationswiderstand nach einer Rückspülung nicht bei Mikrofiltrationsmembranen desselben Materials PES auftritt (siehe D4.2 (Godehardt et al. 2013)).

2.5.2 Keramische Membran

Durch Vorozonung von Kläranlagenablauf kann die Flächenbelastung einer keramischen Mikrofiltrationsmembran deutlich gesteigert werden. Am Standort Ruhleben konnte durch eine spezifische Ozondosis von 0,6 – 0,8 mg O₃/mg DOC (7,2 – 9 mg O₃/L) die Flächenbelastung von 90 – 100 L/(m²h) auf 130 – 140 L/(m²h) erhöht werden (bei 8 mg Fe/L als Flockungsmittelkonzentration). Diese Steigerung ist durch die Transformation von Biopolymeren in kleinere Kolloide zu erklären. Diese kleineren Kolloide können die Poren der Mikrofiltrationsmembran passieren und tragen nicht mehr zum Fouling bei.

Auf Grund der vergleichsweise hohen DOC-Konzentration im Ablauf der Kläranlage Ruhleben wird entsprechend viel Ozon benötigt, was einen erheblichen Energieeinsatz mit sich bringt. Eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für den Standort Ruhleben zeigte, dass eine Steigerung der Flächenbelastung auf >500 L/(m²h) nötig wäre, um mit den organischen Membranen (ohne Ozon) konkurrenzfähig zu sein. Dies ist mit den höheren Membrankosten und den Aufwendungen für die Ozonproduktion zu erklären.

Kapitel 3

Online Überwachung von Flockung und Foulingindikatoren

Die Untersuchung der Verfahren Membranfiltration und Mikrosiebung hinsichtlich der erreichbaren Ablaufqualität unter Berücksichtigung der verwendeten Ressourcen war die Hauptaufgabe des Projektes OXERAM. Zur Optimierung der Flockung und zur Verbesserung des Prozessverständnisses insbesondere bei Kombination von Ozonung und Flockung wurden Messungen zum Gehalt an Kolloiden bzw. Partikeln durchgeführt. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst. Eine ausführliche Darstellung findet sich im Bericht D3.1 (Boulestreau 2013).

Der Einfluss der Ozonung auf die Flockung und die nachfolgende Membranfiltration wurde mit Hilfe der „Nanoparticle Tracking Analysis (NTA)“ durchgeführt und ermöglichte die Bestimmung von Kolloiden im Bereich von 50 – 1000 nm. Diese Messtechnik wurde zuerst im Labor getestet, um für den Ablauf der KA Ruhleben geeignete Einstellungen zu ermitteln. Anschließend wurde eine automatische Probenaufbereitung in der Pilotanlage installiert, die ein Messintervall von 15 Minuten ermöglichte. Ziel war es, Betriebsparameter zu definieren, bei denen die Partikelanzahl für Partikel < 500 nm möglichst gering ist.

Ein Partikelzähler für den Größenbereich zwischen 1 – 200 µm wurde im Ablauf der Mikrosiebanlage installiert und eine kontinuierliche Messung ermöglichte die Optimierung der zweistufigen Flockung. Das Messgerät „WaterViewer“ der Firma Pamas ermittelte die Partikelgrößenverteilung in acht Größenklassen. Eine schnelle Auswertung (~30 s) half dabei, dass die Betriebsparameter dahingehend angepasst werden konnten, dass bei sehr guter Filtrationseigenschaft eine möglichst hohe Ablaufqualität, d.h. geringe Partikelanzahl, erreicht wird.

3.1 Partikel und Fouling – Untersuchungen zur Membranfiltration

3.1.1 Einfluss von Ozonung und Koagulation auf Partikel und Kolloide

Kolloide sind nicht echt gelöste Wasserbestandteile < 1 µm, die für das Fouling von besonderer Bedeutung sind. Sie sind ähnlich groß wie die Membranporen und können daher die Poren verengen oder blockieren. Kolloide können aus organischen Komponenten bestehen u.a. Polysaccharide, Proteine und Fetten (Laabs 2004). Der Einfluss der Vorbehandlung, Ozonung und/oder Flockung auf die Substanzgruppe wird im Folgenden dargestellt.

Die Ozonung verändert die Partikelgrößenverteilung und die Oberflächenladung von Partikel und Kolloiden. Dies wirkt sich positiv auf die Filtrationsleistung aus, wenn die Partikel die Membranporen besser passieren können oder sich als durchlässiger Filterkuchen ablagern. Allerdings kann auch der gegenteilige Effekt auftreten, wenn sich vermehrt Kolloide bilden, die aufgrund ihrer Größe die Membranporen verblocken. Neben der Partikelgrößenverteilung ändern sich außerdem die Eigenschaften der Partikel. Sie werden hydrophiler, wodurch sich auch die Affinität zum Membranmaterial ändert. (Roustan et al. 1980; Zhu et al. 2008)

Auf Partikeln bzw. Kolloiden adsorbierte organische Moleküle werden durch die Ozonung hydrophiler und/oder in ihrem Molekulargewicht verringert. Beides führt zu einer Desorption von organischen Hüllen mineralischer Partikel und somit zu einer Destabilisierung der Partikel/Kolloide. Dieser Effekt wird u.a. in der Trinkwasseraufbereitung bei geringen Ozondosen genutzt um die Partikelzahl nach Flockung und Filtration durch eine vorherige Ozonung zu verringern (Jekel 1998). Singer 1990 empfiehlt zur Ausnutzung dieses Effekts Ozondosen zwischen 0,4 und 0,8 mg O₃/mg DOC₀.

3.1.2 Material und Methoden

3.1.2.1 Funktionsweise der Nanoparticle Tracking Analyse

NTA Messungen wurden mit einem NanoSight NS500 (NanoSight Ltd., UK) durchgeführt. Dieses Gerät ist mit einer Durchflusszelle und einer Lichtquelle für einen grünen Laser (536 nm) ausgestattet. Zwei Schlauchpumpen befördern die Probe in die Durchflussmesszelle und spülen diese nach der Messung. In der Messzelle wird der Laser durch ein Prisma so abgelenkt, dass er die Probe durchleuchtet. In dem durch den Laser hell erleuchteten Gebiet können mit einer 20-fachen Vergrößerung Kolloide aufgezeichnet werden. Diese Kolloide erscheinen als einzelne Lichtpunkte, die sich mit der Brownschen-Molekularbewegung bewegen. Die mitgelieferte Software kann das aufgezeichnete Video Bild für Bild auswerten und berechnet unter Berücksichtigung der Temperatur T und der Viskosität η den Diffusionskoeffizienten Dt und daraufhin den hydrodynamischen Durchmesser d (Stokes-Einstein-Gleichung (Carr et al. 2009)). Je kleiner das Kolloid, desto größer die in einer bestimmten Zeit zurückgelegten Strecke. Angaben zur Umsetzung als online-Messung sind dem Detailbericht D3.1 (Boulestreau 2013) zu entnehmen.

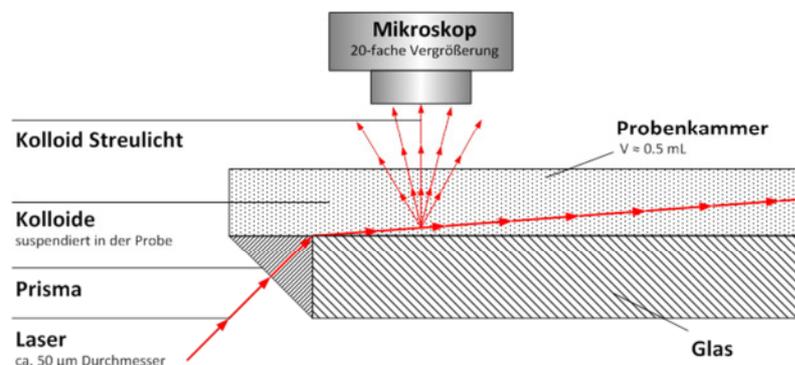


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Messzelle

3.1.3 Ergebnisse zur Kolloidanalyse

Nachdem die Messmethode und das Messprotokoll entwickelt waren, konnten im Labor der Wasserreinheit, TU Berlin, Messungen durchgeführt werden, die den Einfluss der Vorbehandlungen auf die Partikelgrößenverteilung zum Gegenstand hatten. Hierbei kamen Ozondosen von 0 - 15 mg O₃/L (0 - 1,2 mg O₃/mg DOC) und Flockungsmittelkonzentrationen von 0 - 12 mg Fe/L zum Einsatz. Es wurden sowohl die Effekte jeder Vorbehandlung einzeln, als auch in Kombination untersucht. Für eine ausführliche Betrachtung sei auf den Bericht D3.1 (Boulestreau 2013) verwiesen.

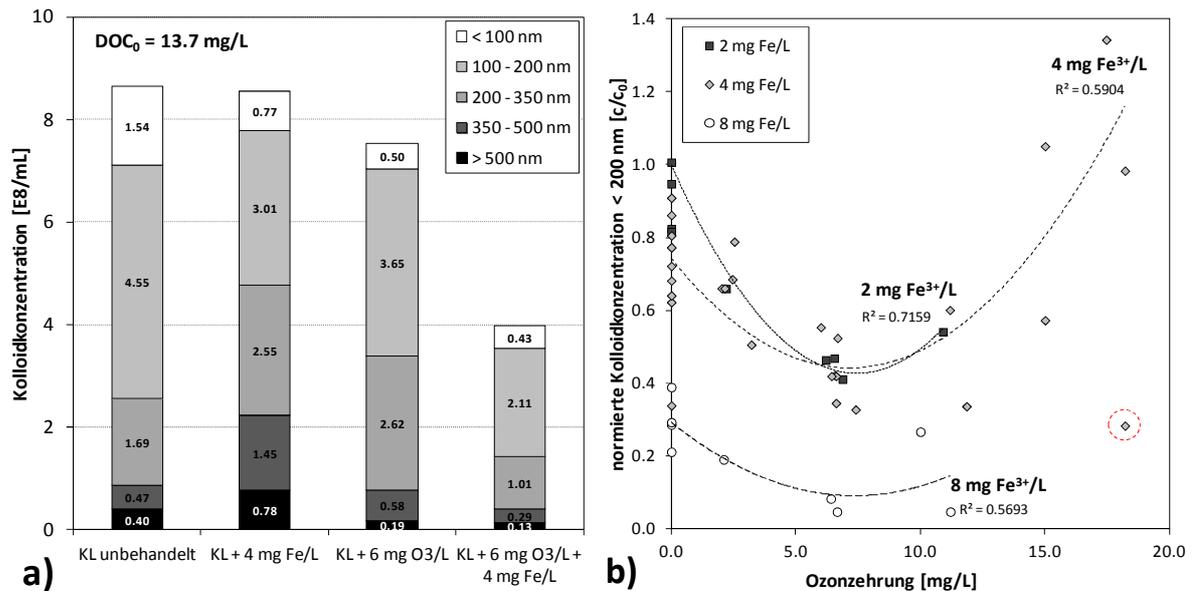


Abbildung 21: Einfluss der Vorozonung und nachfolgenden Flockung auf die Partikelanzahl unter 1 µm a) Größenverteilung, b) Partikelentfernung < 200 nm bei verschiedenen Ozon- und Flockungsmitteldosen (Schulz 2012)

Der Ablauf der Kläranlage Ruhleben wurde mit 6 mgO₃/L (≈ 0,45 mg O₃/mg DOC) und/oder mit 4 mg Fe/L behandelt. Die Kolloid/Partikelkonzentration, siehe Abbildung 21a, war bei Anwendung beider Vorbehandlungen mit ca. 50 % der Ausgangskonzentration am niedrigsten. Bei konstanter Flockungsmitteldosis und Variation der Ozondosis (siehe Abbildung 21b) war eine deutliche Abnahme der Partikelkonzentration mit einem Minimum bei einer Ozondosis von 6 - 8 mg O₃/L (≈ 0,5 - 0,6 mg O₃/mg DOC) zu erkennen. Diese Dosis liegt im von Singer 1990 empfohlenen Bereich von 0,4 - 0,8 mg O₃/mg DOC.

Bei Dosen größer 10 mg O₃/L (> 0,8 mg O₃/mg DOC) stellte sich ein gegenteiliger Effekt ein, die Partikelanzahl stieg wieder an. Aus diesem Grund wird eine Ozondosis von 6 – 8 mg O₃/L (entspricht 0,5 – 0,6 mg O₃/mg DOC) für die Behandlung des Kläranlagenablaufs Ruhleben empfohlen.

Die in Kapitel 4 beschriebene Laboranlage zum Test der Membranfiltration (Amicon-Zelle) ermöglichte es, den Einfluss der Ozonung und Flockung auf das Filtrationsverhalten bzw. dem Fouling, zu ermitteln und gleichzeitig die Partikelanzahl bzw. Größenverteilung zu bestimmen. Bei den Amicon-Versuchen wurden Ozondosen von 0, 2, 6 und 10 mg O₃/L mit Flockungsmittelkonzentrationen von 2, 4 und 8 mg Fe/L kombiniert und sowohl der Foulingwiderstand als auch die Partikelanzahl bestimmt. Der Foulingwiderstand wurde auf den Foulingwiderstand der unbehandelten Probe normiert und über der Ozondosis aufgetragen (

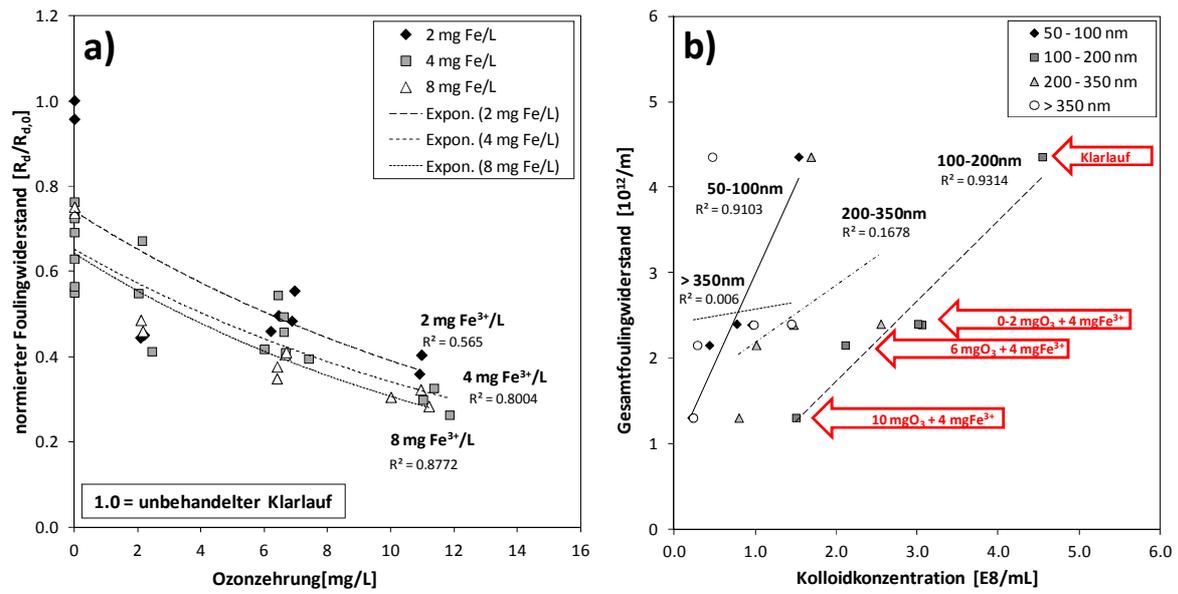


Abbildung 22a).

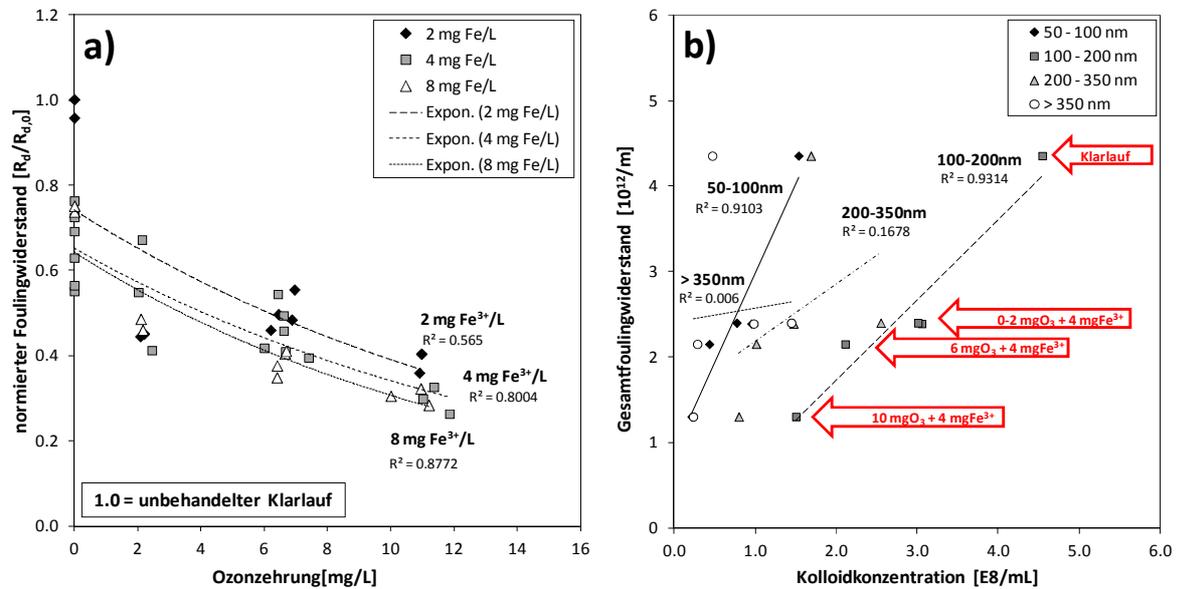


Abbildung 22b zeigt für einen Versuchsdurchgang beispielhaft den Foulingwiderstand in Abhängigkeit zur Partikelkonzentration der verschiedenen Größenklassen (50-100, 100-200, 200-350 und > 350 nm).

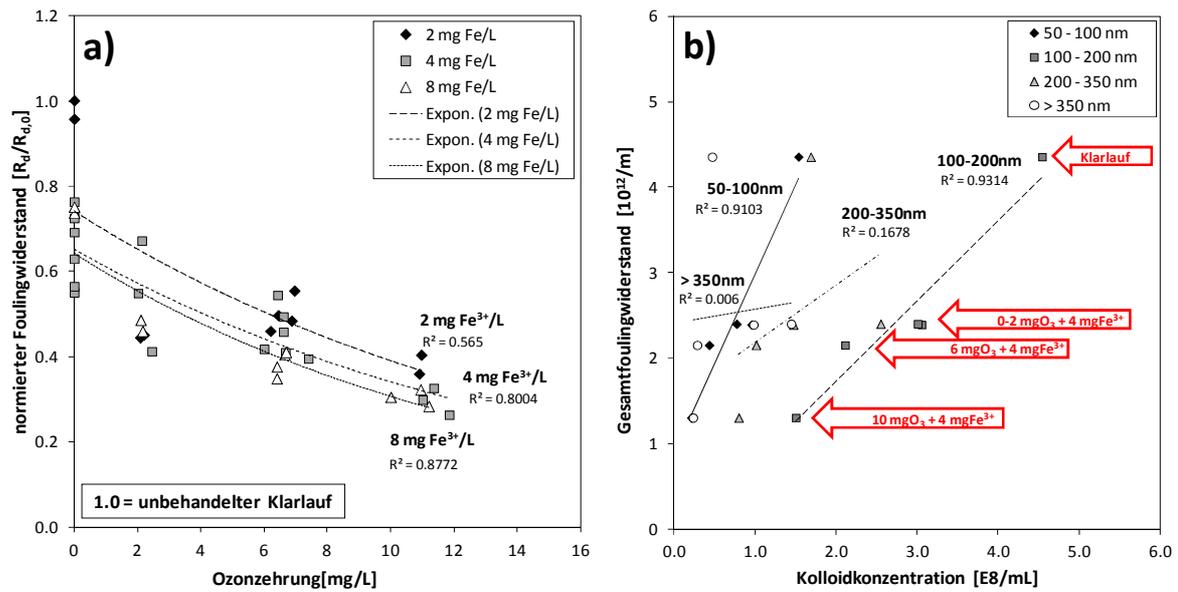


Abbildung 22: Einfluss der Ozonung mit anschließender Flockung: a) Gesamtfoulingwiderstand bezogen auf die unbehandelte Probe, b) Konzentration der kolloidalen Fraktionen und der zugehörige Gesamtfoulingwiderstand (Schulz 2012)

Die Flockung verringerte den Foulingwiderstand um 5 – 35 %, abhängig der Flockungsmittelkonzentration. Eine weitere signifikante Steigerung der Filtrationsleistung wurde durch eine Vorozonung erreicht. Niedrige spezifische Ozondosen kombiniert mit einer Flockung verringerten den Foulingwiderstand um 45 – 65 %, während bei einer Ozondosis von 10 mg O₃/L der Foulingwiderstand um 75 % fiel. Wurde die Flockungsmittelkonzentration bei gleicher spezifischer Ozondosis erhöht, nahm der Foulingwiderstand geringfügig zu, dies resultierte aus der höheren Feststoffbelastung. Nichts desto trotz zeigt

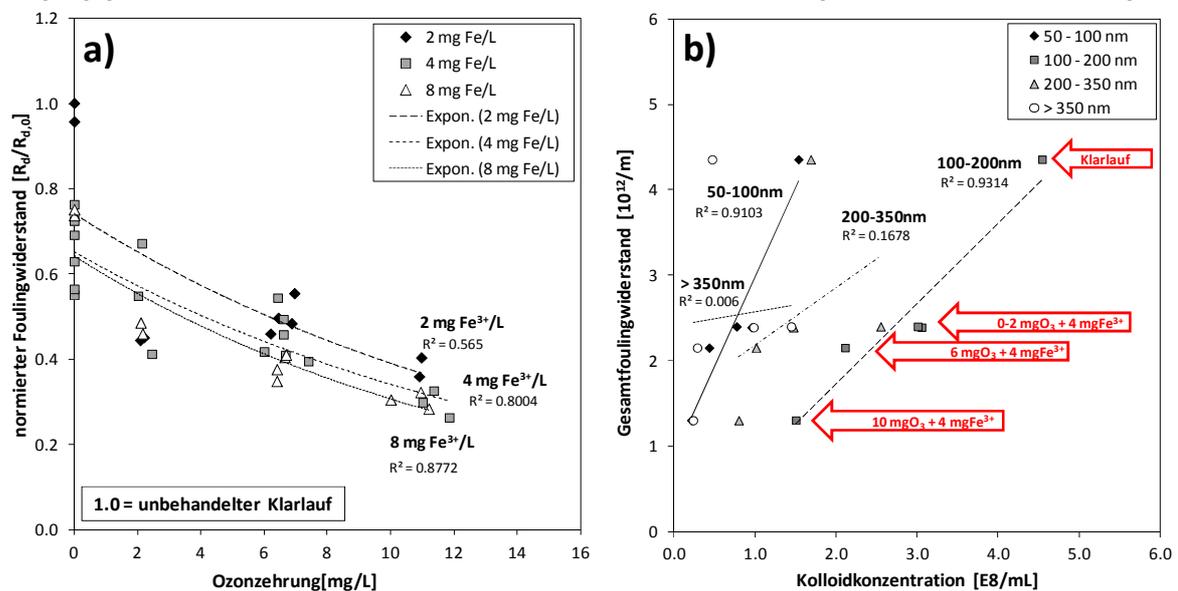


Abbildung 22a, dass der Foulingwiderstand durch eine Kombination von Ozonung und Koagulation erheblich verringert werden kann. Der Foulingwiderstand korreliert stark mit der Größenklassen 50 – 100 nm bzw. 100 - 200 nm (

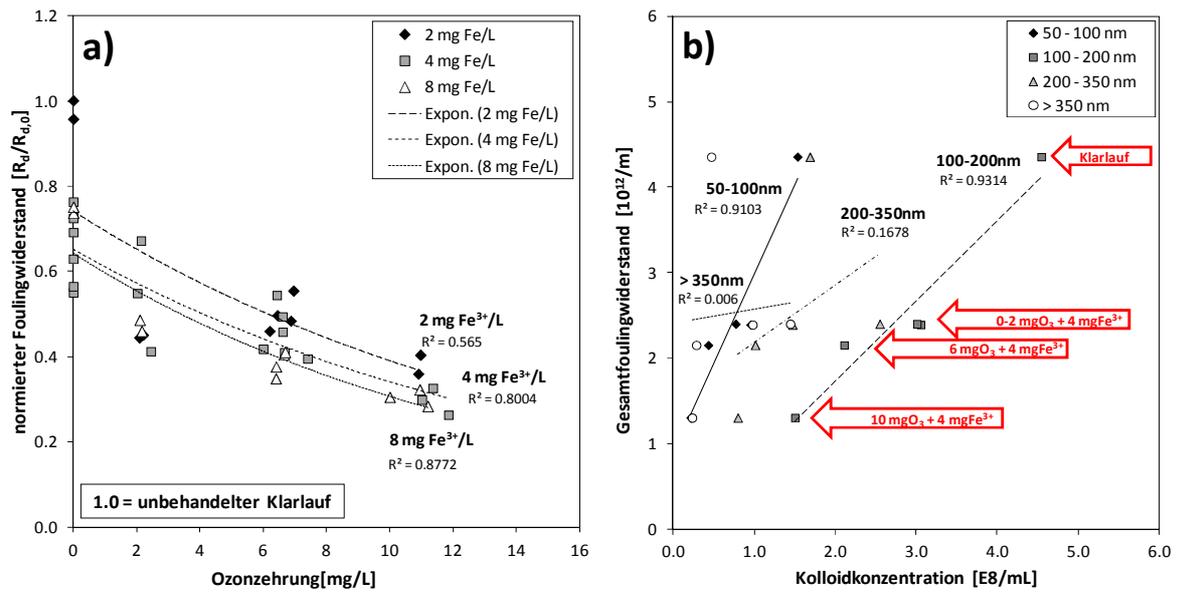


Abbildung 22b), so dass die beobachtete Verringerung des Foulingwiderstands v.a. aus der Konzentrationsverringern der Kolloide dieser Größenklasse resultiert. Kolloide > 200 nm zeigten hingegen keinen bzw. nur einen geringen Einfluss auf den Foulingwiderstand. Diese Ergebnisse verdeutlichen den zusätzlichen Informationsgewinn durch den Einsatz der NTA Messtechnik bei Untersuchungen des Foulingverhaltens von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen. Auch bei Einsatz als online-Messung konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen diesem Größenbereich und dem Druckanstieg der Versuchsanlage ermittelt werden (s. D3.1 Boulestreau 2013).

In Abbildung 23 ist der irreversible Anteil des Foulingwiderstandes aufgetragen. Auch hier wurden die Ergebnisse auf die mit den unbehandelten Proben erzielten Werte normiert und in Abhängigkeit der Ozondosis und Flockungsmittelkonzentration aufgetragen.

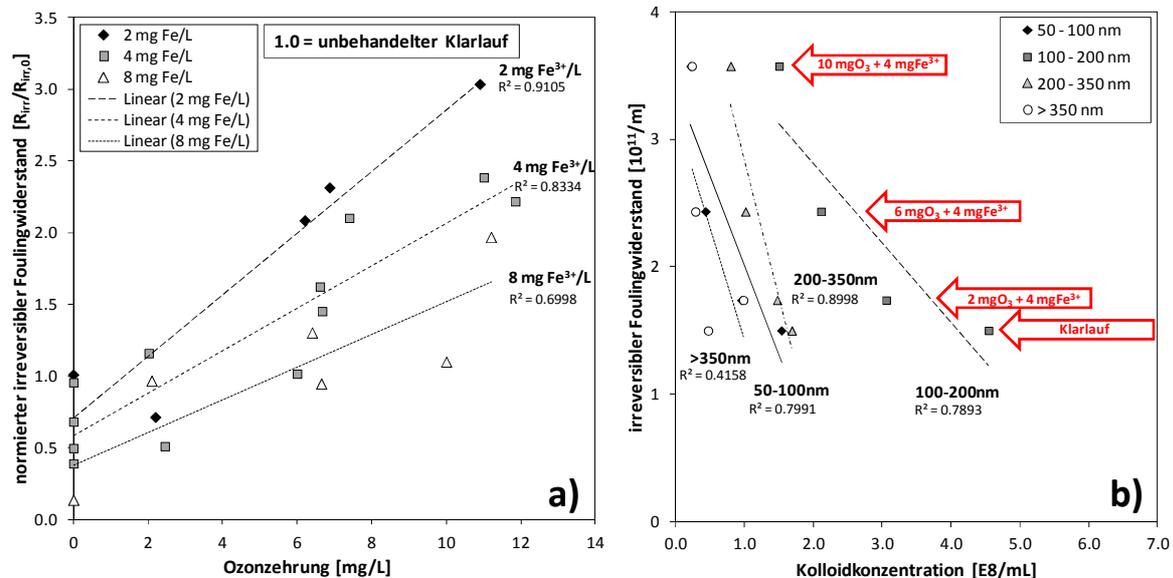


Abbildung 23: Einfluss der Ozonung mit anschließender Flockung auf den irreversibler Foulingwiderstand (a) sowie Einfluss der Konzentration der kolloidalen Fraktionen auf den irreversible Foulingwiderstand (b) (Schulz 2012)

Bei den ozonierten Proben wurde nach der Rückspülung eine geringere Wiederherstellung der Durchgängigkeit (Permeabilität) beobachtet. Je größer die Ozondosis war, desto größer war der irreversible Anteil des Foulings (bis zu 300 % der unbehandelten Probe). Bei Verwendung von 8 mgFe/L wurde der irreversible Foulingwiderstand auf 20 % der unbehandelten Probe reduziert. Dieser negative Effekt der Ozonung auf die Filtrationsleistung ist wahrscheinlich auf die Bildung kleiner und polarer Fraktionen zurückzuführen, die in die Membranpore eindringen und dort adsorbieren können (Genz et al. 2011). Bei Betrachtung des irreversiblen Anteils im Verhältnis zur Partikelkonzentration (Abbildung 23b) konnte kein sinnvoller Zusammenhang für alle vermessenen Größenklassen > 50 nm definiert werden. Die Bestimmungsgrenze von 50 nm liegt über dem nominellen Porendurchmesser, was bedeutet, dass die für das irreversible Fouling wahrscheinlich verantwortliche Größenfraktion mittels NTA nicht bestimmt werden kann.

3.2 Zusammenfassung Kolloidanalytik

Mit Hilfe der NTA war eine Analyse des Kolloidgehalts im Ablauf der Kläranlage Ruhleben für einen Anzahlbereich zwischen 10^7 und 10^9 Partikel/mL auch für ein Wasser mit einer anspruchsvollen Matrix möglich. Für den untersuchten Fall wurde ein Größenbereich von 50 - 500 nm untersucht, wobei nur > 100 nm eine quantitative Auswertung möglich war. Für den Bereich 50 - 100 nm war nur ein relativer Vergleich zwischen den einzelnen Proben möglich. Als wichtiger Schritt in der Probenvorbereitung hat sich die Proben-Vorfiltration (bei 5 μ m) herausgestellt. Dieser Schritt ist notwendig, um eine Verblockung der Messzelle bzw. die Abschattung kleiner Kolloide durch größere Partikel zu verhindern. Entscheidend ist es, diesen Schritt mit einem definierten und möglichst geringen Filtrationsvolumen (hier 30 mL) durchzuführen, damit die Kuchenfiltration auf dem Vorfilter den Kolloidgehalt der Probe nicht oder wenigsten gleichmäßig über alle Proben verringert.

Sowohl Ozonung als auch Flockung reduzierten den Gehalt an Kolloiden < 200 nm. Eine alleinige Flockung entfernte bevorzugt Kolloide < 200 nm und verschob die Partikelgrößenverteilung hin zu größeren Radien. Die Kombination aus Vorozonung und Flockung verbesserte die Verringerung der Kolloidgehalte gegenüber der Flockung ohne Ozonung. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Destabilisierung von Kolloiden/Partikeln wurde bei spezifischen Ozondosen von 0,5 - 0,6 mg O_3 /mg DOC_0 erreicht. Dies war unabhängig von der eingesetzten Flockungsmitteldosierung.

Die Begleitung der Versuche zur Kolloidanalytik durch Membranfiltrationsversuche haben gezeigt, dass der Gesamtfoulingwiderstand einer Ultrafiltrationsmembran stark vom Gehalt an Kolloiden < 200 nm abhängt. Durch Reduktion des Gehalts von Kolloiden in diesem Bereich durch Ozonung und Flockung sank auch der Gesamtfoulingwiderstand an der Membran. Im Gegensatz zum Gesamtfoulingwiderstand ließ sich der irreversible Anteil dieses Widerstandes durch eine Ozonung nicht senken. Im Gegenteil: Bei steigenden Ozondosen nahm der irreversible Anteil zu, obwohl der Kolloidgehalt < 200 nm sank. Als Ursache werden Oxidationsprodukte vermutet, die sich im Größenbereich < 50 nm finden und somit der NTA nicht zugänglich sind (siehe auch D 4.2 Godehardt et al. 2013).

Zusammenfassung

- Wasserinhaltsstoffe, die für das Fouling verantwortlich sind, haben Molekülgrößen im Bereich der Membranporen

- Bei Kombination von Ozonung und Flockung ergibt sich ein Optimum der Kolloidanzahlverringerung bei 0,5 - 0,6 mg O₃/mg DOC
- Der Gesamtfoulingwiderstand der untersuchten Ultrafiltrationsmembran korreliert stark mit Kolloiden in den Größenklassen 50 – 100 nm bzw. 100 - 200 nm
- Das irreversible Fouling stieg durch eine vorherige Ozonung im Vergleich zur alleinigen Flockung an.
- Die Verbindungen, die das irreversible Fouling verursachen, konnten mit der Nanoparticle Tracking Analyse nicht erfasst werden.

3.3 Optimierung der Flockung vor der Mikrosiebung mit Hilfe der Partikelmessung

3.3.1 Messtechnik: WaterViewer

Der online Partikelzähler "WaterViewer" der Firma Pamas wurde im Ablauf der Mikrosiebanlage installiert. Ausgestattet mit einem Sensor (Typ HCB-LD-25/25) für einen Größenbereich von 1 - 200 µm und einer automatischen Reinigungseinheit ist das Gerät auch für den Einsatz im Kläranlagenablauf Proben geeignet. Die automatische Spülung wurde mit 1 % Salzsäure durchgeführt.

3.3.2 Optimierung der Rührwerksleistung

Als Beispiel für die Arbeiten mit dem Partikelzähler sei hier die Optimierung der Rührwerksgeschwindigkeit im Koagulationstank der Mikrosiebanlage aufgeführt. Alle weiteren Details finden sich in D3.1 (Boulestreau 2013). Bei einem konstanten Durchfluss von 20 m³/h (~ Trockenwetterspitze) sowie 2,4 mg Al/L Flockungsmittel und 2 mg/L Flockungshilfsmittel wurde die Rührwerksgeschwindigkeit und somit der Energieeintrag in den ersten Tank der Anlage variiert. Die Gesamtpartikelzahl und die Trübung wurden im Ablauf des Mikrosiebes kontinuierlich gemessen, um den Einfluss des Energieeintrags zu verfolgen.

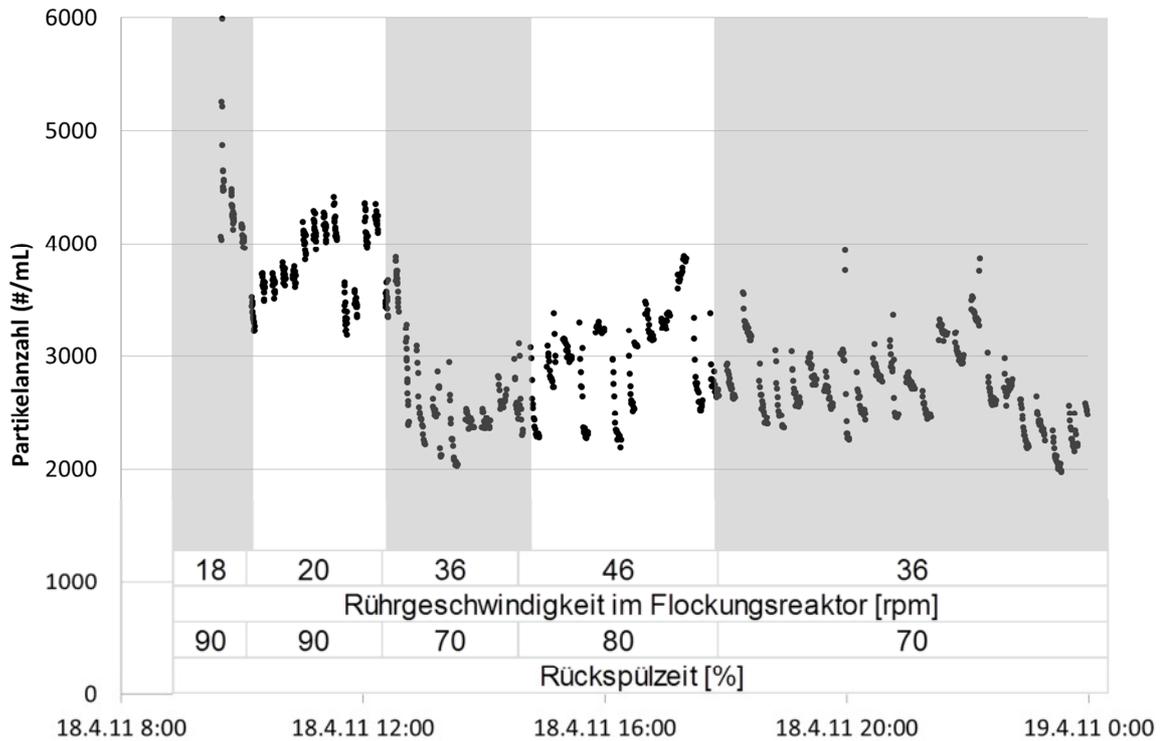


Abbildung 24: Variation der Rührergeschwindigkeit im Flockungsreaktor (Gesamtpartikelgehalt 1-200 μm)

Für die Rührwerksgeschwindigkeit wurde ein Optimum bei 36 rpm gefunden, d.h. die Partikelanzahl im Filtrat war am niedrigsten und auch die Spüldauer war mit 70 % geringer als bei 20 bzw. 47 rpm. Eine geringe Spüldauer ist neben der Partikelanzahl ein guter Indikator für die Qualität der Flockung. Es werden große und stabile Flocken gebildet, die als durchlässiger Filterkuchen auf dem Mikrosieb abgeschieden werden. Im Gegensatz zur Partikelmessung konnte mittels einer online Trübungsmessung kein Einfluss der Rührwerksleistung auf die Ablaufqualität gefunden werden.

3.3.3 Zusammenfassung Partikelzählung

Die Untersuchungen mittels online Partikelzählung haben gezeigt, dass dieser messtechnische Ansatz erfolgreich zur Optimierung der Flockung vor der Mikrosiebung eingesetzt werden kann. Sowohl die Ablaufqualität als auch der Energiebedarf für die Spülung konnte optimiert werden. Für den Dauerbetrieb ist jedoch eine Trübungsmessung ausreichend, da einerseits der Betreuungsaufwand deutlich geringer ist und andererseits im alltäglichen Betrieb der Zusatznutzen der Partikelzählung gering ausfällt. Der Einsatz der Partikelzählung wird daher nur für die Inbetriebnahme und punktuelle Optimierung der Flockung empfohlen.

Kapitel 4

Untersuchungen zum Membranfouling

4.1 Einleitung

Im Arbeitspaket (AP) 4 des OXERAM II Projektes wurden vorrangig Laboruntersuchungen zum Membranfouling durchgeführt. Dazu zählten folgende Teilaspekte:

- Identifizierung der Wasserinhaltsstoffe, welche hauptverantwortlich für das Fouling bei der Niedruckmembranfiltration sind.
- Einfluss von Vorbehandlungsmaßnahmen wie Ozonung und Flockung auf diese Wasserinhaltsstoffe.
- Auswirkungen der Vorbehandlungsmaßnahmen auf den Membranfiltrationsprozess.
- Ursachenforschung für verbesserte bzw. verschlechterte Filtrationseigenschaften.

Eine weitere Aufgabe im AP 4 stellte die Erarbeitung einer robusten Analysemethode zur Bestimmung des Oxidationsnebenproduktes Bromat im Kläranlagenablauf dar. Anschließend wurde die Bildung von Bromat (und NDMA) durch die Ozonung untersucht.

4.2 Material und Methoden

4.2.1 Testwässer und Vorbehandlung

4.2.1.1 Kläranlagenablauf Ruhleben

Für die verschiedenen Filtrationsversuche wurde der Kläranlagenablauf aus dem Großklärwerk Berlin-Ruhleben verwendet (Ausnahme siehe 4.3.3.3). Der für die Experimente benutzte Kläranlagenablauf wurde wenige Stunden vor der Versuchsdurchführung im KA Ruhleben entnommen und für die Filtrationsversuche auf 20 °C (-/+ 3 °C) vor Versuchsbeginn temperiert.

4.2.1.2 Ozonung und Flockung

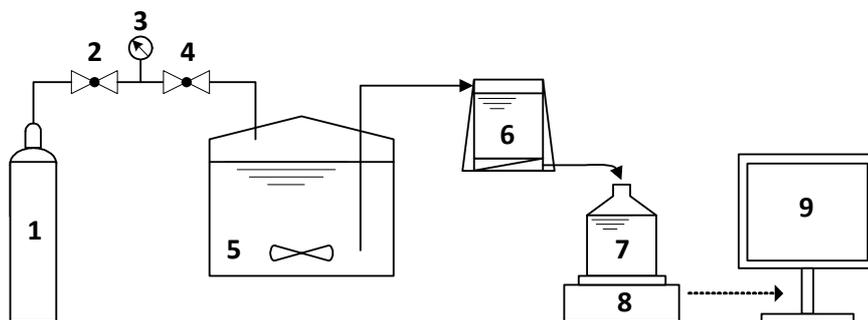
Die Ozonung sowie die Flockung wurden im Semi-Batch-Ansatz in einem 4 L Rührreaktor durchgeführt. Für die Versuche wurde das Ozon mit einem Ozongenerator der Firma WEDECO (Typ Modular 8HC, ITT WEDECO GmbH, Deutschland) erzeugt. Der Ozon eintrag in den Rührreaktor erfolgte bis zu der gewünschten Ozonzehrung über ein perforiertes Rohr und bei einer Rührgeschwindigkeit von 360 Umdrehungen pro Minute. Für die Berechnung der spezifischen Ozonzehrung wurde der DOC der Wasserprobe vor der Ozonung gemessen. Die Flockung mit Eisen bzw. Aluminium erfolgte analog dem DVGW Arbeitsblatt W 218 DVGW 1998 im selben Reaktor.

4.2.2 Amicon® Laborfiltrationsanlage

Die Membranfiltrationsversuche erfolgten mit Amicon® Filtrationszellen (Stirred Cells 8200, Millipore Corporation, Billerica/USA) im Dead-End-Betrieb. Hierzu wurden Ultrafiltrationsflachmembranen aus hydrophilisiertem Polyethersulfon (MICRODYN NADIR

UP150, molekulare Trenngrenze: 150 kg/mol, abweichend im Kapitel 4.3.3.2) genutzt. Abbildung 25 zeigt den schematischen Versuchsaufbau.

Die nur im Dead-End Betrieb verwendbaren Amicon® Zellen bieten eine wirksame Membranfläche von 28,7 cm². Mittels einer Stickstoffgasflasche und einem regelbaren Druckminderer mit Manometer wurde eine über die gesamte Versuchsdauer konstante transmembrane Druckdifferenz (TMP, Referenz TMP = 1 ± 0,05 bar) erzeugt. Für jeden Versuch wurde ein neues Membranstück ausgestanzt und über mindestens 24 Stunden in Reinstwasser eingelegt. Anschließend folgte eine Spülung mit 2 L Reinstwasser, um Rückstände aus dem Herstellungsprozess zu entfernen. Eine Fluxbestimmung, ebenfalls mit Reinstwasser, wurde direkt vor Versuchsbeginn durchgeführt, wobei nur Membranen mit einem Reinstwasserflux innerhalb einer Schwankungsbreite von 20 % verwendet wurden.



- | | |
|------------------------------|--|
| 1 Stickstoffgasflasche | 6 Filtrationszelle mit Flachmembran (V = 200 mL) |
| 2 Druckregler | 7 Permeatbehälter |
| 3 Manometer | 8 Elektronische Waage |
| 4 Ventil | 9 Computer zur Datenaufzeichnung |
| 5 Vorlagetank (Feed; V = 4L) | |

Abbildung 25: Schematischer Aufbau der Amicon® Laborfiltrationsanlage

Das Filtrationsvolumen pro Versuch lag in der Regel bei 500 mL. Anschließend wurde die Membran mit 50 mL Permeat zurückgespült (TMP = 1,0 bar).

Durch eine elektronische Laborwaage (Sartorius PT 1500, Sartorius, Göttingen) wurde die Gewichtszunahme des gesammelten Permeats kontinuierlich aufgezeichnet und die Abnahme der Permeabilität berechnet. Filtrationseigenschaften der Proben wurden anhand der Parameter Gesamtfoulingwiderstand (Foulingwiderstand nach der Filtration) und irreversiblen Foulingwiderstand (Foulingwiderstand nach der Rückspülung) charakterisiert.

4.2.3 Analytik

4.2.3.1 DOC Charakterisierung mit LC-OCD

Die LC-OCD Analytik des Herstellers *DOC-Labor Dr. Huber* ermöglicht die Auftrennung der in einer Wasserprobe enthaltenen organischen Moleküle anhand ihrer Größe. Die Auftrennung erfolgt nach dem Prinzip der Größenausschlusschromatographie in einer Trennsäule. Je größer die Moleküle, desto geringer fallen die Wechselwirkungen mit der

stationären Phase aus. Diesem Mechanismus folgend verlassen die Moleküle in der Regel ihrer Größe nach geordnet die Trennsäule. Im Anschluss an die Trennsäule wird kontinuierlich die UV-Absorption bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm bestimmt und die organischen Verbindungen im *Grätzel-Dünnschichtreaktor* mittels UV-Strahlung ($\lambda = 185$ nm) oxidiert und anschließend über einen Infrarotdetektor quantifiziert.

Verschiedene Trennsäulen (HW50S / HW55S / HW65S) mit unterschiedlichen Trenneigenschaften wurden für die Chromatographie verwendet. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mit Dextran- und Polyethylenglykol-Standards. Weiterführende Informationen zu diesem System sind in der Literatur dokumentiert (Huber et al. 2011).

4.2.3.2 Spurenstoffanalytik

Die am Fachgebiet Wasserreinigung durchgeführte Bromatanalytik wurde mit einem LC-MS/MS Gerät der Firma Thermo Fisher Scientific realisiert. Für die Analyse wurde eine Methode von Snyder et. al 2005 modifiziert und weiterentwickelt. Als interner Standard wurde Br^{18}O_3 verwendet und die qualitative und quantitative Analyse erfolgte über die Masse-Ladungs-Verhältnisse von 112,9 und 110,9 Th. Mit der Methode konnte Bromat ohne weitere Aufbereitung bis zu einer Konzentration von 0,5 $\mu\text{g/L}$ im Kläranlagenablauf quantifiziert werden.

Die Analyse von N-Nitrosodimethylamin (NDMA) konnte an der TU Berlin nicht durchgeführt werden. Für den molekular sehr kleinen Stoff ist für eine verlässliche Quantifizierung ein hochauflösendes OrbiTrap Massenspektrometer notwendig. Folglich wurden in zwei Messkampagnen die NDMA-Konzentrationen im ozonierten Kläranlagenablauf am Rheinisch-Westfälischen Institut Für Wasser (IWW) im Rahmen von Auftragsmessungen bestimmt (Bestimmungsgrenze = 5 ng/L).

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Fouling von Niederdruckmembranen

Trotz der recht komplexen Abwassermatrix gelten gelöste organische Makromoleküle sowie organische Kolloide (Biopolymere) als Hauptverursacher des Membranfoulings von Niederdruckmembranen (Mikro- und Ultrafiltration) Filloux et al. 2012; Laabs et al. 2004; Zheng et al. 2010a.

Dieser Zusammenhang konnte auch innerhalb vom OXERAM II Projekt bestätigt werden. Abbildung 26 a) zeigt ein repräsentatives LC-OCD Chromatogramm vom Kläranlagenablauf der KA Berlin-Ruhleben und ein entsprechendes Chromatogramm der ultrafiltrierten Ablaufprobe. Der einzige markante Unterschied zwischen beiden Kurven besteht bei einer Elutionszeit von 30 – 45 min. Zu dieser Zeit eluieren die makromolekularen organischen Wasserinhaltsstoffe (Biopolymere). Folglich werden nur diese Stoffe an der Membran abgeschieden. Kleinere organische Stoffe, wie Huminstoffe oder organische Säuren, können die Membran passieren und besitzen dementsprechend einen sehr geringen Einfluss auf den Foulingprozess.

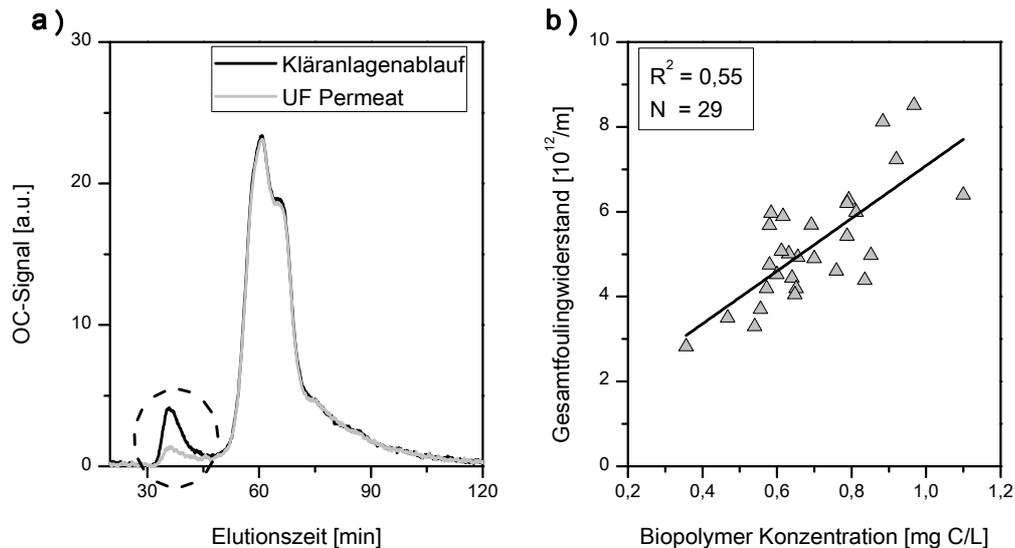


Abbildung 26: Exemplarisches LC-OCD Chromatogramm vom Kläranlagenablauf und dem Ultrafiltrationspermeat sowie Korrelation zwischen Gesamtfoulingwiderstand und Biopolymerkonzentration; a) LC-OCD Chromatogramme (HW55S Säule, UP150 Membran, Kreis = Biopolymere); b) Gesamtfoulingwiderstand über Biopolymerkonzentration (Membranfiltration (UP150) von Kläranlagenablauf über die gesamte Projektlaufzeit).

In Abbildung 26 b) ist der Gesamtfoulingwiderstand über die Biopolymerkonzentration für alle durchgeführten Filtrationsversuche (UP150 Ultrafiltrationsmembran) mit unbehandeltem Kläranlagenablauf aus Ruhleben aufgetragen. Hier verdeutlicht sich der Zusammenhang zwischen Biopolymeren im Kläranlagenablauf und Fouling bei der Niederdruckmembranfiltration. Mit steigender Biopolymerkonzentration steigt auch der Gesamtfoulingwiderstand.

Neben den Biopolymeren besitzen auch partikuläre Wasserinhaltsstoffe ($> 0,45 \mu m$) Einfluss auf den Gesamtfoulingwiderstand, jedoch sind diese aufgrund ihrer Größe sehr gut durch eine Rückspülung entfernbar und verursachen kein permanentes Fouling der Membran vgl. D3.1 (Boulestreau 2013).

4.3.2 Einfluss von Ozonung/Flockung auf die Biopolymere

Wie bereits in Kapitel 4.3.1 geschildert, besitzen die Biopolymere eine hohe Relevanz im Foulingprozess von Niederdruckmembranen. In weiteren Versuchen im Projekt wurde untersucht, welchen Einfluss eine Vorbehandlung mit Ozon und/oder Flockungsmitteln auf die Biopolymere besitzt.

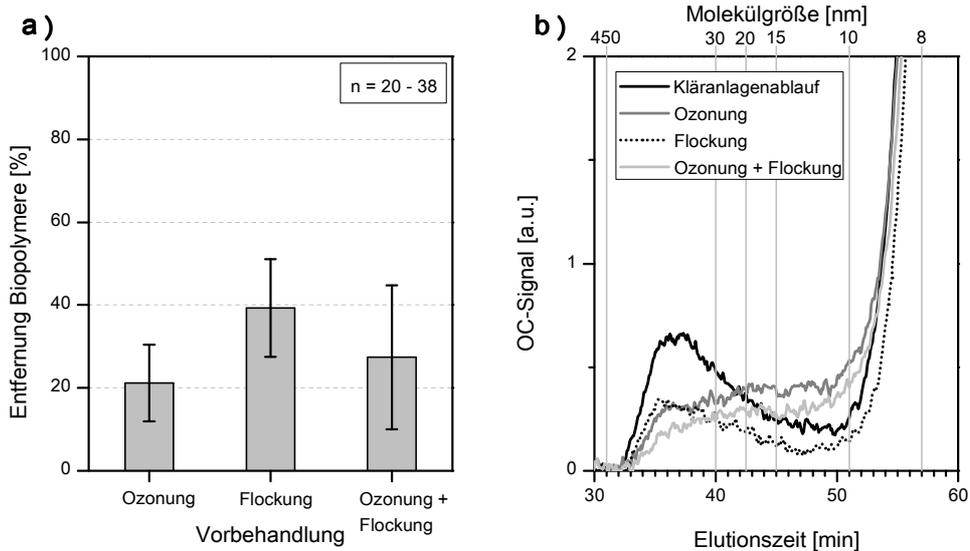


Abbildung 27: Entfernung und Transformation der Biopolymere durch verschiedene Vorbehandlungen; a) Entfernung (Mittelwerte mit Standardabweichung für alle Experimente innerhalb der gesamten Projektlaufzeit) der Biopolymere durch Ozonung ($Z_{\text{spez}} = 0,4 - 1,6 \text{ mgO}_3/\text{DOC}_0$), durch Flockung ($0,036 - 0,216 \text{ mmol Me}^{3+}/\text{L}$) und durch Ozonung + Flockung ($Z_{\text{spez}} = 0,4 - 1,6 \text{ mgO}_3/\text{DOC}_0$ und $0,036 - 0,216 \text{ mmol Me}^{3+}/\text{L}$) und b) repräsentatives LC-OCD Chromatogram (HW55S Säule, Ausschnitt Biopolymere) für die Vorbehandlungen.

In Abbildung 27 a) ist die durchschnittliche Entfernung der Biopolymere für die verschiedenen Vorbehandlungsprozesse abgebildet. Im Durchschnitt werden 20% der Biopolymere mit einer Ozonung entfernt. Weiteren Untersuchungen (DOC- und LC-OCD-Analytik) zeigen, dass es sich bei der Ozonung nicht um eine Entfernung der Biopolymere handelt, sondern eine Transformation der makromolekularen organischen Stoffe hinzu kleineren Stoffen stattfindet. Mit einer Flockung können unabhängig vom eingesetzten Flockungsmittel bis zu 50% der Biopolymere entfernt werden. Die Kombination aus Ozonung und Flockung führt insgesamt zu keiner verbesserten Entfernung der Biopolymere aus dem geklärten Abwasser. Die Entfernung ist im Durchschnitt sogar schlechter als bei der Flockung ohne vorgeschaltete Ozonung.

Detailliertere Informationen zur Transformation/Entfernung der Biopolymere durch die unterschiedlichen Vorbehandlungsprozesse liefert hier die LC-OCD Analyse, wie exemplarisch in Abbildung 27 b) dargestellt. Die Grafik verdeutlicht die Entfernung der Stoffe über den gesamten Größenbereich durch eine Flockung. Weiterhin zeigen die Chromatogramme eindeutig die Transformation der Stoffe in Moleküle $< 50 \text{ nm}$ durch eine Ozonung. Gerade diese Ozonungsprodukte können in der nachfolgenden Flockung nicht signifikant entfernt werden und erklären somit die verringerte Entfernung im Vergleich zur Flockung (vgl. Abbildung 27 a)).

Zusammenfassung

- Hohe Relevanz von gelösten organischen Makromolekülen und organischen Kolloiden (Biopolymere) beim Foulingprozess in der Niederdruckmembranfiltration konnte bestätigt werden.
- Mit einer Flockung können bis zu 50% der Biopolymere aus dem Kläranlagenablauf entfernt werden.
- Transformation der Biopolymere bei der Ozonung vorrangig in Stoffe kleiner 50 nm.
- Die Transformationsprodukte können durch eine nachfolgende Flockung nicht signifikant entfernt werden.

4.3.3 Filtrationsverhalten

4.3.3.1 Ultrafiltrationstests mit Kläranlagenablauf aus Ruhleben

Mit Membranfiltrationsversuchen im Labormaßstab sollte der Einfluss der verschiedenen Vorbehandlungsprozesse auf den Foulingprozess untersucht werden. Die nachfolgende Abbildung 28 zeigt den Gesamtfoulingwiderstand und den irreversiblen Foulingwiderstand für die unterschiedlichen Vorbehandlungen. Aufgetragen sind die Ergebnisse für alle Versuche mit der Ultrafiltrationsmembran UP150 (vergleichbar mit der organischen Membran in der Pilotanlage).

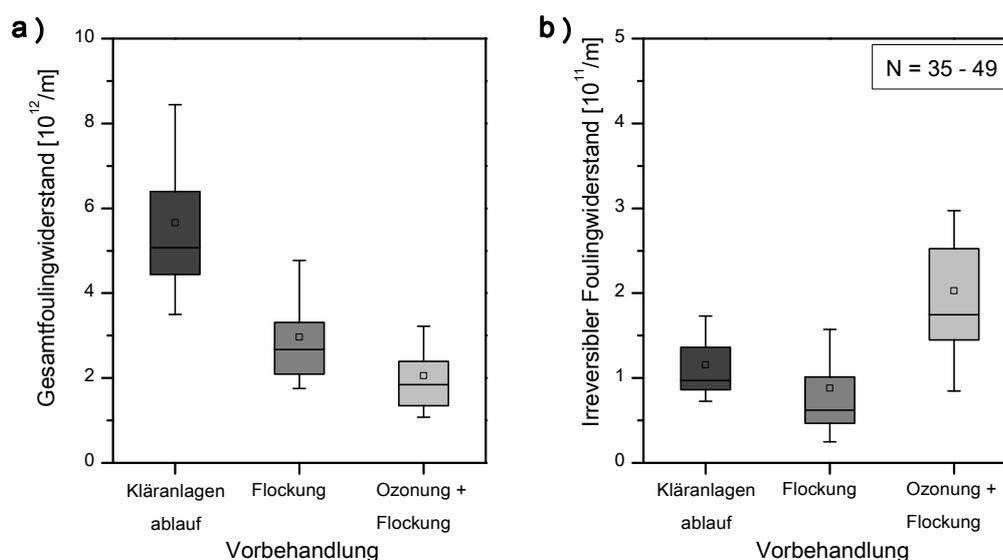


Abbildung 28: Boxplots vom Gesamt- und Irreversiblen Foulingwiderstand für die unterschiedlichen Vorbehandlungen; Flockung ($0,072 - 0,216 \text{ mmol Me}^{3+}/\text{L}$), Ozonung + Flockung ($Z_{\text{spez}} = 0,2 - 1,6 \text{ mgO}_3/\text{DOC}_0$ und $0,072 - 0,216 \text{ mmol Me}^{3+}/\text{L}$); Ergebnisse der gesamten Membranfiltrationsexperimente (UP150, $V = 500 \text{ mL}$, $\text{TMP} = 1,0 \text{ bar}$, erster Filtrationszyklus).

Die Ergebnisse zeigen eindeutig den höchsten Gesamtfoulingwiderstand für den unbehandelten Kläranlagenablauf. Auch die Schwankung ist hier am größten, was sowohl an der unterschiedlich hohen Konzentration der Biopolymere als auch deren unterschiedliche Zusammensetzung über den Zeitraum der Versuche liegt. Mit einer Flockung kann der Foulingwiderstand um ungefähr die Hälfte verringert werden. Durch eine zusätzliche Ozonung vor der Flockung kann der Gesamtfoulingwiderstand noch weitergehend verringert werden.

Betrachtet man den irreversiblen Foulingwiderstand so kann ein erhöhter irreversibler Foulingwiderstand für die Kombination aus Ozonung und Flockung als Vorbehandlung festgestellt werden. Dieser liegt im Durchschnitt sogar noch höher als der vom unbehandelten Kläranlagenablauf. Der niedrigste irreversible Foulingwiderstand kann mit einer Flockung erzielt werden. Eine Ozonung ohne nachfolgende Flockung erwies sich als ungeeignet für die Vorbehandlung von Kläranlagenablauf zur Ultramembranfiltration (keine verbesserten Filtrationseigenschaften und sehr starkes irreversibles Fouling, Daten nicht in der Abbildung aufgeführt).

Intensive weitergehende Versuche und Modellrechnungen (Daten hier nicht aufgeführt; siehe Hauptbericht) deuten auf ein verstärktes sog. In-Pore-Fouling bei zusätzlicher

Ozonung hin. Die Bildung von Ozonungsprodukten im Bereich der Membranporen (vgl. Kapitel 4.3.2) liefert eine plausible Erklärung für das In-Pore-Fouling und den in den Versuchen beobachteten erhöhten irreversiblen Foulingwiderstand (vgl. Abbildung 28b)).

4.3.3.2 Tests mit anderen Membranen

In weiteren Versuchen wurde das Filtrationsverhalten verschiedener Membranen mit unterschiedlichen Eigenschaften (Porengröße: 26 nm, 50 nm und 200 nm; Material: PES vs. PVDF) für die Flockung als auch die Ozonung + Flockung als Vorbehandlung untersucht. Nachfolgende Grafik zeigt die Ergebnisse der Versuche.

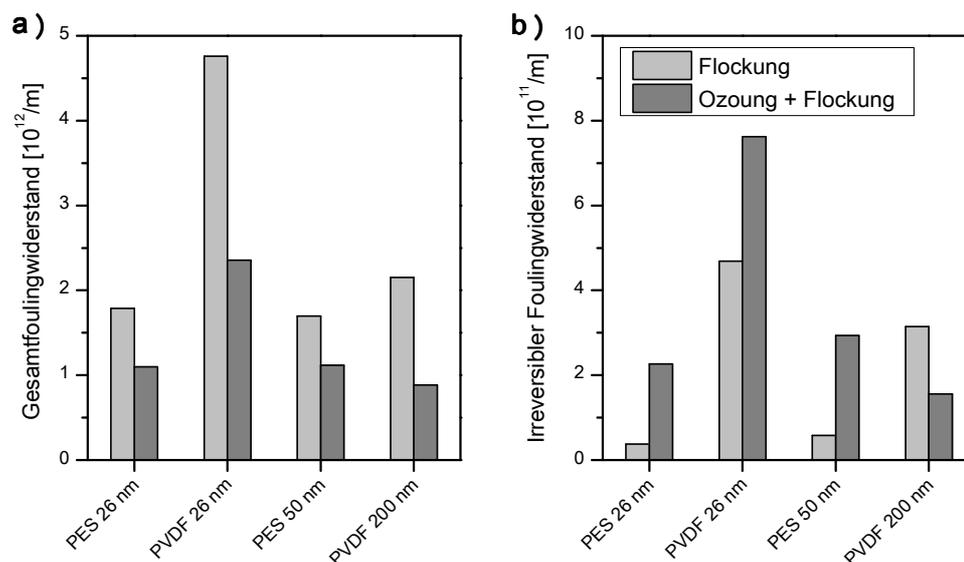


Abbildung 29: Foulingwiderstand für unterschiedliche Membranen mit Flockung und Ozonung + Flockung als Vorbehandlung; a) Gesamtfoulingwiderstand, b) Irreversibler Foulingwiderstand; Vorbehandlung: Flockung (8 mg Fe³⁺/L), Ozonung + Flockung (15 mg O₃/L + 8 mg Fe³⁺/L); Membranfiltration (V = 300 mL, TMP = 0,5 bar, erster Filtrationszyklus).

Für alle verwendeten Membranen konnte der Gesamtfoulingwiderstand durch eine zusätzliche Ozonung vor der Flockung im Vergleich zur alleinigen Flockung noch deutlich verringert werden (siehe Abbildung 29 a)). Betrachtet man den irreversiblen Foulingwiderstand für die untersuchten Membranen (siehe Abbildung 29 b)), ist dieser mit zusätzlicher Ozonung für die Membranen mit den engeren Poren (26 – 50 nm, Ultrafiltrationsbereich) deutlich erhöht. Im Gegensatz dazu ist bei der untersuchten Mikrofiltrationsmembran (PVDF, 200 nm) mit zusätzlicher Ozonung vor der Flockung der irreversible Foulingwiderstand niedriger. LC-OCD Analysen der Membranpermeate (Daten hier nicht gezeigt, siehe Bericht D4.2 (Godehardt et al. 2013)) deuten darauf hin, dass die Ozontransformationsprodukte (vgl. Kapitel 4.3.2) die Mikrofiltrationsmembran (Porengröße = 200 nm) nahezu ungehindert passieren können, währenddessen sie von den Ultrafiltrationsmembranen (Poren < 50 nm) zurückgehalten werden. Dies kann das verringerte irreversible Fouling bei der Mikrofiltration erklären.

4.3.3.3 Vergleich mit anderen Kläranlagenabläufen

In weiteren Versuchen wurde der Einfluss einer Vorbehandlung mit Ozon/Flockungsmittel auf das Filtrationsverhalten verschiedener Berliner Kläranlagenabläufe untersucht. Hierfür wurden in einem Zeitfenster von 6 Stunden die Berliner Kläranlagen Ruhleben (RUH), Wassmannsdorf (WAS), Münchehofe (MUE) und Schönerlinde (SCH) bei Trockenwetterabfluss beprobt. Anschließend wurden nach der Flockung bzw. der Ozonung + Flockung Filtrationsversuche mit der Ultrafiltrationsmembran (UP150) durchgeführt. Abbildung 30 zeigt die Ergebnisse für die Versuche.

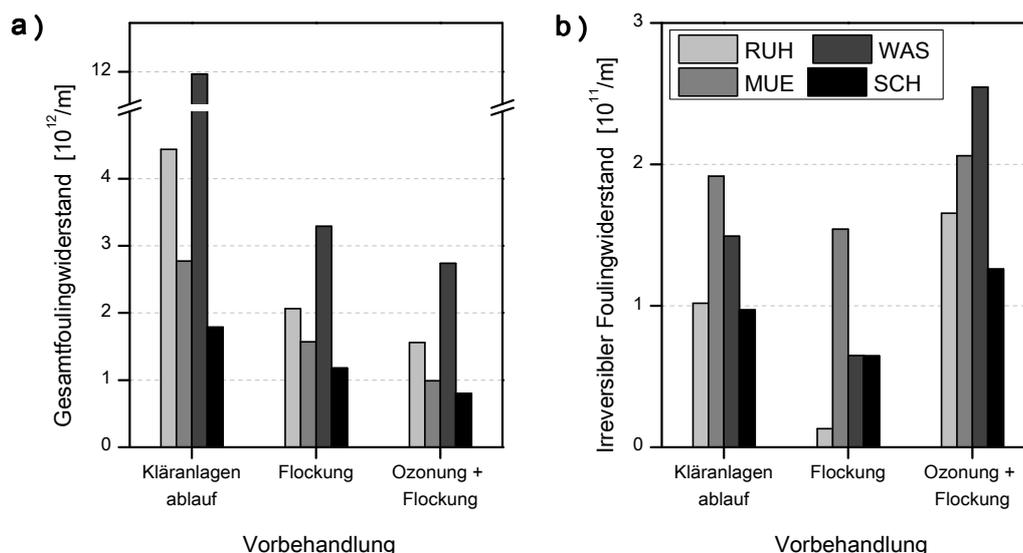


Abbildung 30: Foulingswiderstand verschiedener Berliner Kläranlagenabläufe bei unterschiedlicher Vorbehandlung; a) Gesamtfoulingswiderstand, b) Irreversibler Foulingswiderstand; Vorbehandlung: Flockung (4 mg Fe^{3+} /L), Ozonung + Flockung (6 mg O_3 /L + 4 mg Fe^{3+} /L); Membranfiltration (UP150, $V = 500$ mL, $TMP = 1,0$ bar, erster Filtrationszyklus).

Deutlich zu erkennen ist der vergleichbare Trend im Filtrationsverhalten bei den 4 verschiedenen Kläranlagenabläufen und unterschiedlicher Vorbehandlung. Trotz unterschiedlicher absoluter Werte (bspw. hohe Werte für Wassmannsdorf und niedrige Werte für Schönerlinde, siehe Abbildung 30) ist der Trend vergleichbar. Ozonung in Kombination mit einer Flockung führt einerseits zum niedrigsten Gesamtfoulingswiderstand (siehe Abbildung 30 a)) aber produziert andererseits das höchste irreversible Foulings (Abbildung 30 b)). Wie bereits in den Versuchen mit dem Kläranlagenablauf vom Klärwerk Ruhleben beobachtet (vgl. Kapitel 4.3.3.1) liefert auch hier eine Flockung als Vorbehandlung zur Ultrafiltration die besten Ergebnisse und führt zum geringsten irreversiblen Foulings.

Zusammenfassung

- Mit einer Flockung kann der Gesamtfoulingwiderstand im Vergleich zum unbehandelten Kläranlagenablauf um ca. 50% reduziert werden.
- Durch eine Flockung wird der niedrigste irreversible Foulingwiderstand erreicht.
- Eine zusätzliche Ozonung vor der Flockung kann den Gesamtfoulingwiderstand noch weitergehend reduzieren, allerdings wird bei UF Membranen ein zusätzlicher irreversibler Foulingwiderstand erzeugt.
- Ursache für den erhöhten irreversiblen Foulingwiderstand sind organische Ozontransformationsprodukte im Bereich der Poren der Ultrafiltrationsmembran.
- Versuche mit einer organischen Mikrofiltrationsmembran zeigten kein erhöhtes Fouling bei zusätzlicher Ozonung vor der Flockung, was die Ergebnisse der keramischen Mikrofiltrationsmembran in den Pilotversuchen bestätigt.
- Die Ergebnisse aus den Filtrationsversuchen mit dem Kläranlagenablauf aus Berlin Ruhleben sind qualitativ mit denen anderer Berliner Kläranlagenabläufe vergleichbar.

4.3.4 Oxidationsnebenprodukte

Ein Nachteil bei der Ozonung von Kläranlagenablauf ist die Bildung von potenziell gesundheitsschädlichen Oxidationsnebenprodukten. Aufgabe der TU Berlin war es die Bildung ausgewählter Oxidationsnebenprodukte bei der Ozonung zu analysieren.

4.3.4.1 Bromat

Bromat wurde im Zeitraum zwischen März 2011 – Dezember 2012 sowohl mit Ozonungsexperimenten im Labor als auch an der Ozonungsanlage der Pilotanlagen im Klärwerk Ruhleben kontinuierlich gemessen. Abbildung 31 zeigt die Ergebnisse der durchgeführten Bromatmessungen. Die Bromatkonzentrationen sind als Boxplots über verschiedene Ozonzehrungen aufgetragen.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine erhöhte Bildung von Bromat (Konzentrationen $> 10 \mu\text{g/L}$) generell erst bei Ozonzehrungen größer $10 \text{ mg O}_3/\text{L}$ (spezifische Ozonzehrung $Z \sim 0.8 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}_0$) stattfindet.

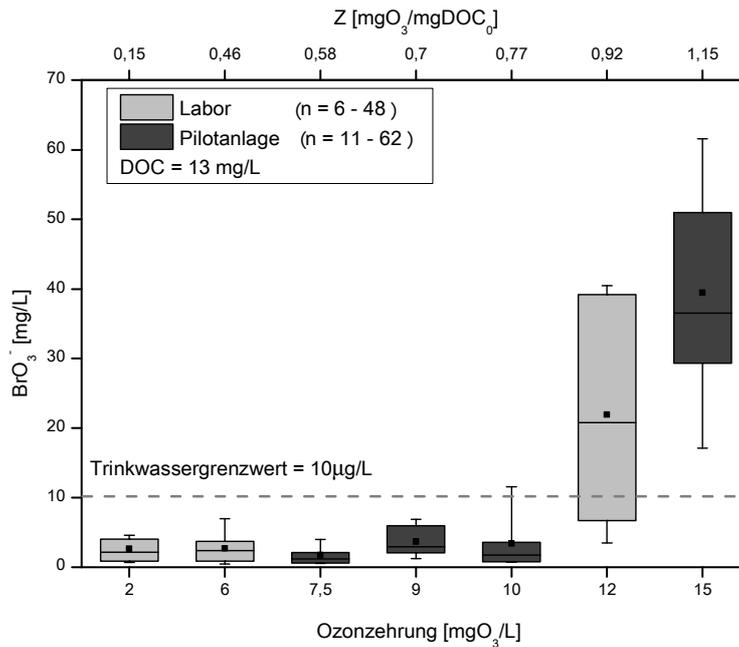


Abbildung 31: Bromatbildung bei verschiedenen Ozonzehrungen für die Laborexperimente und das Pilotanlagenmonitoring; Zeitraum: März 2011 – Dezember 2012; spezifische Ozonzehrung wurde für einen DOC = 13 mg/L berechnet.

4.3.4.2 NDMA

An den Pilotanlagen im Klärwerk Ruhleben wurden zwei Messkampagnen zur Bildung von NDMA bei spezifischen Ozonzehrungen zwischen 0 und 1,2 mg O₃/mg DOC₀ durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen nur eine sehr geringe Bildung von NDMA. Sämtliche quantifizierte Konzentrationen lagen unterhalb von 20 ng/L und teilweise unterhalb der Bestimmungsgrenze (5 ng/L).

Zusammenfassung

- Ein Messmethode zur Bestimmung von Bromat mit einer Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/L konnte erfolgreich an der TU Berlin etabliert werden.
- Laborexperimente und das Monitoring der Pilotanlagen zeigen eine erhöhte Bildung von Bromat (Konzentrationen > 10 µg/L) erst ab spezifischen Ozonzehrungen $Z > 0,8$ mg O₃/mg DOC₀.
- Die Bildung von NDMA bei der Ozonung von Kläranlagenablauf aus Ruhleben kann als sehr gering eingestuft werden.

Kapitel 5

Untersuchung der Einsetzbarkeit der Mikrosiebung für die weitergehende Phosphorentfernung

Ein zentraler Bestandteil des Projektes war die Überprüfung der Leistungsfähigkeit einer Mikrosiebung mit vorgeschalteter zweistufiger Fällung und Flockung, da bei Antragstellung deutliche Kostenvorteile gegenüber der Raumfiltration möglich schienen. 2009 hatte sich in Vorversuchen (14 Tage) angedeutet, dass TP-Konzentrationen unter 120 µg/L mit Mikrosieben erreichbar sind. Diese Annahme war durch langfristige Pilotversuche zu bestätigen, um Erkenntnisse über die Zuverlässigkeit des Verfahrens im Dauerbetrieb zu erhalten. Zielstellungen der Arbeiten zur Mikrosiebung sind:

- Validierung der Ablaufqualität über verschiedene Lastfälle und Jahreszeiten hinweg (Phosphor, Suspendierte Feststoffe, Chemischer Sauerstoffbedarf)
- Optimierung der Flockungsbedingungen (Einmischung, Auswahl der Chemikalien)
- Ermittlung der Spülwassermenge und dessen Zusammensetzung
- Ermittlung der Betriebszuverlässigkeit und notwendiger Reinigungsarbeiten an den Sieben
- Ermittlung der Zuverlässigkeit einer nachgeschalteten UV-Desinfektion und deren Energiebedarf
- Ermittlung aller notwendigen Auslegungsdaten und Betriebsmittelverbräuche für die Ökobilanz und die Kostenrechnung

5.1 Material und Methoden

5.1.1 Betriebsweise von Mikrosieben

Mikrosiebe zählen zu den Oberflächenfiltrationsverfahren und bestehen aus synthetischem Gewebe oder Edelstahl. Sie sind in Maschenweiten zwischen 10 und 200 µm erhältlich. Es existieren zwei prinzipielle Anordnungen der Siebe: Trommelfilter und Scheibenfilter. Im vorliegenden Projekt wurden Scheibenfilter verwendet, da so größere Filterflächen pro Standfläche möglich sind. Das Wasser fließt über eine zentrale Hohlwelle in die Scheiben hinein und wird von innen nach außen durch das Mikrosieb filtriert (Abbildung 32). Die Scheiben stehen senkrecht im Filtrattank. Im vorliegenden Projekt wurde v.a. mit der kleinsten kommerziell verfügbaren Maschenweite von 10 µm gearbeitet, da sehr anspruchsvolle Ziele für die Ablaufqualität vorliegen. Die im Inneren der Scheiben zurückgehaltenen Feststoffe führen zu einem höheren Druckverlust und somit zu einem steigenden Wasserspiegel in den Scheiben. Bei Erreichen einer festgelegten maximalen Druckdifferenz (üblicherweise 250 bis 300 mm) werden die Scheiben rotiert und mittels Reinigungsdüsen bei 8 bar mit Filtratwasser gespült. Während der Spülung wird weiterhin Wasser filtriert, so dass eine kontinuierliche Filtration vorliegt. Die Vorteile dieses Verfahrensaufbaus sind der geringe Druckverlust von max. 300 mm, die kontinu-

ierliche Filtration und die geringe Spülwassermenge von 0,5 bis 3 % (Bever et al. 2002; HYDROTECH 2010a).

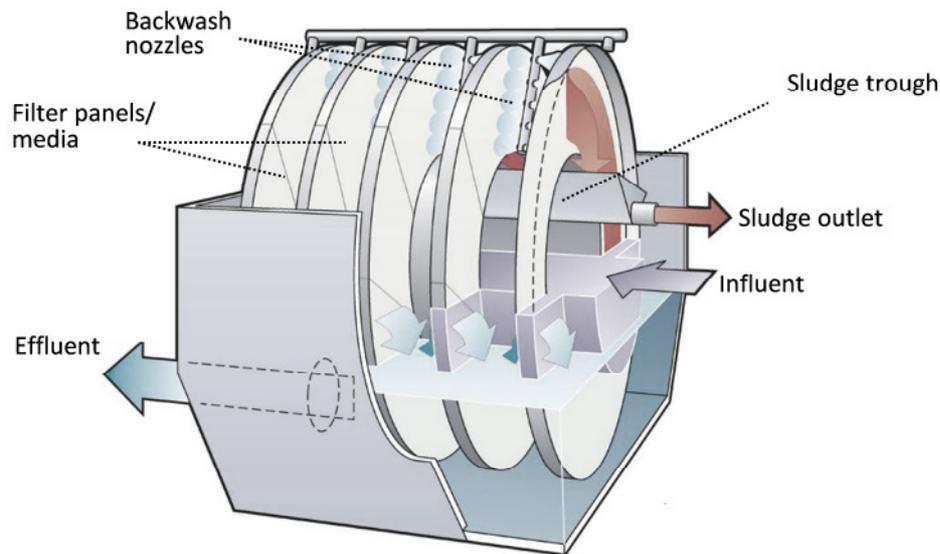


Abbildung 32: Aufbau eines Scheibenfilters (HYDROTECH 2010a)

5.2 Mikrosieb Pilotanlage

5.2.1 Ausgangsdesign

Die Pilotanlage zur Mikrosiebung wurde durch die Firmen Veolia-Hydrotech bzw. Krüger-Wabag geplant und gebaut. Im September 2010 wurde sie auf dem Gelände der KA Ruhleben installiert.

Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen den Aufbau der Versuchsanlage in ihrer ursprünglichen Konfiguration. Der Zulauf der Anlage war der Ablauf der Nachklärung, in den mittels eines statischen Mischers das Flockungsmittel eingemischt wurde. Das Abwasser gelangte zunächst in einen Koagulationstank mit Rührwerk, dessen Größe zwischen 1,4 m³ und 2,2 m³ variiert werden konnte. Bei maximalem Durchfluss (30 m³/h) und 2,2 m³ lag die hydraulische Verweilzeit im ersten Tank bei 4,3 min. Über einen Überlauf, in den das Flockungshilfsmittel dosiert wurde, gelangte das Wasser in den zweiten Tank (Flokkulationstank), in dem die schon gebildeten Mikroflokkeln zu Makroflokkeln heranwachsen konnten, damit sie über das Sieb abgetrennt werden können. Beide Rührwerke konnten manuell geregelt werden, um die Turbulenz in der Flockungsstrecke anzupassen. Das Flockungshilfsmittel (FHM) wurde in einer automatischen Polymerstation diskontinuierlich angesetzt, wodurch ein Dauerbetrieb ermöglicht wurde. Es wurden je 110 – 200 L Stammlösung angesetzt, die eine Konzentration zwischen 0,5 bis 4 g/L hatte. Bei einer Dosierung von 2 mg/L FHM und einen Durchfluss von 20 m³/h hielt ein FHM-Ansatz min. 5 h.

Die Versuchsanlage war mit verschiedenen online Messgeräten ausgestattet: Die Trübung wurde im Zu- und Ablauf durch je ein Ultraturb plus sc (Hach Lange) erfasst. Ortho-Phosphate konnte durch ein Phosphax sc (Hach Lange) gemessen werden, jedoch wurde für den langfristigen Betrieb aufgrund einer unzureichenden Bestimmungsgrenze des Phosphax sc auf die Messung im Kläranlagenablauf zurückgegriffen (Phosphax sigma, Hach Lange). Des Weiteren wurden die Volumenströme im Zulauf, Ablauf und des

Spülwassers erfasst. Zur Bewertung der Vorbehandlung und der Verschmutzung der Siebe wurde die Häufigkeit und Dauer der Spülvorgänge erfasst.

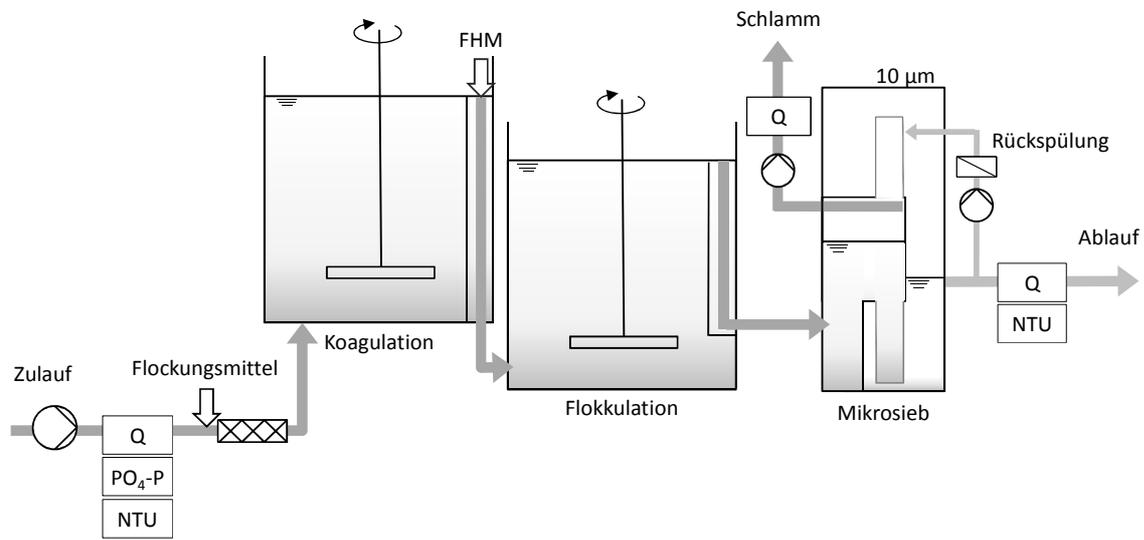


Abbildung 33: Fließbild der Versuchsanlage zur Mikrosiebung

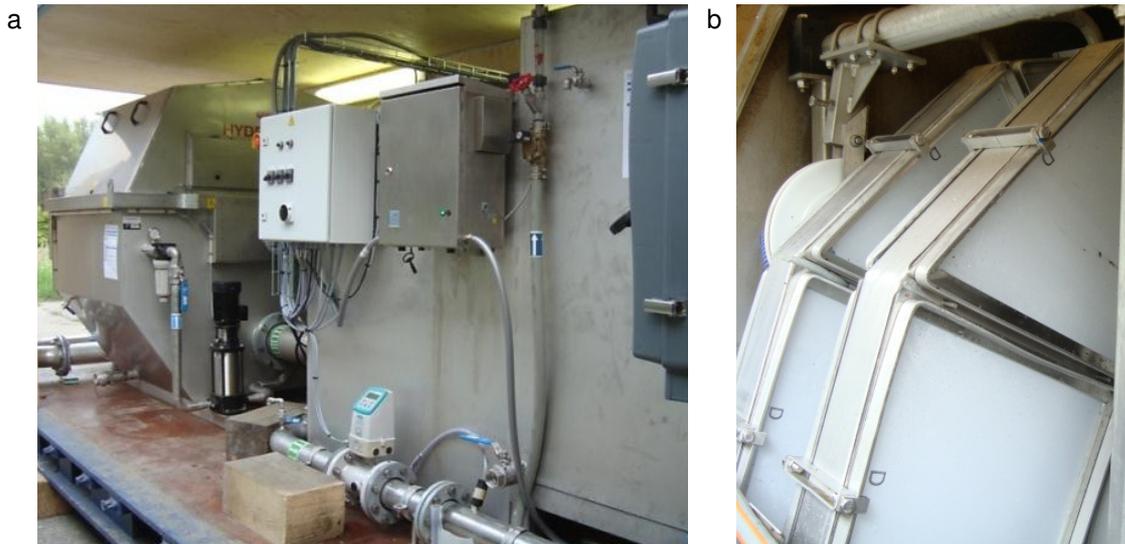


Abbildung 34: Versuchsanlage auf dem KA Ruhleben WWTP (a) und Mikrosieb Scheiben (b)

5.2.2 Flockungschemikalien

Als Flockungsmittel wurden Eisen(III)- oder Polyaluminiumchlorid eingesetzt. Beide Produkte wurden als Lösung von der Fa. Brenntag bezogen und vor Ort ggf. verdünnt.

Verschiedene Flockungshilfsmittel wurden zunächst in Laborversuchen getestet. Kationische FHM mit hoher Ladungsdichte und hohem Molekulargewicht zeigten dabei die besten Ergebnisse hinsichtlich Flockenbildung und Phosphorentfernung. Die verwendeten FHM sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Produktdaten der in der Pilotanlage eingesetzten Flockungshilfsmittel (FHM)

FHM	C1	C2	C3	C4	A1
Hersteller	PolyChemie	Kemira	Kemira	GE	Kruse
Ladung	Kationisch	Kationisch	Kationisch	Kationisch	Anionisch
Ladungsdichte	70 %	60 %	60 %	60 %	15 %
Molekulargewicht	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch
Produktart	Fest	Fest	Fest	Flüssig	Fest

5.2.3 Steuerung der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage konnte mit konstantem Durchfluss, in einem simulierten Tagesgang oder einer direkten Kopplung zum Durchfluss der Kläranlage betrieben werden. In Kombination mit der ortho-Phosphatmessung war somit ein frachtproportionaler Betrieb möglich. Tabelle 12 gibt einen Überblick zu den verschiedenen Betriebsweisen innerhalb der Pilotierung. Für mehr Details zur Umsetzung der Prozesssteuerung sei auf den Detailbericht D5.1 (Langer and Schermann 2013) verwiesen.

Tabelle 12: Überblick über die verschiedenen Betriebsvarianten

Zeithorizont (jeweils Start)	Hydraulik		Dosierung der Chemikalien		
	Steuerung	Durchfluss Q [m ³ /h]	Steuerung	Flockungsmittel	Polymer
Oktober 2010	konstanter Durchfluss	10 / 20	volumenproportional	4 / 5 mg Fe/L 1,9 / 2,4 mg Al/L	2 mg/L (überwiegend)
Mai 2011	simulierter Tagesgang	10,9 - 22,9	volumenproportional	1,9 / 2,4 mg Al/L	2 mg/L (überwiegend)
August 2011	simulierter Tagesgang	10,9 - 22,9	frachtproportional	1,9 - 2,9 mg Al/L	1,5 - 2,0 mg/L (0,79 mg/mg Al)
September 2011	Dynamischer Betrieb	10,0 - 28,6	frachtproportional	1,9 - 2,9 mg Al/L	1,5 - 2,0 mg/L (0,79 mg/mg Al)
November 2011	Dynamischer Betrieb	10,0 - 28,6	frachtproportional	1,9 - 2,9 mg Al/L	0,76 - 1,5 mg/L (0,40 mg/mg Al)
Januar 2012	Dynamischer Betrieb	10,0 - 28,6	frachtproportional	1,9 - 2,9 mg Al/L	0,57 – 1,13 (0,30 mg/mg Al)

5.3 Umbau der Versuchsanlage

5.3.1 Flockungsstrecke

Nach dem ersten Jahr der Pilotierung wurde die Versuchsanlage anhand der gewonnenen Erkenntnisse aus dem Pilotbetrieb und paralleler Laborversuche in Kooperation mit Veolia/Hydrotech umgebaut. Wesentlicher Aspekt war die Ausstattung des Koagulations-tanks mit einem TurboMixTM, mit einer höheren Rührleistung aber deutlich verringerter Aufenthaltszeit (1 min bei max. Durchfluss). Zusätzlich wurde ein geregeltes Rührwerk eingebaut, so dass die Rührleistung an den Durchfluss angepasst werden konnte. Der Energieeintrag des Rührwerks im Flokkulationstank wurde ebenfalls erhöht.

5.3.2 UV-Desinfektion

Im Laufe des ersten Jahres der Pilotierung kam es zur Ablagerungen aus Flockungschemikalien in den Rohrleitungen hinter dem Mikrosieb. Somit schien die zunächst als gegeben angenommene Zuverlässigkeit einer nachgeschalteten UV-Desinfektion nicht mehr gesichert und zusätzliche Pilotversuche mit einer UV-Anlage wurden geplant. Im Rahmen des oben genannten Umbaus wurde daher eine UV-Desinfektionsanlage im Ablauf des Mikrosiebs installiert. Ein Teilstrom des Filtrats (bis zu 6 m³/h) wurde dabei über einen UV-Reaktor (LBX 10, WEDECO) geleitet. Der Reaktor enthält drei UV-Lampen und ist analog zur bestehenden UV-Anlage im KA Ruhleben auf 1000 J/m² bei einer Transmission von 45 % ausgelegt. Eine Variation der Fluenz war nur durch Veränderung des Durchflusses (2-6 m³/h) möglich, da die Leistung der Lampen nicht regelbar war. Die Hüllrohre der Lampen waren mit automatischen Wischern ausgestattet, um mögliche Ablagerungen durch u.a. Flockungschemikalien zu entfernen.

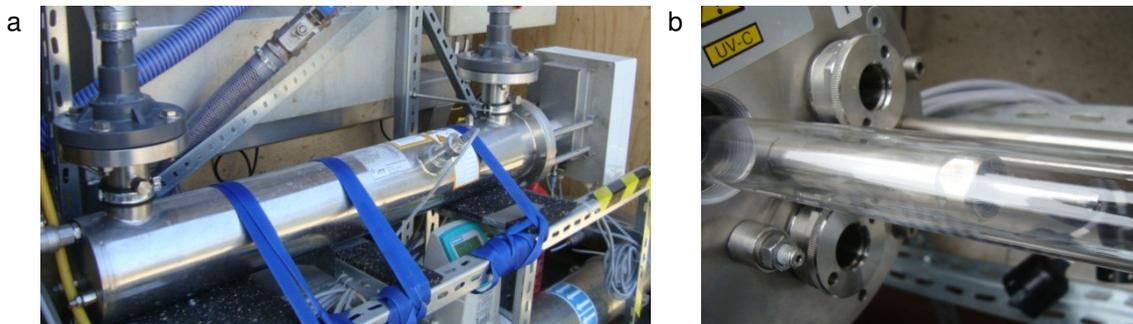
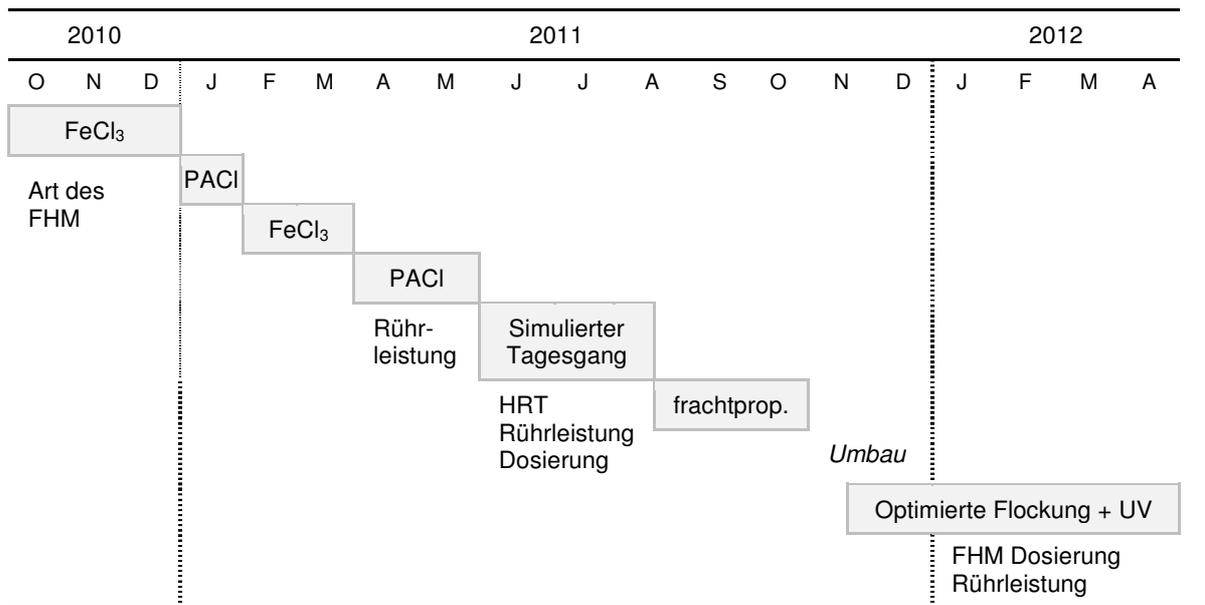


Abbildung 35: UV-Anlage (a) und Hüllrohre (b)

5.4 Versuchsplanung

Tabelle 13 gibt einen Überblick über die wesentlichen Versuchsphasen zur Mikrosiebung. Zunächst stand bei konstantem Durchfluss die Auswahl und Dosierung der Flockungschemikalien im Vordergrund (Fe vs. Al, verschiedene FHM), danach wurden der Leistungseintrag der Rührwerke und hydraulischen Verweilzeiten optimiert. Ab Sommer 2011 wurde die Anlage auf dynamischen bzw. frachtproportionalen Betrieb umgestellt. Im November 2011 erfolgten der Umbau auf die finale Konfiguration und der Einbau der UV-Anlage. Im weiteren Verlauf lag der Fokus bei der Verringerung der FHM-Dosis sowie der Optimierung der Rührleistung.

Tabelle 13: Übersicht Pilotbetrieb Mikrosiebung und Fokus der jeweiligen Versuchsphase



5.5 Ergebnisse und Diskussion

5.5.1 Erste Ergebnisse und Herausforderungen

In den ersten 2 Monaten wurden die Dosierungen an Flockungschemikalien über weite Bereiche variiert. Zunächst wurde nur mit FeCl₃ als Flockungsmittel gearbeitet. Die Ergebnisse dieser Phase sind in Abbildung 36 zusammengefasst. Die mittleren TP-Werte im Filtrat lagen mit 60 µg/L sehr niedrig. Die Werte für Suspensierte Stoffe und Gesamt-Eisen im Filtrat verdeutlichen jedoch die eigentliche Herausforderung der Mikrosiebung: Der Feststoffrückhalt war nur mäßig und die Eisenkonzentration zeigte, dass die Flockenbildung und damit der Rückhalt im Sieb ungenügend war. Ziel der folgenden Versuche war es daher, den Durchbruch an Flockungsmittel zu minimieren.

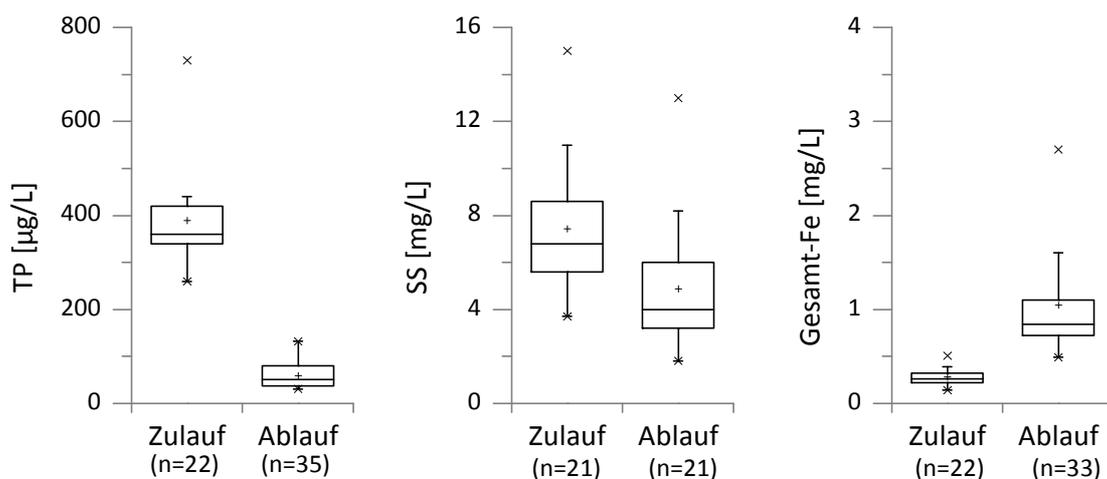


Abbildung 36: Erste Ergebnisse aus dem Pilotbetrieb (Oktober/ November 2010)

5.5.2 Auswahl und Dosierung des Flockungsmittels

5.5.2.1 FeCl₃ versus PACl

Über einen Zeitraum von 2 Wochen im April 2011 wurde ein intensives Versuchsprogramm mit ansteigender Flockungsmitteldosierung (0,036 bis 0,179 mmol Me/L) durchgeführt. Dabei wurde mit dem FHM C1 bei einer konstanten Dosiermenge von 1,5 mg/L und bei einem konstanten Durchfluss von 20 m³/h gearbeitet. Mit steigender Flockungsmitteldosierung verringerte sich die TP Konzentration im Filtrat zunehmend (Abbildung 37). Um das Ziel von 80 µg/L TP zu erreichen, waren 0,107 mmol/L Fe bzw. 0,072 mmol/L Al notwendig. Generell lagen die TP-Ablaufwerte bei Einsatz von Al stets niedriger als bei Fe.

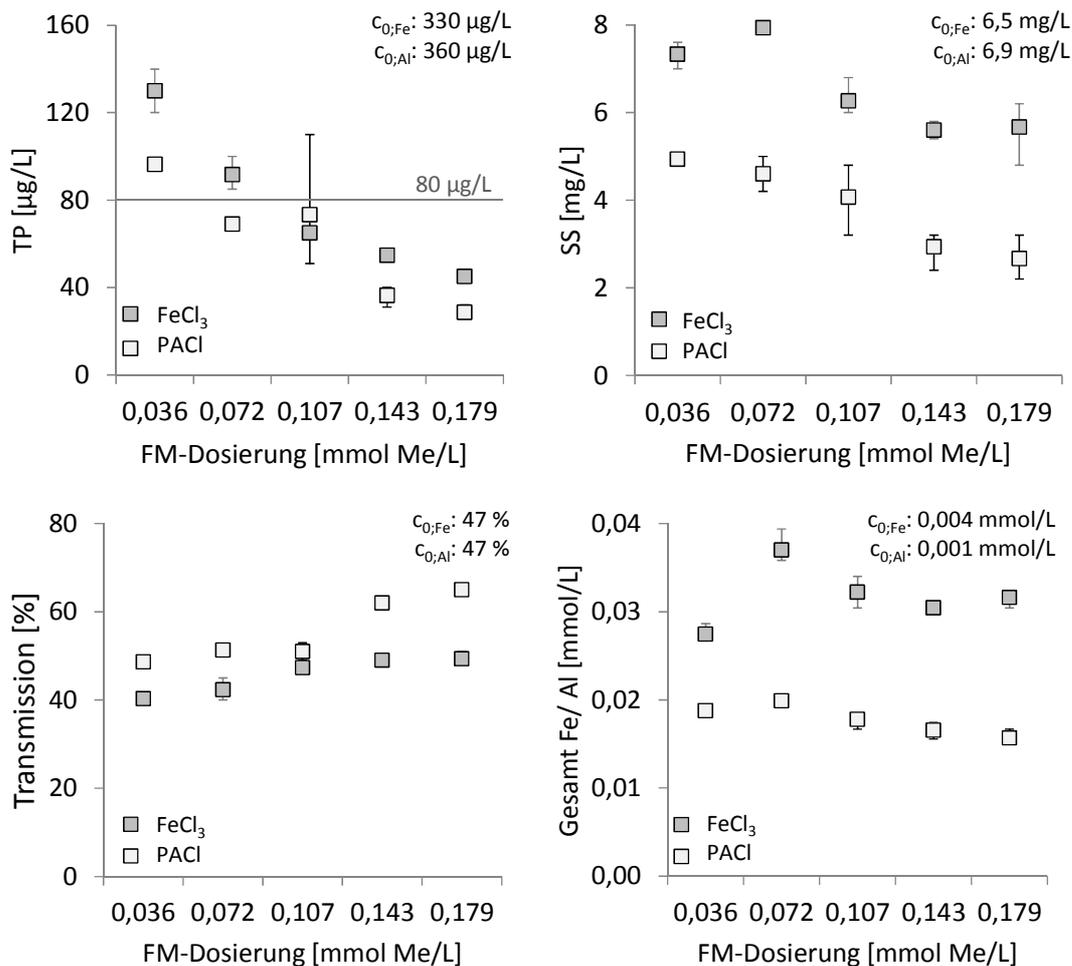


Abbildung 37: Variation von Flockungsmitteltyp und Dosis im April 2011- Ergebnisse für TP, SS, Transmission und Gesamt-Fe/Al im Filtrat; je n=3

Deutlicher wird der Unterschied zwischen Al und Fe bei Betrachtung der Parameter Suspendierte Stoffe und der Restkonzentration an Flockungsmittel im Filtrat. Für beide Parameter lagen die Konzentrationen bei Einsatz von Al wesentlich niedriger als bei Fe (Abbildung 37). Der Durchbruch an Flockungsmittel lag bei Al knapp unter 0,002 mmol/L, dahingegen bei Fe 50-80 % höher. Bei Einsatz von Fe lagen im Filtrat oft höhere Feststoffgehalte (6-8 mg SS/L) vor als im Zulauf der Pilotanlage, wohingegen die Feststoffgehalte bei Al unterhalb der Zulaufwerte lagen. Mit einer höheren Dosierung nahm die Feststoffgehalte im Filtrat ab. Dies wird auf ein günstigeres Verhältnis von Flockungsmittel-

tel und DOC zurückgeführt, wodurch das Flockungswachstum besser abläuft. Allerdings sind Dosierung von $>0,14$ mmol/L nicht realistisch für die untersuchte Anwendung, da durch die erhöhte Feststofffracht mehr Siebfläche für eine Großanlage notwendig wäre.

Die durchschnittliche Transmission des Kläranlagenablaufs lag innerhalb der Dosiertests bei 47 %. Bei den höchsten Dosierungen von Fe ($0,143$ und $0,179$ mmol/L) erhöhte sich die Transmission durch die Behandlung geringfügig, bei niedrigeren Dosierungen jedoch nicht bzw. sie verringerte sich sogar. Bei Einsatz von Al war die Transmission im Filtrat stets höher als im Zulauf der Versuchsanlage, wodurch weniger Energie für eine nachgeschaltete UV-Desinfektion notwendig ist.

Zusammenfassung

- PACl als Flockungsmittel führt zu einer besseren Filtratqualität als FeCl_3 für die Parameter Gesamt-Phosphor, Suspendierte Stoffe, Transmission und Restgehalt an Flockungsmittel
- Mit PACl kann bei konstantem Durchfluss das gewünscht TP-Ziel von $80 \mu\text{g/L}$ mit einer Dosierung $0,072$ mmol/L erreicht werden.

5.5.3 Art und Dosierung des Flockungshilfsmittels

5.5.3.1 Anionisches Flockungshilfsmittel

Das anionische Flockungshilfsmittel wurde nur kurzfristig in der Versuchsanlage eingesetzt. Analog zu den Ergebnissen im Labor führte es zu einer starken Verringerung der Filtrationskapazität, d.h. eine Spüldauer von 100 % lag schon bei niedrigen Durchflüssen vor und der Notüberlauf wurde beschickt.

5.5.3.2 Vergleich kationischer Flockungshilfsmittel

Im Rahmen von Laborversuchen wurde eine Vielzahl an Flockungshilfsmitteln in Kombination mit FeCl_3 getestet. Bezüglich der P-Entfernung, der Filtrierbarkeit und der Verringerung der Trübung schnitten drei FHMs besonders gut ab (C1, C2, C4 in Tabelle 11). Das einzige flüssige FHM darunter ist C4. Flüssige FHM sind einfacher anzusetzen, sind jedoch teuer in der Anwendung. Der Fokus der Pilotversuche zur FHM-Dosierung lag daher bei den Produkten C1 und C2.

Bei Flockung mit FeCl_3 erzielte das FHM C1 geringfügig bessere Ablaufwerte für TP, SS und Restgehalt an Flockungsmittel als C2 (s. Abbildung 38). Bei vergleichbarer Zulaufqualität der beiden Versuchsreihen, lagen bei C1 im Mittel $40 \mu\text{g TP/L}$ und $3,7 \text{ mg SS/L}$ im Filtrat vor, mit C2 dagegen $60 \mu\text{g TP/L}$ und $5,0 \text{ mg SS/L}$.

In Kombination mit PACl (B) zeigte C2 eine deutlich bessere Filtratqualität als C1. Mit C2 wurde durchschnittlich $50 \mu\text{g TP/L}$ und mit C1 $70 \mu\text{g/L}$ erzielt. Noch deutlicher war die bessere Ablaufqualität für die Suspendierten Stoffe und für den Restgehalt an Flockungsmittel. Diese Ergebnisse verdeutlichen die Notwendigkeit verschiedene Kombinationen aus Flockung- und Flockungshilfsmittel zu testen, da nicht ein FHM für jedes Flockungsmittel optimal ist.

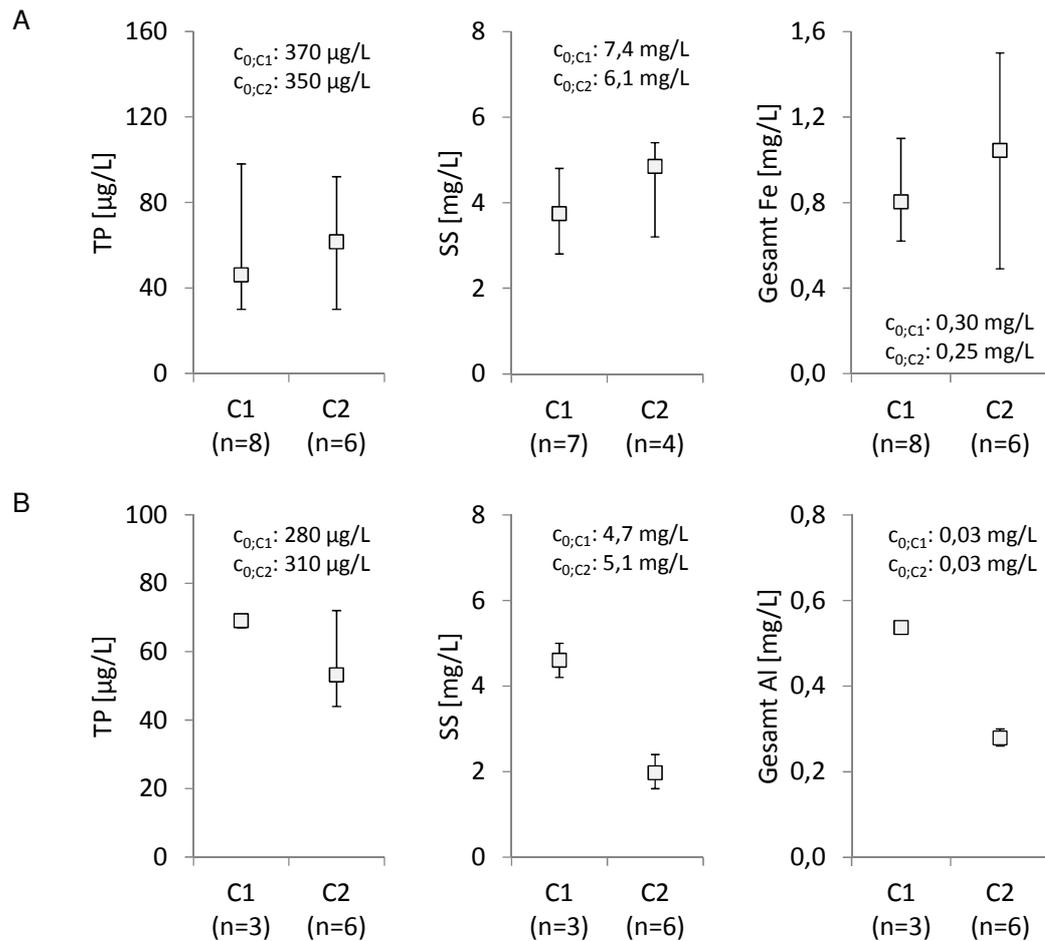


Abbildung 38: Variation des Flockungshilfsmittel – C1 vs. C2. A: 0,072 mmol/L Fe, 2,0 mg/L Polymer C1 oder C2, 20 m³/h. B: 0,072 mmol/L Al, 1,5 mg/L Polymer C1 oder C2, 20 m³/h

Da die Spüldauer ein maßgeblicher Parameter für die Auslegung von Mikrosiebanlagen ist, wurde auch diese in Abhängigkeit des FHM untersucht. Bei einer Flockung mit FeCl₃ (Abbildung 39 A) erzielte Polymer C1 die niedrigsten Werte für die Spüldauer und ist somit besser geeignet als C2. Bei Flockung mit PACl lagen beide Flockungshilfsmittel gleich auf.

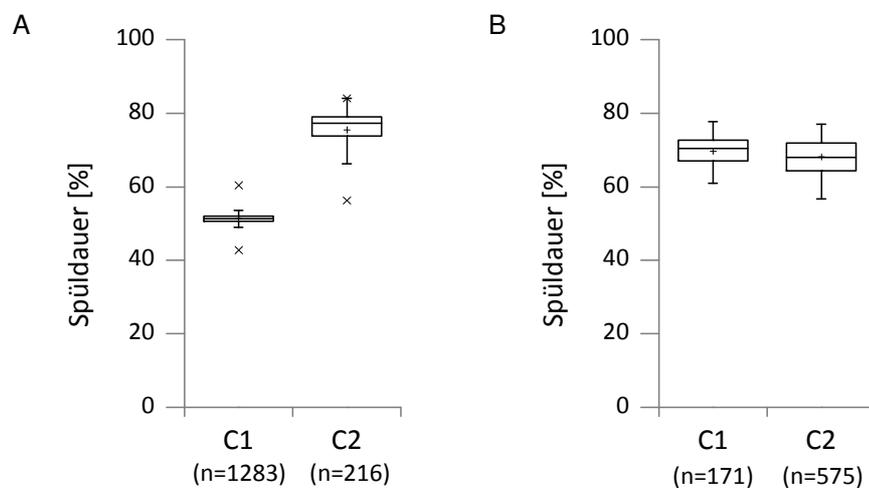


Abbildung 39: Variation des Flockungshilfsmittel in der Pilotanlage – C1 vs. C2. A: 0,072 mmol/L Fe, 2,0 mg/L Polymer C1 oder C2, 20 m³/h. B: 0,072 mmol/L Al, 1,5 mg/L Polymer C1 oder C2, 20 m³/h

5.5.3.3 Notwendige Dosierung an Flockungshilfsmittel (vor dem Umbau)

Im Vorfeld der frachtproportionalen Dosierung wurde eine weitere Testserie mit variabler FHM-Dosierung durchgeführt: 1,0 bis 2,0 mg/L des FHM C1 wurde in Kombination mit 2,4 mg Al/L getestet. Während dieser Testphase (Frühsommer 2011) waren die TP-Werte schon im Kläranlagen-Ablauf sehr niedrig (im Mittel 230 µg/L). Daher reichten im Gegensatz zur vorherigen Betriebsphase bereits 1,0 mg/L FHM aus um TP-Werte unter 80 µg/L zu erreichen (Abbildung 40). Eine Erhöhung der FHM -Dosierung auf 1,75 mg/L senkte die TP-Werte auf unter 40 µg/L. Auch für SS und den Restgehalt an Flockungsmittel wurden minimale Werte erst ab einer Dosis von >1,5 mg/L erzielt. Für den frachtproportionalen Betrieb vor dem Umbau der Anlage wurde daher mit 1,5 – 2 mg/L FHM gearbeitet.

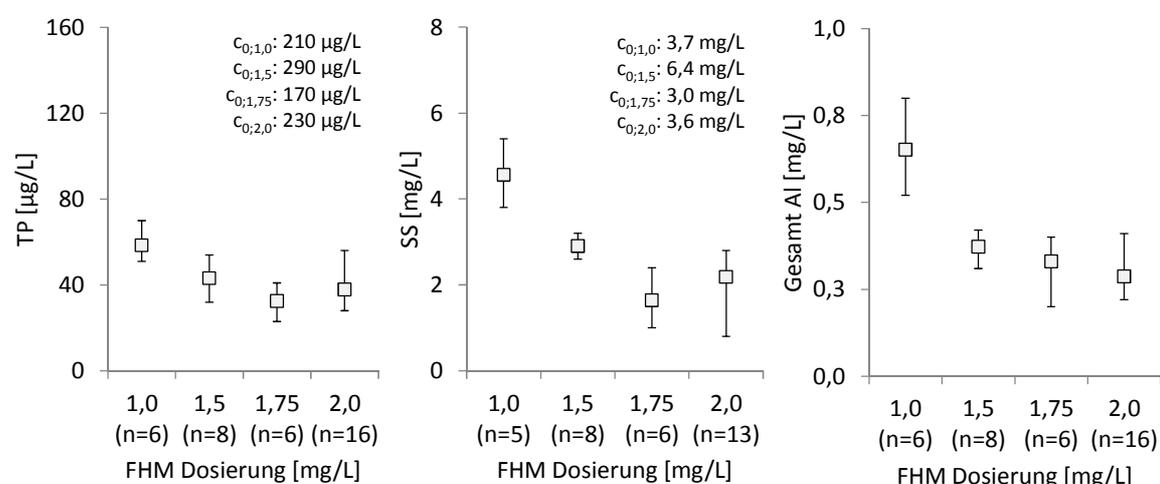


Abbildung 40: Variation der Polymerkonzentration während der Sommerperiode. 0,090 mmol/L (2,4 mg/L) Al, 1,0, 1,5, 1,75 und 2,0 mg/L Polymer C1, 20 m³/h, verringerte Verweilzeit im Koagulationsstank.

5.5.3.4 Notwendige Dosierung an Flockungshilfsmittel (nach dem Umbau)

Nach dem Umbau wurde zunächst mit dem üblichen Dosierbereich von 1,9 - 2,9 mg Al/L begonnen, sowie einer FHM-Dosierung von 1,5 - 2 mg/L (FHM C2). Der Umbau hatte jedoch einen unerwartet großen Einfluss auf die Flockung: Bereits nach drei Tagen Betrieb musste die Anlage außer Betrieb genommen werden, da sich ein vermehrtes Flockenwachstum einstellte und das Innere der Filterscheiben verstopfte. Die FHM-Dosierung wurde daher in mehreren Schritten auf einen Dosierbereich von 0,57-1,13 mg/L verringert. Neben einem um 74 % verringerten Volumen für die Koagulation, konnte der FHM-Bedarf durch den Umbau im Mittel um 65 % verringert werden.

Zusammenfassung

- Anionisches FHM reduziert die Filtrationskapazität drastisch, daher werden für die vorliegende Anwendung kationische FHM empfohlen.
- Durch Optimierung der Flockung konnte der Bedarf an FHM von 1,5 bis 2,0 mg/L auf im Mittel 0,6 mg/L gesenkt werden.

5.5.4 Ergebnisse zur UV-Desinfektion

5.5.4.1 Transmission

Die Transmission des KA-Ablaufs ist ein entscheidender Auslegungsparameter für eine UV-Desinfektion. Abbildung 41a zeigt den jahreszeitlichen Verlauf der Transmission im Zulauf der Mikrosiebung. Für 2011 liegen v.a. Werte außerhalb der Sommerperiode (= Badesperiode) vor, deren Mittelwert lag bei 46 % (n = 132). In 2012 ergaben sich geringe Unterschiede zwischen der Winter- und Sommerperiode: Außerhalb der Badesaison lag die Transmission mit 51 % (n = 28) etwas höher als in der Badesaison (47 %, n = 62).

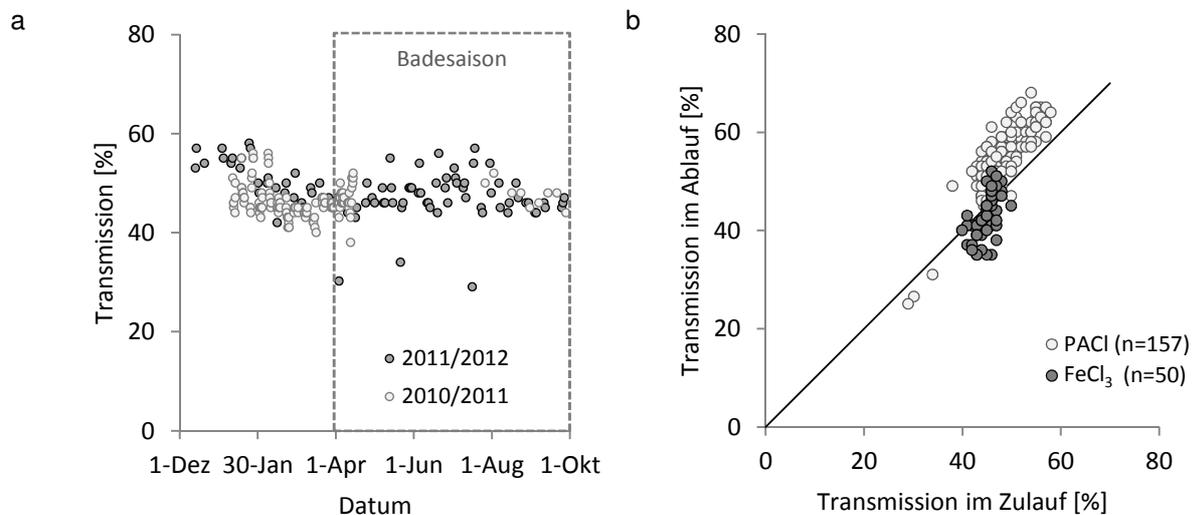


Abbildung 41: Saisonaler Verlauf der Transmission (a) und Ablauf Transmission vs. Zulauf Transmission (b), durchschnittliche Dosierung: 0,07 bis 0,09 mmol Me/L

Die Transmission im Ablauf des Mikrosiebs hängt stark von derjenigen im Zulauf ab (v.a. bei Flockung mit PACI). In Abbildung 41b ist die Transmission im Ablauf über die Transmission im Zulauf dargestellt. Für den Betrieb mit PACI als Flockungsmittel ergab sich ein klarer Zusammenhang zwischen Zu- und Ablaufwerten und im Ablauf war die Transmission höher als im Zulauf. Der relative Transmissionsanstieg lag im Mittel bei 13 % (d.h. 13 % bezogen auf den Prozentwert im Zulauf). Während des Betriebs mit FeCl₃ blieb die Transmission im Zu-/Ablauf ähnlich bzw. verringerte sich sogar teilweise im Vergleich zum Zulauf. Für die Kombination von Mikrosiebung und UV-Desinfektion wird daher der Einsatz von PACI als Flockungsmittel empfohlen.

5.5.4.2 Mikrobiologische Parameter

Durch die große Maschenweite des Mikrosiebs (10 µm) wird keine nennenswerte Verringerung von Pathogenen und Indikatorkeimen erzielt. Lediglich große Organismen wie z.B. Wurmeier (Helmintheneier) werden bereits zugehalten (Quinzanos et al. 2008). Nach dem Umbau wurde die Zuverlässigkeit der UV-Desinfektion nach der Mikrosiebung geprüft, dazu wurden die Konzentrationen an *E. coli*, *Enterokokken* und *Coliphagen* im Zu-/Ablauf der Mikrosiebung und im Ablauf der UV-Anlage in Stichproben gemessen. Die durchschnittlichen Werte im Ablauf der Nachklärung lagen bei $8,8 \cdot 10^4$ MPN/100 mL für *E. coli*, bei $1,7 \cdot 10^4$ MPN/100 mL für *Enterokokken* sowie bei $4 \cdot 10^3$ PFU/100 mL für

Coliphagen. Die Konzentration im Filtrat korrelierte weitgehend mit jener im Zulauf der Versuchsanlage. Flockung und Mikrosiebung reduzierten den Gehalt an *E. coli* im Mittel um 0,82 log-Stufen, bei *Enterokokken* um 1,34 log-Stufen und bei den *Coliphagen* um 0,09 log-Stufen (s. Abbildung 42). Die sehr hohe Entfernung an Enterokokken durch die Flockung und Mikrosiebung ist nicht plausibel. Eine mögliche Beeinträchtigung der Messung durch Restgehalt von Al konnte nicht abschließend geklärt werden.

Die nachgeschaltete UV-Desinfektion wurde zunächst analog zur bestehenden UV-Anlage auf der KA Ruhleben mit 1000 J/m² (51 Wh/m³) betrieben, nach drei Probenahmen wurde die Fluenz zunächst auf 850 J/m², dann auf 730 J/m² (37 Wh/m³) reduziert. Im Mittel wurde der Gehalt an E.Coli um weitere 2,5 log-Stufen verringert, nur 2 Proben enthielten mehr als 38 MPN/100 mL, die Mehrzahl lag auf oder unter der Bestimmungsgrenze. Beide Proben lagen direkt vor einer chemischen Reinigung der Hüllrohre vor, welche nach 8 Monaten Dauerbetrieb durchgeführt wurde. Die Gesamtentfernung durch Flockung/Mikrosieb und UV-Bestrahlung lag im Mittel bei 3,3 log-Stufen. Bei den *Enterokokken* lagen 37 von 38 Proben im Ablauf der UV-Anlage auf oder unter der Bestimmungsgrenze von 15 bzw. 38 MPN/100 mL. Auch hier muss allerdings eine mögliche Beeinträchtigung der Analytik in Betracht gezogen werden (s.o.). Der Gehalt an *Coliphagen* wurde durch die UV-Desinfektion um 3,0 log-Stufen reduziert, die Gesamtreduktion über die Flockung, Filtration und UV-Bestrahlung lag bei 3,3 log-Stufen.

Die erzielten Gehalte an Mikroorganismen lagen unterhalb den Grenzwerten für eine gute Badegewässerqualität (gemäß Richtlinie 2006/7/EG: < 1000 MPN/100 mL *E.Coli*; < 400 MPN/100 mL *Enterokokken*).

Zusammenfassung

- Trotz verringerte Fluenz von 730 J/m² (37 Wh/m²), Lampenalterung, zunehmender Belagbildung auf den Hüllrohren erzielt die Kombination aus Flockung, Filtration und UV-Bestrahlung über einen Zeitraum von 8 Monaten eine weitestgehende Verringerung der Indikatororganismen und Coliphagen.
- *E.Coli* und *Enterokokken* lagen stets unterhalb von 100 MPN/100 mL vor (n = 30)

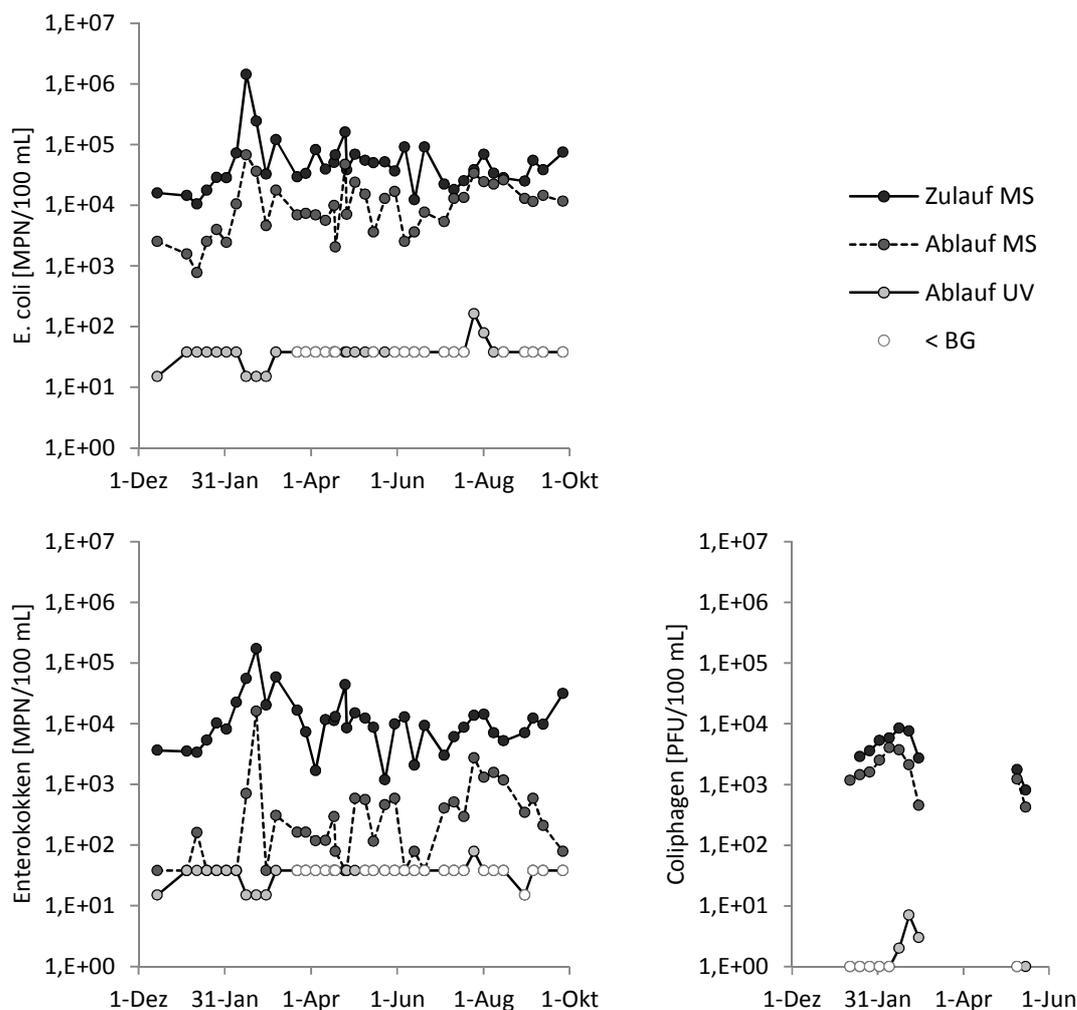


Abbildung 42: Konzentration der Bioindikatoren *E. coli*, *Enterococci* und *Coliphages* im Zulauf und Ablauf des Mikrosiebes und nach der UV Desinfektion. Die Bestimmungsgrenze für *E. coli* und *Enterococci* lag bei 15 bzw. 38 MPN/100 mL (in Abhängigkeit der Verdünnung)

5.6 Betriebserfahrungen

5.6.1 Entwicklung der Filtrationskapazität

Die langfristigen Pilotversuche haben gezeigt, dass die Spüldauer über die Zeit anstieg, da es zu Ablagerungen auf den Sieben kommt, die durch die Spülung allein nicht zu beseitigen sind. Die Abnahme der Filtrationskapazität verlief nicht immer gleich, eine Zeitspanne von 5-8 Wochen ist jedoch realistisch für das Intervall einer chemischen Reinigung. Diese erfolgt mit Hilfe von Salzsäure (10 %) und Hypochlorit (4 %). Vor und nach der chemischen Reinigung werden die Siebe mit Trinkwasser gespült. Im Mittel wurden je 0,1 mL der beiden Chemikalien pro m³ behandeltes Abwasser benötigt.

5.6.2 Beeinträchtigung der Spülung

Im Sommer 2011 kam es zu ungewöhnlichen Anstiegen der Spüldauer. Eine Untersuchung des Spülsystems brachte die Ursache zum Vorschein: Durch Ablagerungen von

im Filtrattank vorliegenden Feststoffen (v.a. Rest der Flockungschemikalien) verringerte sich der von der Spülpumpe abgebaute Druck. Fiel der Spüldruck unter 7 bar, war die Spülung nicht mehr ausreichend, um die Siebe zu reinigen. Zunächst wurde das Problem durch regelmäßige Reinigung der Pumpe behoben, langfristig durch den Tausch der Pumpe gegen ein größeres Modell im Rahmen des Umbaus im November 2011. Danach trat dieses Phänomen nicht wieder auf. Es ist daher wahrscheinlich, dass es sich um ein Artefakt der Pilotanlage handelt, da die erste Pumpe nur kleine Spaltmaße aufwies, wie sie in Großanlagen nicht zum Einsatz kommen.

5.6.3 Spülwasseranfall und -zusammensetzung

Der Spülwasseranfall korreliert mit der Spüldauer, erst bei kontinuierlicher Spülung (= 100 % Spüldauer) wird eine Grenze von 3 % Spülwasser erreicht. Im Mittel lag der Spülwasseranfall bei 1,8 %. Die Zusammensetzung des Spülwassers und dessen Absetzverhalten wurden anhand von drei Stichproben untersucht. Das Spülwasser enthielt zwischen 580 bis 1000 mg/L Suspendierte Stoffe und 8 bis 28 mg/L Gesamtphosphor. Die Konzentration an Al lag zwischen 88 und 160 mg/L. Der Schlamm wies ein sehr gutes Absetzverhalten auf (Schlammvolumenindex \ll 50 mL/g). Eine Rückführung in die Vorklärung ist daher ohne Einschränkung möglich.

5.6.4 Betrieb der UV-Desinfektion

Die UV-Anlage war von Mitte Dezember 2011 bis September 2012 kontinuierlich in Betrieb. Die an der Reaktorwand gemessene UV-Intensität nahm über die Zeit deutlich ab (Abbildung 43). Diese Abnahme ist v.a. auf die zu erwartende Alterung der Lampen und die Belagbildung auf den Hüllrohren zurückzuführen. Erst nach mehr als 8 Monaten Betrieb wurde dabei der vom Hersteller definierte Alarmwert von 18 W/m² unterschritten und eine chemische Reinigung mit Salzsäure durchgeführt. Vor dieser chemischen Reinigung waren auch zum ersten Mal *E.Coli* nach der UV-Desinfektion oberhalb der Bestimmungsgrenze messbar (Abbildung 42). Die visuelle Beurteilung der Lampen nach 3 und nach 8 Monaten ergab, dass die weißlich-silbrigen Ablagerungen vermutlich Aluminium und Calcium enthielten.

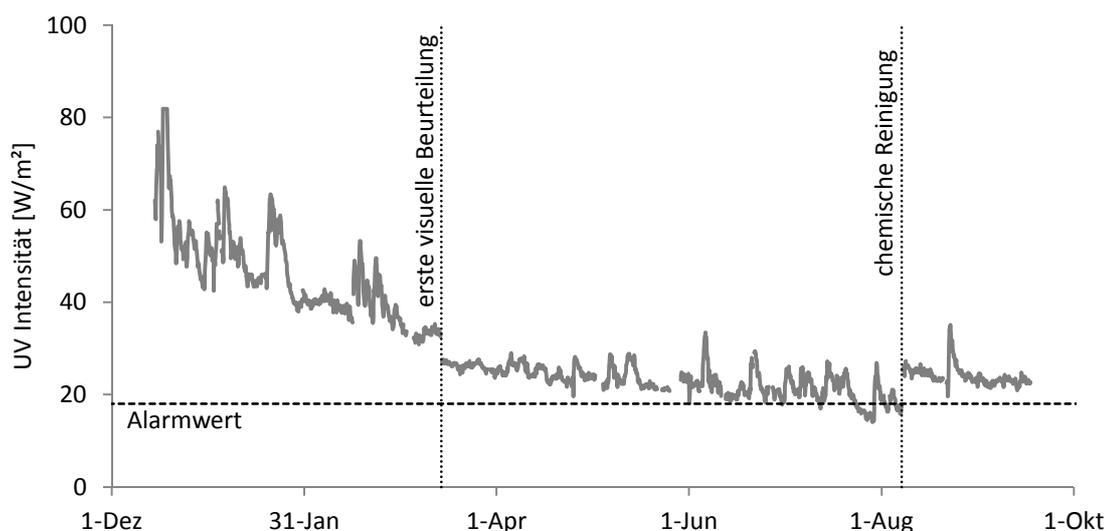


Abbildung 43: Entwicklung der gemessenen UV-Intensität an der Reaktorwand

5.7 Ökotoxikologische Untersuchungen

Das Vorliegen von Flockungsmittelresten im Ablauf des Mikrosiebes führte zu der Entscheidung zusätzlich ökotoxikologische Untersuchungen durch die TU Berlin (Prof. Pflugmache, FG Ökologische Wirkungsforschung und Ökotoxikologie) an der Anlage durchzuführen zu lassen. Es wurde jeweils der Zu- und Ablauf der Pilotanlage (Versuche mit PACl), sowie der filtrierte Kläranlagenablauf, in den zusätzliches FHM dosiert wurde (C2, 450 µg/L), untersucht. Folgende normierte Tests wurden durchgeführt:

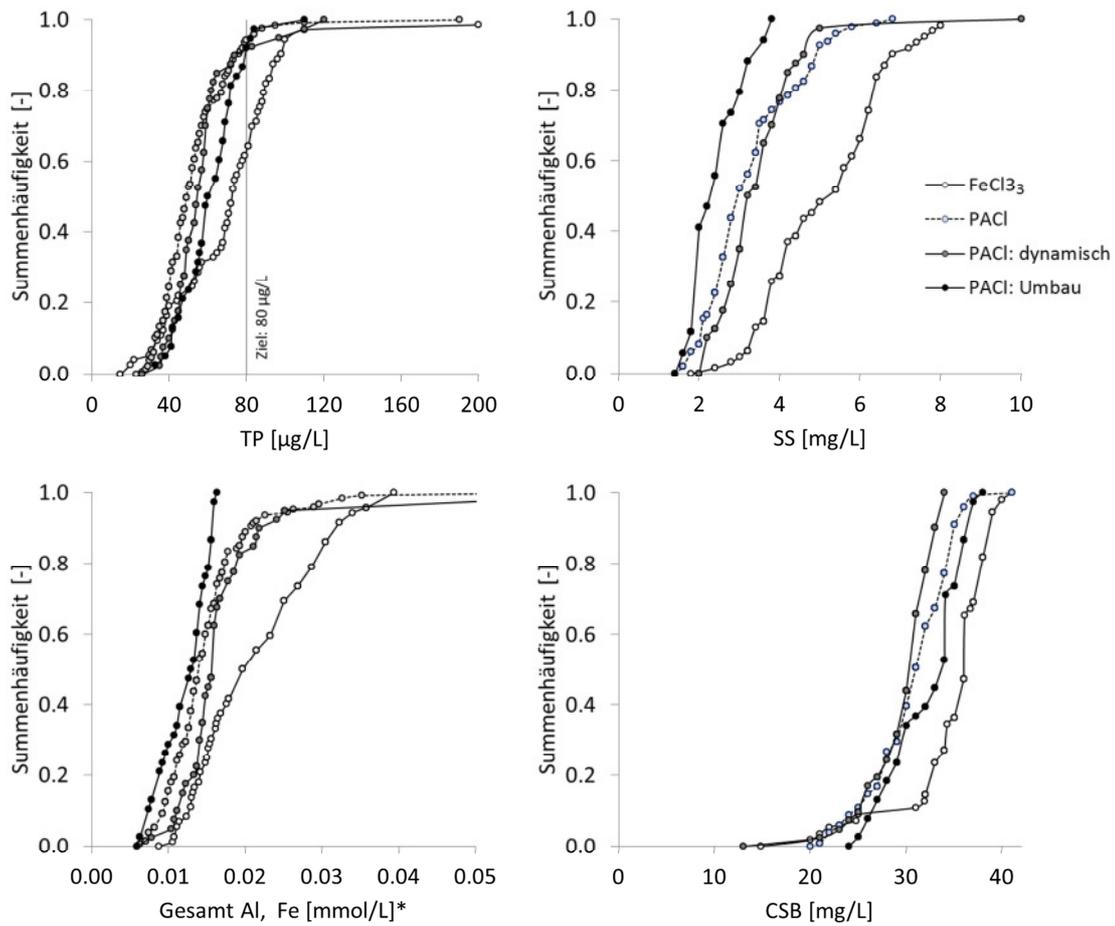
- Enzymaktivitätsmessung der Glutathion S-Transferase (GST) nach Habig et al. (1974) in *Ceratophyllum demersum* nach 24 h Exposition
- Enzymaktivitätsmessung der Peroxidase (POD) nach Bergmeyer (1986) in *Ceratophyllum demersum* nach 24 h Exposition
- Ames-Test nach OECD471
- UMU-ChromoTest nach ISO13829
- AChE-Hemmtest nach Rahman and Choudhary (2001)
- Leuchtbakterientest (von Hach-Lange, LCK487)
- Algen 72h Wachstumstest (OECD 201)
- Akuter Daphnientest (OECD 202)
- Reproduktionstest (OECD211, Draft ISO 20665)

In den durchgeführten Test wurden keine Auffälligkeiten in den untersuchten Proben gefunden, die auf mögliche ökotoxikologische Effekte der vorliegenden Rückstände an Flockungschemikalien hinweisen. Positive Befunde lagen nur bei Tests zur Enzymaktivität vor, jedoch waren diese unsystematisch über die Proben verteilt und traten auf schon im Zulauf der Versuchsanlage auf.

5.8 Zusammenfassung Mikrosiebung

Die Pilotversuche auf der KA Ruhleben haben gezeigt, dass eine Mikrosiebung in Kombination mit einer vorherigen zweistufigen Flockung eine hohe und zuverlässige Phosphorentfernung bis unterhalb von 80 µg TP/L ermöglicht. Die ersten 3 Monate der Versuche bestätigten die Ergebnisse aus den Vorversuchen in 2009 hinsichtlich der P-Elimination (Annahme < 120 µg TP/L), allerdings wurde auch die eigentliche Herausforderung, die Minimierung des Feststoff- und Flockungsmitteldurchbruchs, deutlich.

Die Umstellung des Flockungsmittels von FeCl₃ auf Polyaluminiumchlorid verbesserte die Ablaufqualität maßgeblich: Die Werte für TP und Suspensierte Stoffe waren mit PACl deutlich niedriger (s. Abbildung 44). Auch der Durchbruch an Flockungsmittel verringerte sich durch diese Umstellung und die Transmission verbesserte sich bei Flockung mit PACl. Letzteres vereinfacht eine nachgeschaltete UV-Desinfektion. Für den Parameter CSB hatte der Umbau der Flockung keinen Einfluss, die Ablaufkonzentration hing v.a. von der im Zulauf ab. Die durchschnittliche Verringerung des CSB lag bei 23 % bei Flockung mit FeCl₃ und bei 19 % bei Einsatz von PACl.



*0,01 mmol/L: 0,56 mg/L Fe oder 0,27 mg/L Al

Abbildung 44: Vergleich der Filtratqualität nach verschiedenen Optimierungsschritte – Wechsel des Flockungsmittels (FeCl₃ vs. PACl), frachtproportionale Dosierung (PACl: dynamisch) und nach Umbau der Flockungstanks (PACl: Umbau).

Die Umstellung von konstanten Durchflussbedingungen auf einen dynamischen, frachtproportionalen Betrieb, der dem Tagesgang der Kläranlage folgte, hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die Ablaufqualität (vgl. PACl und PACl dynamisch in Abbildung 44), so dass eine hohe Ablaufqualität auch bei variablen Lastfällen gegeben war.

Die hydraulischen Bedingungen der Flockung und der Energieeintrag durch die Rührwerke beeinflussten sowohl den Chemikalienbedarf als auch die Ablaufqualität. In der ursprünglichen Konfiguration der Anlage lagen die hydraulische Verweilzeit im Koagulationstank bei min. 4,3 min und der Energieeintrag durch das Rührwerk bei < 1 Wh/m³. In dieser Kombination waren im Mittel 1,7 mg/L kationisches Flockungshilfsmittel notwendig, um einen stabilen Betrieb und eine hohe Ablaufqualität sicherzustellen. Die Installation eines TurboMix™ in den Koagulationstank verringerte die Verweilzeit auf 1 min, erhöhte jedoch den Energieeintrag auf 1-2 Wh/m³. Der Umbau senkte den Bedarf von FHM auf 0,56 - 1,2 mg/L, im Mittel wurden nur noch 0,6 mg/L dosiert. Die Ablaufqualität für Suspendierte Stoffe und Restflockungsmittel wurde trotz verringerte FHM-Dosierung verbessert (s. PACl: Umbau in Abbildung 44). Die Ablaufwerte für Phosphor lagen geringfügig höher als zuvor. Dies wird auf die bereits höheren Zulaufwerte zurückgeführt, da die meisten Messwerte nach dem Umbau in den Wintermonaten entstanden.

Durch einen kontinuierlichen Pilotbetrieb über 20 Monate hinweg konnten zahlreiche Erfahrungen auch zum Spülwasseranfall und den notwendigen Reinigungsintervallen

gesammelt werden. Die Spülung der Siebe ist der energieintensivste Prozess des Verfahrens (ca. 18 Wh/m³), da die Spülung bei 8 bar erfolgt. Die Spüldauer als leicht zugänglicher Verfahrensparameter gibt Aufschluss über die Qualität der Flockung als auch die zunehmende Verschmutzung der Siebe. Unzureichende Dosierung an Flockungschemikalien führte zu einer erhöhten Spüldauer auch bei neuen bzw. chemisch gereinigten Sieben. Da die automatische Spülung mit Filtrat nicht ausreicht, um die Siebe vollständig zu reinigen, kam es im Verlauf der Versuche zu einem Anstieg der Spüldauer auf Werten von bis zu 100 %. Eine chemische Reinigung in einem Intervall von ca. 4-7 Wochen ist für das vorliegende Abwasser zu erwarten. Ein vergleichsweise kurzes Reinigungsintervall von 4 Wochen könnte von Vorteil sein, da die Spüldauer und somit der Energiebedarf minimiert würden. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen lag der Spülwasseranfall bei 1,8 %. Das Spülwasser enthielt 580 bis 1000 mg SS/L und wies sehr gute Absetzeigenschaften auf (SVI << 50 mL/g), so dass eine Rückführung in die Vorklärung denkbar ist.

Im Zuge des Umbaus der Versuchsanlage wurde auch eine UV-Desinfektion im Ablauf des Mikrosiebs installiert. Analog zur bestehenden UV-Anlage auf der KA Ruhleben (1 m³/s) wurde diese auf eine Fluenz von 1000 J/m² ausgelegt. Auch nach Verringerung der Zielfluenz auf 730 J/m², fortschreitenden Lampenalterung und Belagbildung auf den Hüllrohren war eine zuverlässige Desinfektion über einen Betriebszeitraum von 8 Monaten gegeben. Die Gehalte an E.Coli und Enterokokken lagen stets unterhalb von 100 MPN/100 mL. Nach 8 Monaten wurde eine chemische Reinigung der Hüllrohre durchgeführt.

Da sowohl Aluminium als auch kationische Polymere für ihre mögliche Toxizität bekannt sind, wurden verschiedene ökotoxikologische Untersuchungen durchgeführt. In den meisten Tests konnte keine Toxizität festgestellt werden, lediglich in Tests zur Enzymaktivität lagen unsystematische Befunde sowohl im Zu- und Ablauf der Versuchsanlage vor.

Kapitel 6

Ökobilanzen und Kostenrechnung

Mit der Errichtung einer 4. Reinigungsstufe auf der KA Ruhleben ergeben sich zusätzliche Aufwendungen für den Betrieb der Verfahren und die zugehörige Infrastruktur. Dabei lassen sich neben den ökonomischen Aufwendungen (Investitions- und Betriebskosten) auch zusätzliche Umweltwirkungen ermitteln, die aus dem Verbrauch von Ressourcen für die Bereitstellung von Strom, Chemikalien und Infrastruktur und den zugehörigen Emissionen in die Umwelt (z.B. Luftschadstoffe) entstehen. Diese zusätzlichen Umweltbelastungen sollten den positiven Effekten der 4. Reinigungsstufe (verbesserte Ablaufqualität) gegenübergestellt werden, um damit einen Überblick über alle relevanten Umweltwirkungen zu erhalten und die Wahl eines geeigneten Reinigungsverfahrens unter Abwägung von Aufwand und Nutzen für die Umwelt zu ermöglichen.

Um alle direkten und indirekten Effekte der 4. Reinigungsstufe in ökologischer und ökonomischer Hinsicht zu quantifizieren, bieten sich lebenszyklusbasierte Methoden der Untersuchung an. Diese Methoden zeichnen sich durch ihren umfassenden Bewertungsansatz aus, der durch die weit gefassten Systemgrenzen alle relevanten Prozesse in die Bewertung einbezieht. Dies ist vor allem für die Umweltwirkungen von Bedeutung, weil somit auch indirekte Auswirkungen (z.B. Emissionen bei der Bereitstellung von Strom im Kraftwerk) systematisch in die Betrachtung integriert werden. Für die Umweltwirkungen wird daher die Methodik der Ökobilanz (engl. „Life Cycle Assessment (LCA)“) nach ISO 14040/44 (2006) verwendet, die für die Bewertung der Umweltwirkungen von Produkten und Prozessen entwickelt wurde. Für die ökonomische Bewertung wird eine Berechnung der Jahreskosten durchgeführt, die methodisch an die Lebenszykluskosten angelehnt ist und sowohl Investitionskosten als auch Betriebskosten abbildet.

Im Projekt OXERAM werden verschiedene Szenarien zu Errichtung und Betrieb einer 4. Reinigungsstufe hinsichtlich ihrer ökologischen und ökonomischen Auswirkungen verglichen. Alle Verfahren haben dabei folgende Ziele:

- Eine weitergehenden Entfernung von Gesamtphosphor ($TP_{85\%ile} < 50-120 \mu\text{g/L}$)
- Eine saisonale Desinfektion im Sommerhalbjahr unterhalb der Grenzwerte für gute Badegewässerqualität nach Badegewässerrichtlinie (EU 2006)

Die folgenden Abschnitte beschreiben kurz die methodischen Ansätze, die verwendeten Prozessdaten, sowie die wichtigsten Ergebnisse des Vergleichs. Für eine detaillierte Beschreibung aller Eingangsdaten und Ergebnisse wird auf den englischen Abschlussbericht verwiesen D6.2 (Remy 2013).

6.1 Methodik der Ökobilanz

Die funktionelle Einheit der Ökobilanz wird definiert als „die weitergehende Behandlung des Klarlaufs der Kläranlage Ruhleben, bezogen auf einen Einwohnerwert und ein Jahr $[\text{EW}_{\text{CSB}} \cdot \text{a}]^{-1}$ “. Bezugswert für die Berechnung der Einwohnerwerte ist dabei die organische Belastung im Kläranlagenzulauf mit $120 \text{ g CSB}/(\text{EW} \cdot \text{d})$ nach A131 (ATV 2000). Die Kläranlage Ruhleben behandelt im Durchschnitt 1,6 Mio. Einwohnerwerte.

Die Systemgrenzen der Ökobilanz (Abbildung 45) umfassen alle Stufen der 4. Reinigungsstufe zwischen dem Ablauf der Nachklärung (Klarlauf) und der Einleitung in den Vorfluter. Dabei werden neben den einzelnen Prozessen und ihren jeweiligen Betriebsmitteln (Strom, Chemikalien) auch die Aufwendungen für die Infrastruktur (Material) erfasst. Der Ablauf der Nachklärung definiert sich dabei über das langjährige Mittel der Ablaufqualität der Kläranlage Ruhleben (Mittelwert der 24-Mischproben 2006-2010) mit einem mittleren Jahresvolumen von 87,6 Mio. m³ und einer durchschnittlichen Konzentration an Gesamtphosphor von 330 µg TP/L. Die Rückbelastung des Klärwerks durch Spülwässer der 4. Reinigungsstufe wird im Modell nur hydraulisch abgebildet (erhöhte Wassermenge in der 4. Stufe), ohne dass Rückkopplungen der rückgeführten Stoffe (Phosphor, Fällmittel) auf die Ablaufqualität der Nachklärung berücksichtigt werden. Auch die Aufwendungen der Schlammbehandlung werden für die Ökobilanz vernachlässigt. Bei Auslegung der Verfahren auf eine Teilstrombehandlung (Trockenwetterspitze) wird im Regenwetterfall ein Bypass vorgesehen, so dass eine Teilmenge an der Stufe zur Phosphorentfernung vorbeigeführt wird (Membranverfahren). Um die Einhaltung der Badegewässerrichtlinie im Ablauf der Kläranlage zu gewährleisten, wird dieser Teilstrom im Regenwetterfall noch über eine UV-Desinfektion behandelt.

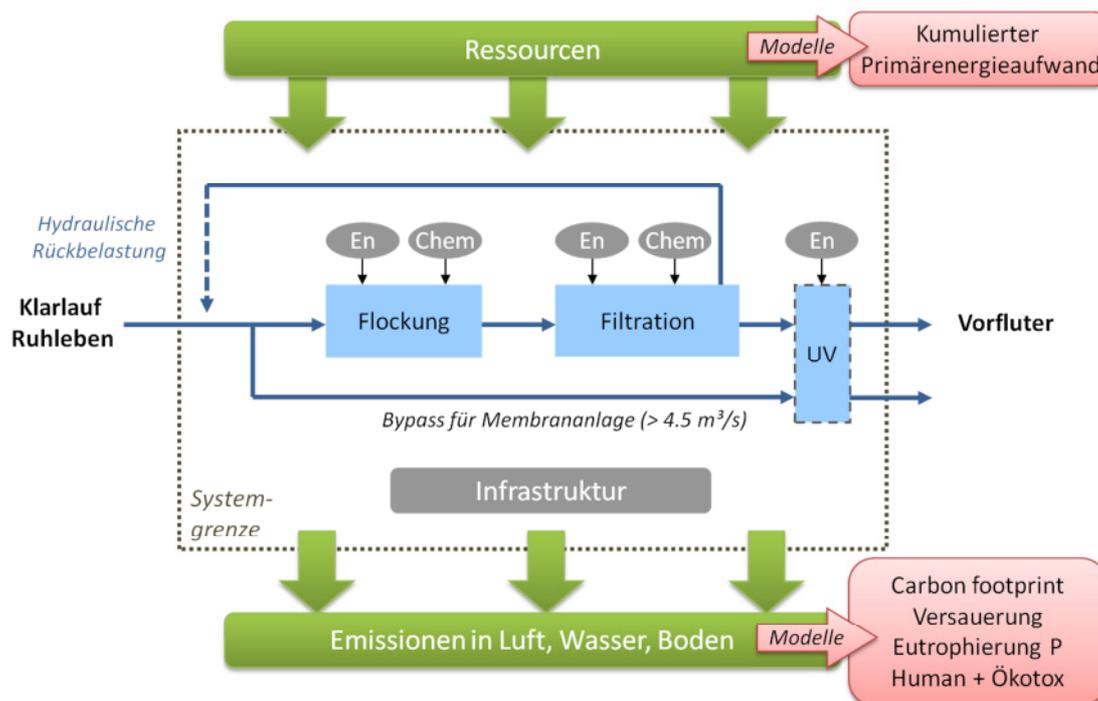


Abbildung 45: Systemgrenzen der Ökobilanz

Als Vergleichszenario wird die bisherige Praxis der Kläranlage herangezogen, in der im Sommerhalbjahr der Klarlauf bis zur Trockenwetterspitze entweder über die Abwasserdruckleitung gepumpt wird (37% des Jahresvolumens) oder über die neu errichtete UV-Anlage desinfiziert und dann direkt abgeleitet wird (12% des Jahresvolumens). Die Szenarien der 4. Reinigungsstufe ergeben sich wie folgt (Abbildung 46):

- Höchste Ablaufqualität ($TP_{85\%ile} < 50 \mu\text{g/L}$): Flockung und Ultrafiltration mit Polymermembranen bzw. Mikrofiltration mit Keramikmembranen (Auslegung auf Trockenwetter), Regenwetter-Bypass mit UV-Desinfektion

- Mittlere Ablaufqualität ($TP_{85\%ile} < 80 \mu\text{g/L}$): Flockung und Raumfiltration (Zweischichtfilter) bzw. Mikrosieb ($10 \mu\text{m}$ Maschenweite), beide mit nachgeschalteter UV-Desinfektion (Auslegung Regenwetter)
- Niedrigste Ablaufqualität ($TP_{85\%ile} < 120\text{-}150 \mu\text{g/L}$): Flockung und Kompaktsedimentation mit nachgeschalteter UV-Desinfektion (Auslegung Regenwetter)

Für alle Verfahren gilt dabei durch die begrenzte hydraulische Kapazität des Klärwerks die Auflage, dass der Spülwasseranfall höchstens 5% des behandelten Volumens betragen darf. Während für Membrananlagen, Raumfilter und Mikrosieb gesicherte und optimierte Ergebnisse aus mehrmonatigen Pilotversuchen im technischen Maßstab vorliegen, wird die Leistung der Kompaktsedimentation sowie deren Bedarf an Betriebsmitteln und Infrastruktur aus Herstellerangaben und einer konservativen Modellierung der Feststoffe abgeleitet. Daher sind die Ergebnisse für dieses Verfahren nur eingeschränkt mit den anderen Verfahren vergleichbar.

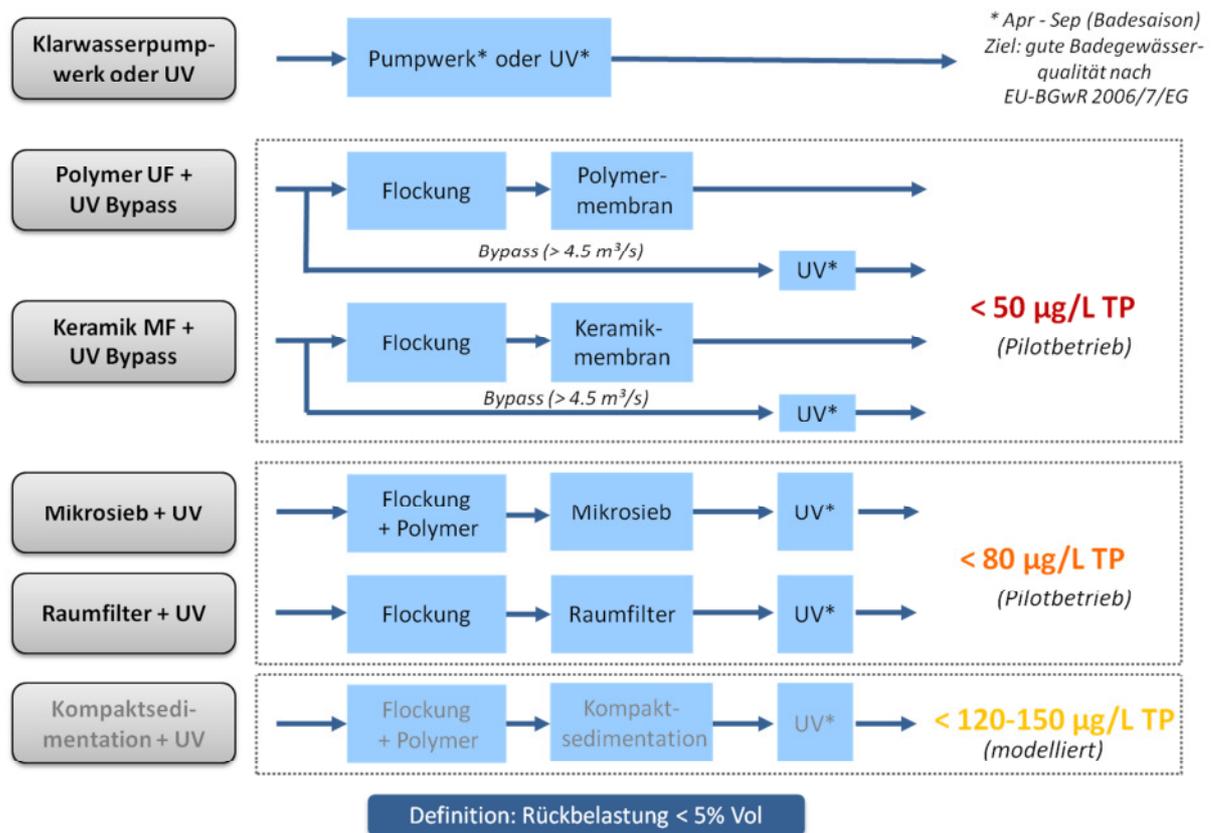


Abbildung 46: Szenarien für die 4. Reinigungsstufe für Ökobilanz und Kostenrechnung

6.2 Prozessdaten der Verfahren

Die Prozessdaten der einzelnen Verfahren wurden aus den Ergebnissen der Pilotversuche in den Forschungsprojekten OXERAM und Raumfiltration (BWB-Forschungsprojekt) abgeleitet und durch Erfahrungen aus der Praxis (z.B. für UV-Desinfektion) ergänzt. Daten für die Kompaktsedimentation sind aus Herstellerangaben abgeschätzt. Wichtige Eingangsdaten der Bilanzierung sind in Tabelle 14 aufgelistet, so unter anderem der

Stromverbrauch, die Dosierung von Fällmittel und Polymer, die Rückbelastung und die Auslegung der UV-Desinfektion.

Tabelle 14: Prozessdaten der Verfahren zur 4. Reinigungsstufe im Klärwerk Ruhleben

Parameter		Pump- werk* oder UV*	Kompakt- sedi- mentation + UV*	Mikro- sieb + UV*	Raum- filter + UV*	Polymer UF + UV* im Bypass	Keramik MF + UV* im Bypass
	Quelle	BWB	Modell	KWB	BWB	KWB	KWB
TP _{Ablauf} (Ø)	[µg/L]	330	105 ⁺	63	55	23	23
TP _{Ablauf} (85%ile)	[µg/L]	< 500	< 120-150	< 80	< 80	< 50	< 50
Flockungsmittel	[mg/L]		5,5 (Fe) + 0,3 (FHM)	2,0 (Al) + 0,6 (FHM)	4 (Fe)	8 (Fe)	8 (Fe)
Stromverbrauch	[Wh/m ³]	155	31	35	42	88	88
Auslegung UV	[J/m ²]	1000	850	700	700	1000 [#]	1000 [#]
Stromverbrauch UV*	[Wh/m ³]	50	42	35	35	50 ^{*#}	50 ^{*#}
Rückbelastung	[%]		4	1.8	4	5	5
Rückspülung und Reinigung				Auto- matisch	24h	Chem. Rückspülung: 1d Intensivreinigung: 30d	

* nur im Sommerhalbjahr (Apr-Sep) # nur für Bypass > 4,5 m³/s bei Regenwetter im Sommer (1,3% des Jahresvolumens) + konservatives Modell; FHM: Flockungshilfsmittel

Der Materialbedarf zur Errichtung der Infrastruktur (Beton, Stahl, Plastik etc.) wird anhand der Auslegung der einzelnen Verfahren abgeschätzt. Die Auslegung der Verfahren beruht auf bisherigen Planungen der BWB (Raumfilter, Membran) und neuen Planungen durch das KWB (Mikrosieb, Kompaktsedimentation). Für die Ökobilanz werden die indirekten Auswirkungen der Produktion von Strom, Chemikalien und Infrastrukturmaterial über Datensätze aus der Datenbank Ecoinvent v2.2 (Ecoinvent 2010) abgebildet. Dabei werden je nach Verfügbarkeit Datensätze aus deutschen oder europäischen Anlagen verwendet. Für die Stromproduktion wird der deutsche Strommix aus dem Jahr 2011 verwendet (AGEB 2012).

6.3 Bewertung über Umweltindikatoren

Die Bewertung der Umweltwirkungen erfolgt über verschiedene Umweltindikatoren, die die verschiedenen Kategorien der Umweltbelastung abbilden (ReCiPe-System, Goedkoop et al. 2009). Von den berechneten Umweltindikatoren werden in diesem Be-

richt nur drei zentrale Ergebnisse abgebildet: die Eutrophierung von Süßwasserökosystemen über die Emission von Phosphor als Zielgröße der 4. Reinigungsstufe, der Ausstoß von Treibhausgasen ($\text{CO}_{2,\text{fossil}}$, CH_4 , N_2O) als wichtige Umweltwirkung der Energieerzeugung sowie die Emission von humantoxischen Schadstoffen. Methodisch bilden alle Indikatoren nur potentielle Wirkungen an, die in Abhängigkeit der lokalen Bedingungen an der Emissionsquelle wirksam werden können.

Die Phosphorfracht im Ablauf des Klärwerks Ruhleben lässt sich durch die Einführung einer 4. Reinigungsstufe signifikant verringern. Abhängig vom Verfahren werden von der mittleren Jahresfracht (28,2 t TP/a) zwischen 67 und 90% zurückgehalten, was einer Verringerung um 19-25 t TP/a entspricht (Abbildung 47). Dabei erreicht die Kompaktsedimentation im Modell die geringste Abscheidung (-18,6 t TP/a), gefolgt von Mikrosieb (-22,8 t TP/a) und Raumfilter (-23,4 t TP/a).

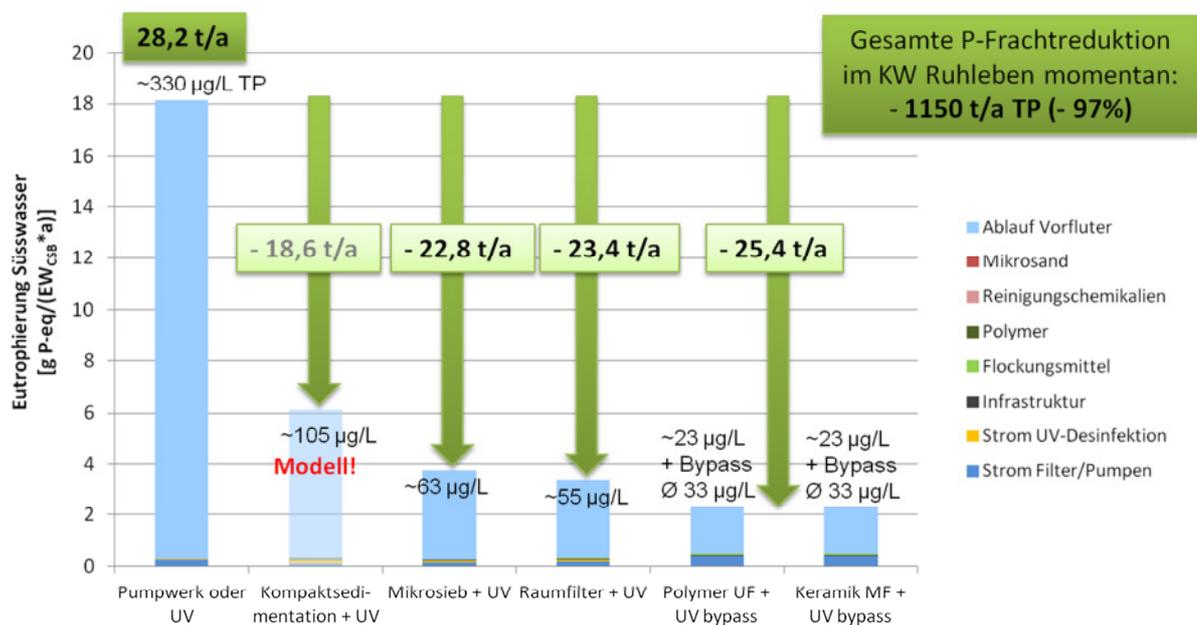


Abbildung 47: Reduktion des Eutrophierungspotential (P) durch die 4. Reinigungsstufe

Obwohl die Membranverfahren die beste Ablaufqualität liefern, ist die Frachtreduktion mit 25,4 t TP/a nur wenig höher als für die anderen Verfahren: der Bypass im Regenwetterfall (2,7% des Jahresvolumens) wird nicht filtriert und verschlechtert somit die abgeschiedene Fracht im Jahresdurchschnitt. Rein rechnerisch erhöht sich die mittlere Ablaufkonzentration der Membranverfahren damit um etwa $10 \mu\text{g TP/L}$ im Jahresdurchschnitt. Anzumerken bleibt hier, dass durch die bestehende Reinigung im Klärwerk bereits über 97% des Phosphors im Abwasser ($\sim 1150 \text{ t TP/a}$) zurückgehalten werden und die 4. Reinigungsstufe nur die verbleibende Fracht zu 67-90% reduziert.

Bei den zusätzlichen Aufwendungen zur 4. Reinigungsstufe spiegelt der CO_2 -Fußabdruck die energetischen Aufwendungen für Strom, Chemikalien und Infrastruktur wider (Abbildung 48). Dabei zeigt sich, dass die Verfahren Kompaktsedimentation, Mikrosieb und Raumfilter relativ eng beieinander liegen und etwa $2,5 \text{ kg CO}_2\text{-eq}/(\text{EW}_{\text{CSB}} \cdot \text{a})$ verursachen, hauptsächlich durch den Verbrauch an Strom (für Pumpen und UV-Anlage)

und Flockungsmittel. Dieser zusätzliche Aufwand liegt in ähnlicher Größenordnung wie das momentan betriebene Pumpwerk (Abwasserdruckleitung) bzw. die Teilstrombehandlung durch UV-Desinfektion, obwohl beide nur im Sommerhalbjahr betrieben werden. Bezogen auf die abgeschätzten Gesamtemissionen aus dem Klärwerksbetrieb ($34 \text{ kg CO}_2\text{-eq}/(\text{EW}_{\text{CSB}} \cdot \text{a})$) nach Koehler 2001) liegt der zusätzliche Beitrag der oben genannten Verfahren zum CO_2 -Fußabdruck bei 7%. Für die Membranverfahren erhöht sich dieser Beitrag auf 13% oder $4,3 \text{ kg CO}_2\text{-eq}/(\text{EW}_{\text{CSB}} \cdot \text{a})$, was vor allem auf deren hohen Stromverbrauch für die Druckpumpen und den hohen Flockungsmittelbedarf zurückzuführen ist. Damit liegt der CO_2 -Fußabdruck der Membranverfahren etwa 70% über dem der Niedrigenergieverfahren.

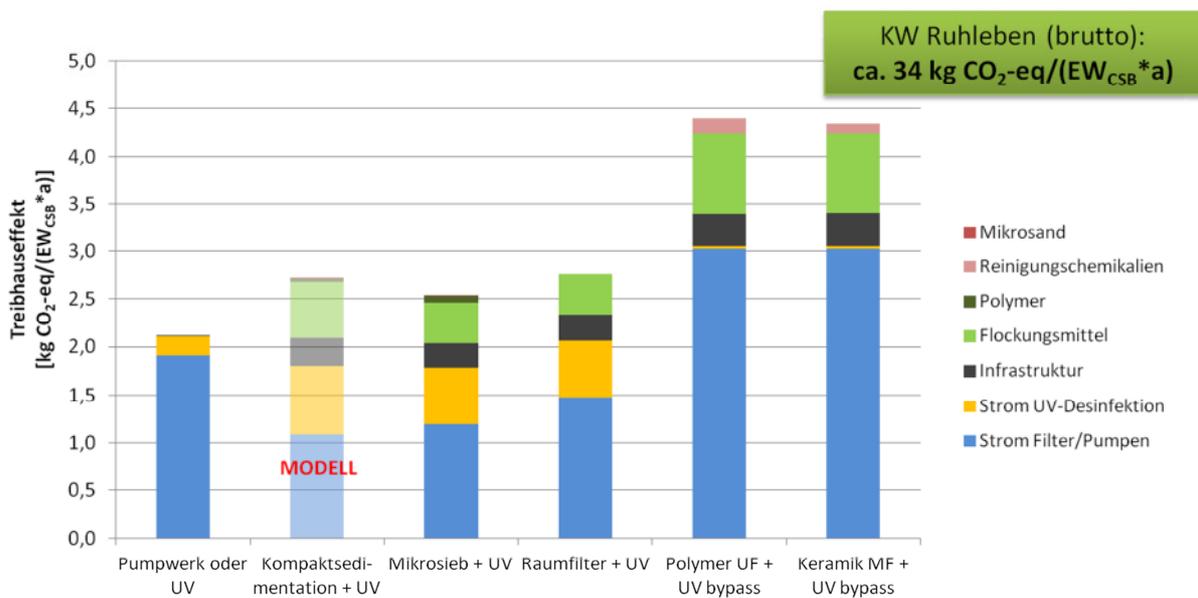


Abbildung 48: CO_2 -Fußabdruck ("carbon footprint") durch die 4. Reinigungsstufe

In der Bewertung der humantoxischen Schadstoffe fließen neben den direkten Emissionen der Kläranlage (Schwermetalle) auch die Schadstoffe aus den indirekten Prozessen (Kraftwerke, Chemiewerke) mit ein, wobei hier vor allem die Luftschadstoffe ein hohes Wirkpotential entfalten. Durch die zusätzliche Abfiltration von Schwermetallen durch die 4. Reinigungsstufe (abgeschätzt über die Entfernung von Feststoffen, an denen die Metalle adsorbieren) verringert sich die potentielle lokale Wirkung durch den Kläranlagenablauf (Abbildung 49). Gleichzeitig entstehen durch die Prozesse bei der Herstellung von Flockungsmitteln und Materialien für die Infrastruktur neue Emissionen (vor allem aus der Produktion von Cl_2 und Al), die potentiell eine schädliche Wirkung auf die menschliche Gesundheit haben. Diese Verschiebung der Umweltwirkungen von der lokalen zur regionalen oder globalen Ebene kann durch die ganzheitliche Perspektive der Ökobilanz deutlich gemacht werden und bewirkt in diesem Fall, dass sich die lokalen Vorteile der verbesserten Ablaufqualität und die zusätzlichen Emissionen auf regionaler und globaler Ebene ausgleichen. Nur für den Raumfilter mit niedriger Dosierung an Flockungsmittel und guter Ablaufqualität lässt sich im Modell ein leichter Vorteil erkennen, der allerdings aufgrund der bestehenden Unsicherheiten in der Ermittlung der Toxizitätsfaktoren der einzelnen Substanzen wahrscheinlich nicht signifikant ist.

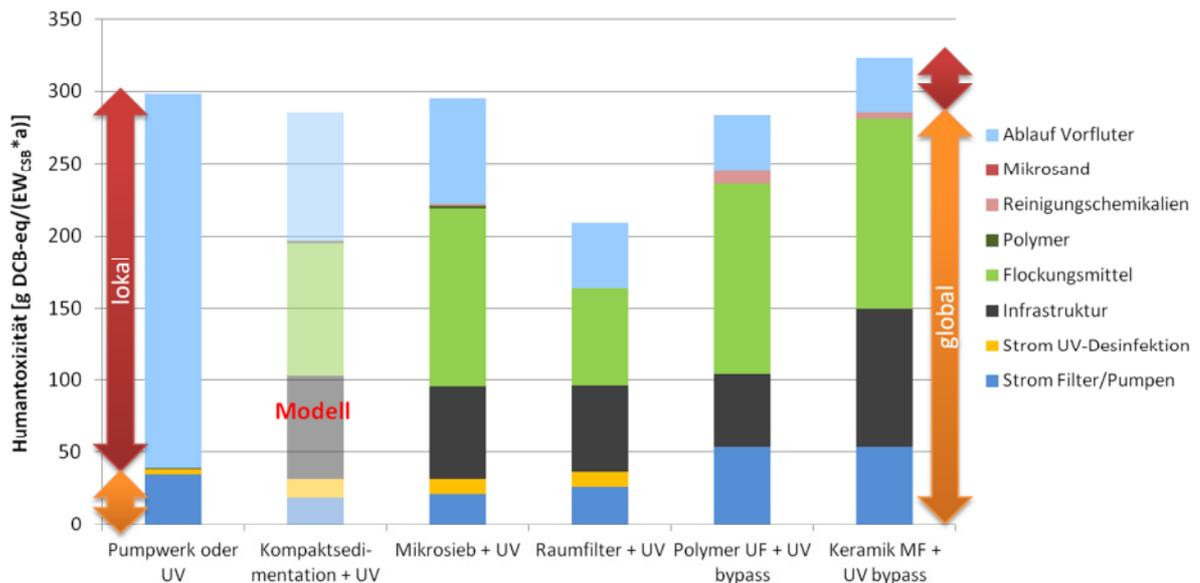


Abbildung 49: Emission von humantoxischen Schadstoffen durch die 4. Reinigungsstufe

Zur quantitativen Einordnung der Ergebnisse der verschiedenen Umweltindikatoren werden die Ergebnisse der Ökobilanz auf eine Referenzgröße bezogen („Normalisierung“), in dem der jeweilige Indikatorwert zu den gesamten Umweltwirkungen eines Einwohners (EU 27 im Jahr 2000) ins Verhältnis gesetzt wird. So kann der relative Beitrag der 4. Reinigungsstufe an den durchschnittlichen Umweltwirkungen pro Einwohner ermittelt werden (Abbildung 50). Nach der Normalisierung zeigt sich, dass der Kläranlagenablauf trotz der weitgehenden Reinigung im Klärwerk noch einen sichtbaren Anteil am Umweltprofil eines Einwohners darstellt: er trägt rechnerisch 4,3% zu den gesamten Phosphoremissionen und 0,5% zur ökotoxischen Wirkung in aquatischen Systemen bei (bezogen auf die Gesamtemissionen im europäischen Durchschnitt). Beide Umweltbelastungen werden durch die 4. Reinigungsstufe über die weitergehende Entfernung von Phosphor und Schwermetallen vermindert, woraus sich lokal eine geringere Umweltwirkung (= Gewässerschutz) ergibt.

Energieverbrauch und daraus resultierende regionale und globale Emissionen (Treibhauseffekt, Versauerung) steigen durch die 4. Reinigungsstufe an, wobei der Anteil am Gesamtverbrauch bzw. den Gesamtemissionen pro Einwohner marginal ist (< 0,15% für Energie, < 0,04% für Treibhauseffekt). Trotzdem unterscheiden sich die einzelnen Verfahren signifikant in ihrem spezifischen Energieverbrauch und Treibhauseffekt (Abbildung 48), so dass bei Einführung der 4. Reinigungsstufe die Entscheidung für ein bestimmtes Verfahren und damit für eine bestimmte Ablaufqualität den zusätzlichen Aufwand an Energieressourcen und den damit verbundenen Ausstoß von Treibhausgasen erheblich beeinflussen kann. Insgesamt zeigt sich hier der Kompromiss zwischen erreichbarer Ablaufqualität und zusätzlichem Aufwand an Energie und den damit verbundenen Emissionen: zwischen diesen gegenläufigen Umweltwirkungen muss daher eine sorgfältige Abwägung erfolgen.

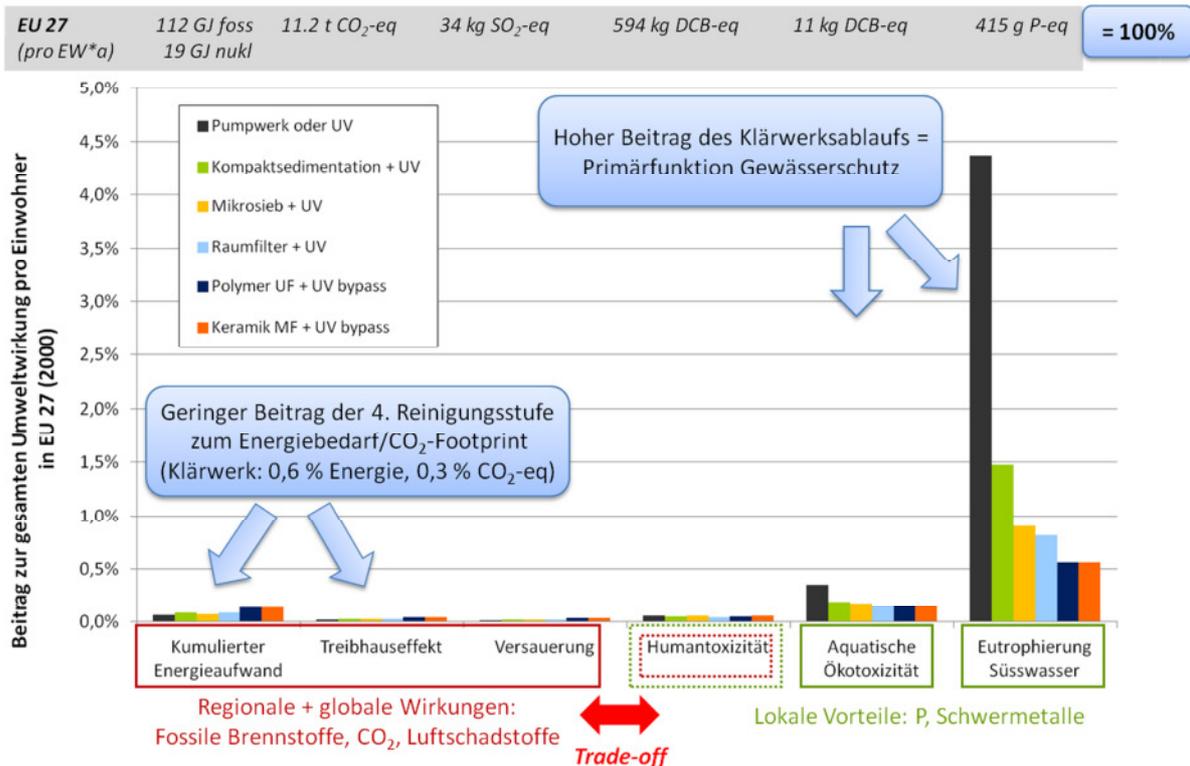


Abbildung 50: Beitrag der 4. Reinigungsstufe zu den gesamten Umweltwirkungen eines Einwohners (Durchschnitt der EU 27 im Jahr 2000)

6.4 Methodik der Kostenrechnung

Die Berechnung der Jahreskosten enthält sowohl die Netto-Kosten für die Investitionen als auch für den Betrieb der 4. Reinigungsstufe (ohne Mehrwertsteuer). Methodisch werden dabei die jährlich anfallenden Betriebskosten mit den jährlichen Kapitalkosten summiert, die für die Abschreibung der Erstinvestition anfallen. Die Methodik ist angelehnt an die Kostenvergleichsrechnung nach LAWA (LAWA 2005) und berechnet den Kostenwiedergewinnungsfaktor (KFAKR) über die jeweilige Lebensdauer der Investitionen und einen mittleren Zinssatz von 3%. Preissteigerung und Inflation sind in dieser Berechnung nicht berücksichtigt.

Die Investitionskosten für die 4. Reinigungsstufe werden über vorhandene Vorplanungen der Berliner Wasserbetriebe (Raumfilter, Membranen, UV) und neue Vorplanungen durch das KWB (Mikrosieb, Kompaktsedimentation) in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern bestimmt. Die Vorplanungen zur Membrananlage werden dabei entsprechend den Erkenntnissen aus dem Pilotbetrieb in OXERAM aktualisiert. Eigene Vorplanungen beruhen zum Teil auf spezifischen Kostenangaben der Berliner Wasserbetriebe (z.B. für Klärbecken) und auf Herstellerangaben. Die Investitionskosten werden um einen pauschalen Anteil (18%) für externe und interne Planungskosten ergänzt. Die Lebensdauer der einzelnen Posten wird nach LAWA festgelegt auf 30a für Bautechnik, 12a für Maschinenteknik und 10a für Elektro-/Mess-/Steuer-/Regeltechnik. Regelmäßig zu ersetzende Komponenten (Membranmodule, Filterpaneele, UV-Lampen) werden über ihre jeweilige Lebensdauer (Herstellerangaben) abgeschrieben: 7a für Polymermembranmodule, 15a für keramische Membranmodule, 7,5a für Filterpaneele des Mikrosiebs, und 3a für UV-Lampen.

In den Betriebskosten der 4. Reinigungsstufe sind folgende Posten enthalten: Energie (Strom), Flockungsmittel und Reinigungschemikalien, Personal, Wartung, und Schlammmentsorgung. Für die Kostenrechnung wird prinzipiell auf die gleichen Prozessdaten zurückgegriffen wie für die Ökobilanz (Tabelle 14). Wartungskosten werden pauschal mit 0,5% der Bautechnik, 2,5% der Maschinenteknik und 1% der EMSR-Technik pro Jahr angesetzt. Spezifische Kosten für Strom, Chemikalien, Personal und Schlammmentsorgung sind in Absprache mit den Berliner Wasserbetrieben festgelegt und im Einzelnen dem englischen Abschlussbericht D6.2 zu entnehmen (Remy 2013). Für die Berechnung der Jahreskosten wird eine Unsicherheit von 10% in den Betriebskosten abgeschätzt. Bei den Investitionskosten wird die Unsicherheit mit 30% für eigene Planungen und 15% für Planungen der Berliner Wasserbetriebe angegeben.

6.5 Jahreskosten der Verfahren

Die Jahreskosten der 4. Reinigungsstufe bewegen sich je nach Verfahren zwischen 5,1 und 12,1 Mio. €/a (Abbildung 51). Dabei liegt der Anteil der Kapital- und Betriebskosten jeweils im Bereich von etwa 50%. Die Kompaktsedimentation ist das günstigste Verfahren (5,1 Mio. €/a), gefolgt von Mikrosieb und Raumfiltration (beide 5,7 Mio. €/a). Beim Raumfilter liegen die Investitionskosten etwas höher als beim Mikrosieb, was durch geringere Betriebskosten wieder ausgeglichen wird. Die Membranverfahren erzeugen Jahreskosten von 10,2 Mio. €/a (Polymer UF) und 12,1 Mio. €/a (Keramik MF), was neben den hohen Investitionskosten für Membranmodule und Maschinenteknik auch durch höhere Betriebskosten für Strom und Chemikalien bedingt ist. Damit liegen die Jahreskosten der Membranverfahren um 79-112% höher als für Raumfilter und Mikrosieb. Bezogen auf die behandelte Abwassermenge liegen die Jahreskosten der 4. Reinigungsstufe im KA Ruhleben bei 5,8 €-ct/m³ für die Kompaktsedimentation, 6,5 €-ct/m³ für Raumfilter und Mikrosieb, 11,7 €-ct/m³ für die Polymermembran und 13,8 €-ct/m³ für die Keramikmembran. Für die Ergebnisse einer Sensitivitätsanalyse im Hinblick auf die Standzeiten der Filtrationsmaterialien (Membranen und Mikrosiebe) sei auf Bericht D6.2 (Remy 2013) verwiesen.

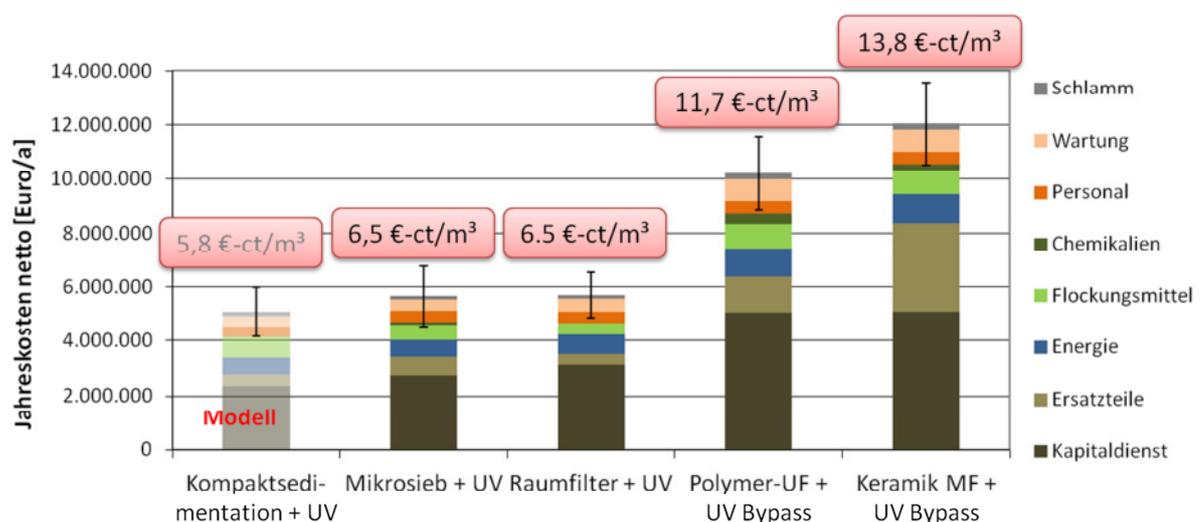


Abbildung 51: Jahreskosten der 4. Reinigungsstufe im Klärwerk Ruhleben

6.6 Zusammenfassung

Durch die ganzheitliche Betrachtung der 4. Reinigungsstufe über Ökobilanz und Kostenrechnung werden Aufwand und Nutzen der weitergehenden Abwasserreinigung im Klärwerk Ruhleben in ökologischer und ökonomischer Hinsicht umfassend charakterisiert. In der Ökobilanz zeigt sich, dass für eine bessere Ablaufqualität auch entsprechend mehr Strom und Chemikalien aufgewendet werden müssen, was zu höheren Emissionen an Treibhausgasen und anderen Luftschadstoffen führt. Die verfügbaren Verfahren reduzieren die bestehende Phosphorfracht des Klärwerks Ruhleben um weitere 67-90% (19-25 t TP/a) und verbessern zudem noch die Abscheidung der an Feststoffe adsorbierten Schwermetalle. Gleichzeitig erhöht sich je nach Verfahren die mit dem Klärprozess verbundenen Emissionen an Treibhausgasen um 7-13%, wobei die Membranverfahren durch ihren hohen Aufwand an Energie und Chemikalien einen 70% höheren CO₂-Fußabdruck haben als Raumfilter und Mikrosieb. Der höhere Aufwand spiegelt sich auch in den spezifischen Jahreskosten wider, bei denen Membranverfahren ebenfalls 79-112% höher liegen als Raumfilter und Mikrosieb.

Letztlich kann für die Abwägung zwischen Aufwand und Nutzen die relative ökologische und ökonomische Effizienz hilfreich sein, in der der jeweilige Aufwand (hier: CO₂-Fußabdruck und Jahreskosten) auf die Zielfunktion der betrachteten Verfahren, nämlich die zusätzlich eliminierte Phosphorfracht [kg P_{elim}] bezogen wird (Abbildung 52). Dabei zeigt sich, dass Raumfilter und Mikrosieb (beide inkl. UV) die geringsten Aufwendungen an Kosten (250 €/kg P_{elim}) und Treibhausgasemissionen (180 kg CO₂-eq/kg P_{elim}) haben, während die Membranverfahren sowohl bei den Kosten (400-475 €/kg P_{elim}) als auch beim CO₂-Fußabdruck (275 kg CO₂-eq/kg P_{elim}) am schlechtesten abschneiden. Die Kompakt sedimentation liegt trotz des geringsten absoluten Aufwands durch die etwas schlechtere Ablaufqualität in spezifischen Kosten (270 €/kg P_{elim}) und Treibhausgasemissionen (235 kg CO₂-eq/kg P_{elim}) noch hinter Raumfilter und Mikrosieb. Dieses Ergebnis des ökologischen und ökonomischen Vergleichs von Aufwand und Nutzen sollte bei der Verfahrensauswahl zur 4. Reinigungsstufe berücksichtigt werden.

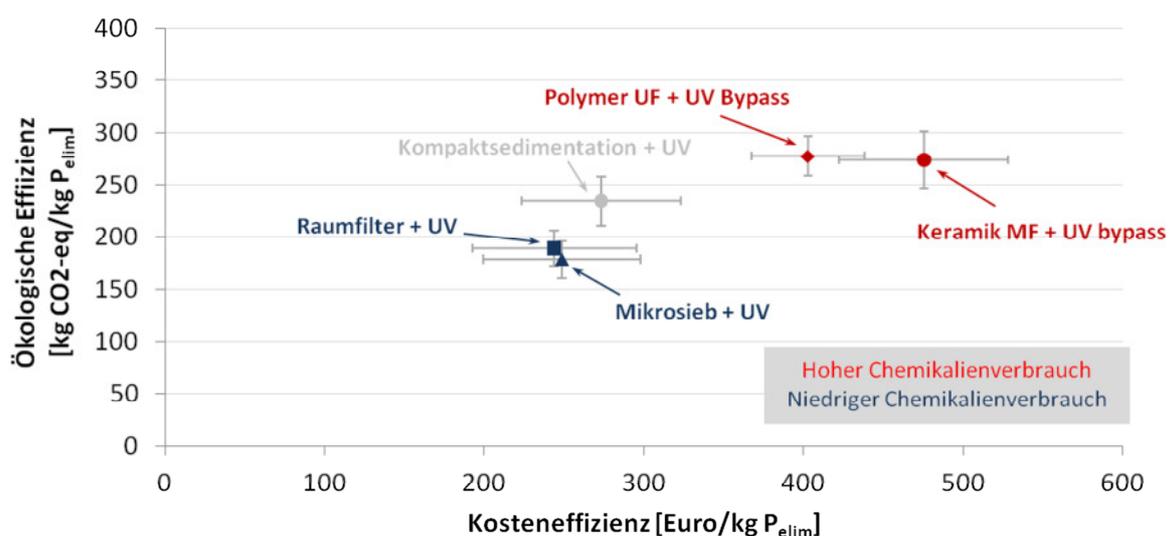


Abbildung 52: Ökologische und ökonomische Effizienz der verschiedenen Verfahren zur 4. Reinigungsstufe

Publikationsverzeichnis OXERAM

Zeitschriften

- Genz, C., U. Miehe, R. Gnirss, and M. Jekel. 2011. The effect of pre-ozonation and subsequent coagulation on the filtration of WWTP effluent with low-pressure membranes. *Water Science & Technology* 64 (6): 1270–1276. doi:10.2166/wst.2011.724
- Godehardt, M., and U. Miehe. 2013. Mit Flockung und Entkeimung. TU intern 4.
- Miehe, U., C. Remy, M. Langer, and B. Lesjean. 2013. Advanced phosphorus removal in tertiary treatment: Quo Vadis? *Blufacts* 2013.
- Schulz, M., M. Godehardt, M. Boulestreau, M. Ernst, U. Miehe, B. Lesjean, and M. Jekel. 2012. Kolloidales Fouling von Niederdruckmembranen in der weitergehenden Abwasserreinigung: Analyse und Maßnahmen zur Verringerung. *Vom Wasser: Das Journal* 110 (2): 31–60.
- Stüber, J., U. Miehe, R. Stein, M. Köhler, and B. Lesjean. 2013. Combining Ozonation and Ceramic Membrane Filtration for Tertiary Treatment. *Chemie Ingenieur Technik* 85 (8): 1237-1242. doi:10.1002/cite.201200195

Konferenzen

- Boulestreau, M., U. Miehe, and B. Lesjean. Online analysis of the nanoparticles size distribution in a treated and untreated secondary effluent. In *Nanoparticles & Nanomaterials in Aquatic Systems*, Maurach, 2010
- Boulestreau, M., G. Sakti-Raspati, and U. Miehe. Online analysis of the nanoparticles to prevent membrane fouling by a secondary effluent. In *International Congress on Membranes and Membrane Processes*, Amsterdam, Netherlands, 2011a
- Boulestreau, M., M. Schulz, M. Godehardt, B. Lesjean, and M. Jekel. Submicron particle analysis to characterize fouling in tertiary membrane filtration. In *6th IWA Specialist Conference on Membrane Technology for Water & Wastewater Treatment Aachen*, Germany, 2011b
- Genz, C., U. Miehe, R. Gnirss, and M. Jekel. Die Kombination von Ozon und Flockung als Behandlungsstufe vor einer Membranfiltration (Oxeram). In *Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft*, Bayreuth, 2010a
- Genz, C., U. Miehe, R. Gnirss, and M. Jekel. The effect of pre-ozonation and subsequent coagulation on the filtration of WWTP effluent with low-pressure membranes In *MDIW Membranes in Drinking and Industrial Water Treatment*, Trondheim, 2010b
- Godehardt, M., G. Aschermann, A. Schreck, M. Ernst, and M. Jekel. Fouling von Ultrafiltrationsmembranen - Relevanz von Proteinen und Analyse mit MALDI-TOF-MS. In *Wasser 2012 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft - Fachgruppe in der GDCh*, Neu-Ulm, Germany, 2012a
- Godehardt, M., M. Ernst, and M. Jekel. Influence of ozonation and coagulation as pretreatment steps for ultrafiltration in advanced wastewater treatment. In *IWA Specialist Conference on Particle Separation*, Berlin, Germany, 2012b
- Godehardt, M., and M. Jekel. Impacts of ozonation and coagulation on fouling during subsequent ultrafiltration in advanced wastewater treatment. In *14th Aachener Membran Kolloquium*, Aachen, Germany, 2012
- Langer, M., M. Boulestreau, U. Miehe, J. Väänänen, C. Bourdon, and B. Lesjean. Advanced phosphorus removal via microsieve filtration in tertiary treatment: Performance and operation. In *IWA Specialist Conference on Particle Separation*, Berlin, Germany, 2012
- Langer, M., U. Miehe, J. Väänänen, J. Stüber, C. Bourdon, and B. Lesjean. Advanced phosphorus removal with microsieves in tertiary treatment: An alternative to

- membrane filtration? In 6th IWA Specialist Conference on Membrane Technology for Water & Wastewater Treatment Aachen, Germany, 2011a
- Langer, M., U. Miehe, J. Väänänen, J. Stüber, C. Bourdon, and B. Lesjean. Advanced phosphorus removal with microsieves in tertiary treatment: An alternative to membrane filtration? In IWA International Conference on Water Reclamation & Reuse Barcelona, Spain 2011b
- Remy, C., U. Miehe, and B. Lesjean. Weitestgehende Phosphorelimination in Kläranlagen: Ökologischer Vergleich von Filtrationsverfahren mittels Life Cycle Assessment. In 26. Karlsruher Flockungstage, Karlsruhe, Germany, 2012
- Remy, C., U. Miehe, and B. Lesjean. Comparison of environmental impacts of tertiary treatment technologies for advanced phosphorus removal via Life Cycle Assessment. In IWA Leading Edge Technology, Bordeaux, France, 2013
- Schulz, M., M. Boulestreau, U. Miehe, B. Lesjean, M. Godehardt, M. Ernst, and M. Jekel. Prediction of fouling potential of treated domestic wastewater by on-line submicron particle analysis. In 14th Aachener Membran Kolloquium., Aachen, Germany, 2012a
- Schulz, M., M. Godehardt, M. Boulestreau, M. Ernst, U. Miehe, B. Lesjean, and M. Jekel. Analysis of nanoparticles in treated domestic wastewater for improved understanding and prevention of membrane fouling. In IWW Conference Water & Innovation - Water Technology, Amsterdam, The Netherlands, 2011
- Schulz, M., M. Godehardt, M. Boulestreau, M. Ernst, U. Miehe, B. Lesjean, and M. Jekel. Kolloidales Fouling von Niederdruckmembranen in der weitergehenden Abwasserreinigung: Analyse und Maßnahmen zur Verringerung. In Wasser 2012 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft - Fachgruppe in der GDCh, Neu-Ulm, Germany, 2012b
- Schulz, M., M. Godehardt, M. Boulestreau, M. Ernst, U. Miehe, B. Lesjean, and M. Jekel. On-line submicron particle analysis for the assessment of fouling potential in tertiary membrane filtration. In IWA Specialist Conference on Particle Separation., Berlin, Germany, 2012c
- Stüber, J. Fouling rate as the crucial design parameter for ultrafiltration of secondary effluents. In Understanding Fouling of RO Membranes in Reclamation of Secondary Effluent and its Minimization by Pre-Treatment., Dresden, Germany, 2012
- Stüber, J., C. Hattke, U. Miehe, M. Godehardt, M. Köhler, and B. Lesjean. Membrane filtration combined with pre-ozonation and coagulation for water reuse: Case study with ceramic and polymeric membranes. In 8th International Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production (MDIW), Leeuwarden, Netherlands, 2012a
- Stüber, J., F. Kambach, U. Miehe, and B. Lesjean. Sweet spot search: Screening the operational window for secondary effluent filtration (Poster). In IWA Specialist Conference on Particle Separation, Berlin, Germany, 2012b
- Stüber, J., U. Miehe, R. Stein, and B. Lesjean. Effects of ozonation of secondary effluent on the filtration performance of a ceramic microfiltration module. In Advanced Oxidation Processes 6, Goslar, 2012c
- Stüber, J., U. Miehe, R. Stein, and B. Lesjean. Ozonation on ceramic membranes – possible flux enhancement in tertiary treatment processes (Poster). In IWA Specialist Conference on Particle Separation., Berlin, Germany, 2012d

Studien- und Diplomarbeiten / Berichte

- Hattke, C. 2012. Evaluation of different cleaning methods on the fouling rate of organic membranes. Diplomarbeit. TU Berlin, Fakultät III Prozesswissenschaften, Institut für Technischen Umweltschutz, FG Wasserreinigung.

- Kambach, F., and F. Koblitz. 2012. Untersuchung der Betriebsbedingungen an einer Ultrafiltration zur nachgeschalteten Phosphorentfernung in der kommunalen Abwasserbehandlung. Interdisziplinäres Projekt. TU Berlin.
- Langer, M. 2011. Optimization of flocculation for advanced phosphorus removal via microsieve filtration Diplomarbeit. TU Berlin, Fakultät III Prozesswissenschaften, Institut für Technischen Umweltschutz, FG Wasserreinhaltung.
- Lardon, P. A. 2012. Advanced phosphorus removal via microsieve filtration - Process optimization for dynamic operation and discussion of effects on operating cost. Diploma Thesis. Water Engineering, TU Berlin, Fakultät III Prozesswissenschaften, Institut für Technischen Umweltschutz, FG Siedlungswasserwirtschaft.
- Schermann, A. 2012. Advanced Wastewater Treatment Through the Combination of Flocculation, Microsieve Filtration and UV-Disinfection. Diplomarbeit. Water Engineering, TU Berlin, Fakultät III Prozesswissenschaften, Institut für Technischen Umweltschutz, FG Wasserreinhaltung.
- Schulz, M. 2012. Submicron particle analysis to characterize fouling in tertiary membrane filtration. Diploma Thesis. Water Engineering, TU Berlin, Fakultät III Prozesswissenschaften, Institut für Technischen Umweltschutz, FG Wasserreinhaltung.
- Stein, R. 2012. Advanced wastewater treatment by the implementation of a ceramic membrane. Studienarbeit. Studienarbeit. TU Berlin, Fakultät III, Prozesswissenschaften, Institut für Technischen Umweltschutz, FG Umweltverfahrenstechnik.
- Stüber, J. 2011. Erste Betriebserfahrungen - Keramikmembran 3C - Internal report. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH.
- von der Waydrink, G. 2012. Investitionskosten einer Mikrosiebanlage zur weitergehenden Phosphorentfernung. Studienarbeit. TU Berlin, Fakultät IV Planen Bauen Umwelt, Institut für Bauingenieurwesen, FG Siedlungswasserwirtschaft.

Deliverables

- Boulestreau, M. 2013. Guidelines for the use of online fouling monitoring in tertiary treatment - Final report OXERAM. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH. www.kompetenz-wasser.de
- Boulestreau, M., and U. Miede. 2010. State of the art of the effect of coagulation and ozonation on membrane fouling; Project acronym: OXERAM 1. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH. www.kompetenz-wasser.de
- Godehardt, M., G. Aschermann, and M. Jekel. 2013. Role of organic substances in tertiary treatment via oxidation and membrane filtration - Final report OXERAM. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH. www.kompetenz-wasser.de
- Langer, M., and A. Schermann. 2013. Feasibility of the microsieve technology for advanced phosphorus removal - Final Report OXERAM. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH. www.kompetenz-wasser.de
- Remy, C. 2013. Life Cycle Assessment and Life Cycle Costing of tertiary treatment schemes - Final report OXERAM. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH. www.kompetenz-wasser.de
- Stüber, J., and M. Godehardt. 2013. Tertiary treatment combining ozonation and membrane filtration – Pilot scale investigations - Final report OXERAM. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH. www.kompetenz-wasser.de

Literaturverzeichnis

- 2006/7/EG (2006). Richtlinie 2006/7/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 15. Februar 2006 über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung und zur Aufhebung der Richtlinie 76/160/EWG.
- AGEB. 2012. AG Energiebilanzen: Bruttostromerzeugung in Deutschland 2011 nach Energieträgern, Stand: 14.12.2012 (WG Energy balances: Gross electricity production in Germany 2011 in sources of energy, effective: 14.12.2012).
- ATV. 2000. A131 Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen (A131: Dimensioning of single stage activated sludge plants). Abwassertechnische Vereinigung e.V.
- Bacchin, P., P. Aimar, and R. W. Field. 2006. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. Journal of Membrane Science 281 (1-2): 42-69.
- Boulestreau, M. 2013. Guidelines for the use of online fouling monitoring in tertiary treatment - Final report OXERAM. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH. www.kompetenz-wasser.de
- Carr, B., P. Hole, A. Malloy, P. Nelson, M. Wright, and J. Smith. 2009. Applications of nanoparticle tracking analysis in nanoparticle research – a mini-review. European Journal of Parenteral & Pharmaceutical Sciences 14 (2): 45-50.
- De la Torre, T., V. Iversen, A. Moreau, and J. Stüber. 2008. Filtration characterisation methods in MBR systems: a practical comparison. MDIW2008.
- DVGW. 1998. Flockung in der Wasseraufbereitung – Flockungstestverfahren. Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.; Worksheet W 218.
- Ecoinvent. 2010. Ecoinvent data v2.2, ecoinvent reports No. 1-26, Swiss Center for Life Cycle Inventories, www.ecoinvent.org.
- EU. 2006. Directive 2006/7/EG of the European Parliament and of the Council of 15. Februar 2006 concerning the quality of bathing water. *In* EU [ed.]. Official Journal (L 64/37), 4.3.2006.
- Field, R. W., D. Wu, J. A. Howell, and B. B. Gupta. 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling. Journal of Membrane Science 100 259-272.
- Filloux, E., H. Gallard, and J.-P. Croue. 2012. Identification of effluent organic matter fractions responsible for low-pressure membrane fouling. Water Research 46 (17): 5531-5540. 10.1016/j.watres.2012.07.034
- Genz, C., U. Mieke, R. Gnirss, and M. Jekel. 2011. The effect of pre-ozonation and subsequent coagulation on the filtration of WWTP effluent with low-pressure membranes. Water Science & Technology 64 (6): 1270–1276. doi:10.2166/wst.2011.724
- Godehardt, M., G. Aschermann, and M. Jekel. 2013. Role of organic substances in tertiary treatment via oxidation and membrane filtration - Final report OXERAM. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH. www.kompetenz-wasser.de
- Goedkoop, M. J., R. Heijungs, M. A. J. Huijbregts, A. De Schryver, J. Struijs, and R. Van Zelm. 2009. ReCiPe 2008, A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level; First edition Report I: Characterization. <http://www.lcia-recipe.net>.
- Haberkamp, J. 2008. Organisches Membranfouling bei der Ultrafiltration kommunaler Kläranlagenabläufe: Ursachen, Mechanismen und Maßnahmen zur Verringerung. Chair of Water Quality Control, Technische Universität Berlin. ISBN 978-3-89720-553-6
- Haberkamp, J., A. S. Ruhl, M. Ernst, and M. Jekel. 2007. Impact of coagulation and adsorption on DOC fractions of secondary effluent and resulting fouling behaviour in ultrafiltration. Water Research 41 (17): 3794-3802.
- Huber, S. A., A. Balz, M. Abert, and W. Pronk. 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon

- detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). Water Research 45 (2): 879-885. DOI: 10.1016/j.watres.2010.09.023
- Jekel, M. R. 1998. Effects and mechanisms involved in preoxidation and particle separation processes. Water Science and Technology 37 (10): 1-7. [http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00296-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00296-0)
- Koehler, A. 2001. Modellierung der Energie- und Stoffstroeme für die Wasserwirtschaft Berlins am Beispiel der Kläranlage Ruhleben (Modelling of energy and material flows of water management in Berlin for wastewater treatment plant Ruhleben). Diplomarbeit, Department of Water Quality Control, Technische Universität.
- Laabs, C. 2004. Fouling of low-pressure membranes by municipal wastewater: identification of principal foulants and underlying fouling mechanisms. Dissertation. Fakultät III Prozesswissenschaften, Institut für Technischen Umweltschutz, FG Wasserreinhaltung, TU Berlin.
- Laabs, C., G. Amy, and M. Jekel. 2004. Organic colloids and their influence on low-pressure membrane filtration. Water Science and Technology 50 (12): 311-316.
- Langer, M., and A. Schermann. 2013. Feasibility of the microsieve technology for advanced phosphorus removal - Final Report OXERAM. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH. www.kompetenz-wasser.de
- LAWA. 2005. Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien) (Guidelines for dynamic calculation of cost comparison). Länderarbeitsgemeinschaft Wasser.
- Panglisch, S., G. Kraus, A. Tatzel, and J.-P. Lickes. 2010. Membrane performance in combined processes including ozonation or advanced oxidation, powdered activated carbon and coagulation — Investigations in pilot scale. Desalination 250 (2): 819-823. 10.1016/j.desal.2008.11.049
- Quinzaños, C., C. Dahl, R. Strube, and R. Mujeriego. 2008. Helminth eggs removal by microscreening for water reclamation and reuse. Water Science Technology 57 (5): 715-720.
- Remy, C. 2013. Life Cycle Assessment and Life Cycle Costing of tertiary treatment schemes - Final report OXERAM. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH. www.kompetenz-wasser.de
- Roorda, J. H. 2004. Filtration Characteristics in Dead-End Ultrafiltration of Wwtp-Effluent. Delft University of Technology.
- Roustan, M., J. Mallevalle, H. Roques, and J. P. Jones. 1980. Mass transfer of ozone to water a fundamental study. Ozone: Science and engineering 2 (4): 337-344.
- Schulz, M. 2012. Submicron particle analysis to characterize fouling in tertiary membrane filtration. Diploma Thesis. TU Berlin, Fakultät III Prozesswissenschaften, Institut für Technischen Umweltschutz, FG Wasserreinhaltung.
- SenStadt/MUGV. 2011. Reduzierung der Nährstoffbelastungen von Dahme, Spree und Havel in Berlin sowie der Unteren Havel in Brandenburg - Gemeinsames Handlungskonzept der Wasserwirtschaftsverwaltungen der Bundesländer Berlin und Brandenburg. Teil 1: Ableitung der länderübergreifenden Bewirtschaftungsziele
- Singer, P. C. 1990. Assessing ozonation research needs in water treatment. Journal / American Water Works Association 82 (10): 78-88.
- Snyder, S. A., B. J. Vanderford, and D. J. Rexing. 2005. Trace analysis of bromate, chlorate, iodate, and perchlorate in natural and bottled waters. Environmental Science & Technology 39 (12): 4586-4593. Doi 10.1021/Es047935q
- Stüber, J., and M. Godehardt. 2013. Tertiary treatment combining ozonation and membrane filtration – Pilot scale investigations - Final report OXERAM. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH. www.kompetenz-wasser.de
- Zheng, X. 2010. Major Organic Foulants in Ultrafiltration of Treated Domestic Wastewater and their Removal by Bio-filtration as Pre-treatment. Chair of Water Quality Control, Technische Universität Berlin. ISBN 978-3-89720-557-4

- Zheng, X., M. Ernst, P. M. Huck, and M. Jekel. 2010a. Biopolymer fouling in dead-end ultrafiltration of treated domestic wastewater. Water Research 44 (18): 5212-5221. DOI: 10.1016/j.watres.2010.06.039
- Zheng, X., M. Ernst, and M. Jekel. 2010b. Pilot-scale investigation on the removal of organic foulants in secondary effluent by slow sand filtration prior to ultrafiltration. Water Research 44 (10): 3203-3213.
- Zhu, H. T., X. H. Wen, and X. Huang. 2008. Pre-ozonation for dead-end microfiltration of the secondary effluent: suspended particles and membrane fouling. Desalination 231 (1–3): 166-174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.044>

