

Textile Filtermedien für den Einsatz in Membranbelebungsanlagen¹⁾

Dipl.-Ing. V. Iversen^{1*}, Dr.-Ing. A. Drews¹, T. Schmidt¹, B. Lesjean², E. Fatarella³ und
Prof. Dr.-Ing. M. Kraume¹

* vera.e.iversen@tu-berlin.de

¹ TU Berlin, Fachgebiet Verfahrenstechnik, Straße des 17. Juni 136, D-10623 Berlin

² KompetenzZentrum Wasser Berlin, Cicerostaße 24, D-10709 Berlin

³ Tecnotessile, Via del Gelso 13, 59100 Prato, Italien

22 textile Filterstoffe wurden auf ihre Eignung für den Einsatz in Membranbelebungsreaktoren (MBRs) untersucht. Zur Bewertung diente der Filtrationswiderstand und verschiedene Parameter des Permeats. Die textilen Filtermaterialien zeigten trotz einer höheren Wasserpermeabilität meist ein schnelles Verblocken der Poren und eine schlechtere Permeatqualität im Vergleich zur Membran.

1 Problemstellung

Membranbelebungsanlagen kombinieren einen Belebtschlammreaktor zur biologischen Reinigung von Abwasser mit einer Filtrationsstufe um den Rückhalt der Biomasse zu gewährleisten. Aufgrund der in MBRs meist hohen Schlammalter und der Filtration durch eine Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran gewährleisten sie eine gute Nährstoffelimination und eine sehr gute Ablaufqualität. Im Vergleich zu konventionellen Belebtschlammverfahren zeichnen sie sich außerdem durch einen deutlich kleineren Platzbedarf aus, da auf das Absetzbecken verzichtet werden kann. Auf der anderen Seite weisen MBR-Verfahren immer noch höhere Investitions- und Betriebskosten auf, wobei vor allem die Kosten für die Überströmung der Membran ins Gewicht fallen, aber auch die Membrankosten selbst.

Da Textilien viel einfacher hergestellt werden können, stellen sie möglicherweise eine ökonomische Alternative zu polymeren Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen dar [1]. In der Literatur lassen sich verschiedene Hinweise für die Nutzung gewebter und vliesartiger Filtermaterialien finden. Unterschiede zu mikroporösen Membranen bestehen dabei insbesondere auf dem Gebiet des Fouling. Da Textilien in der Regel deutlich größere Poren, eine andere Porengrößenverteilung und eine rauere Oberfläche als Membranen aufweisen, ergeben sich bei der Filtration auch veränderte Filtrationsmechanismen [2]. Während das Fouling von Membranen hauptsächlich durch kolloide und gelöste Stoffe hervorgerufen wird, wird das Foulingverhalten von textilen Filterstoffen wahrscheinlich maßgeblich durch partikuläre Schlamminhaltsstoffe bestimmt [3]. Chang et al. [2] konnten für eine mehrtägige Vliesfiltration von anorganischen Partikeln keinen nennenswerten Fluxabfall feststellen, bei einer Filtration von Belebtschlamm ergab sich dagegen ein signifikanter Abfall. Auf Mikroskopaufnahmen ist dabei deutlich zu sehen, dass die anorganischen Partikel zu einem porösen Filterkuchen führen, der für das Permeat immer noch durchlässig ist. Im Gegensatz dazu sind die Textilfasern nach der Filtration der Biosuspension komplett in eine schleimige Matrix eingebettet. Andere Forschungsgruppen nutzen gerade diesen Effekt aus. Der gute Rückhalt in diesen Systemen basiert nicht auf der Abtrennung an der Oberfläche des Textils, sondern auf der veränderten Trenngrenze und der Tiefenwirkung durch den Filterkuchen. Somit können Partikel zurückgehalten werden, die deutlich kleiner sind, als die Porenweite des Textils [4, 5]. Der Filterkuchen kann anschließend durch ruckhafte

1) Teile dieser Studie wurden auf der Filtech 2007, Wiesbaden, 27. Februar – 1. März, präsentiert

Bewegungen des Textils einfach wieder abgetragen werden. Einen ähnlichen Ansatz verfolgen Linke et al. [6], die ein Material mit veränderlichen Porenweiten entwickelten. Im gestreckten Zustand weist der gewebte Schlauch kleinere Poren für die Anfangsfiltration auf; hat sich der Filterkuchen ausgebildet, wird der Schlauch entspannt, die Poren werden größer.

Bei Versuchen mit Belebtschlamm konnte vor allem festgestellt werden, dass die Betriebsbedingungen an das neue Filtermedium angepasst werden müssen. Oftmals ist eine Anschwemm- oder Anlaufzeit notwendig, in der das zunächst sehr trübe Filtrat in den Reaktor zurückgeführt wird, um eine dynamische Trennschicht aufzubauen [7]. Auch spielt die Belüftungsintensität und die Überströmgeschwindigkeit eine wichtige Rolle beim Betrieb textiler Filter. Chang et al. [3, 8] konnten zeigen, dass eine Erhöhung der Belüftungsintensität über einen bestimmten Wert hinaus zu einer starken Erhöhung des Filtrationswiderstandes führt. Dieser Effekt wird auf eine Zerschering der Schlammflocken und ein Eindringen der kleineren Flocken in das Textil zurückgeführt. Aus ihren Versuchen mit unterschiedlichen Porenweiten folgerten sie unter anderem, dass optimale Bedingungen vorliegen, wenn die Schlammflocken eine ähnliche Größe wie die Poren haben.

Da bisher verfügbare Filtertextilien üblicherweise mittlere Porenweiten von 5-10 μm aufwärts haben, liegen sie deutlich über denen von mikroporösen Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen (Porenweiten zwischen 0,001-2 μm). Sie sind somit besonders interessant für Applikationen, in denen es weniger um die hygienischen Eigenschaften des Permeats sondern vielmehr um einen fast vollständigen Biomasserückhalt und einen hohen Durchsatz geht.

Während bisherige Studien meist eine umfassende Untersuchung eines speziellen Textils liefern, stellt die vorliegende Arbeit ein Screening einer Vielzahl von Filtertextilien dar. Dazu wurden verschiedene gewebte und vliesartige Filtermedien untersucht, die teilweise kommerziell erhältlich sind, aber auch speziell für diesen Zweck entwickelt wurden. Die Charakterisierung wurde im Bezug auf Filtrationsperformance und die hygienischen Werte des Permeats durchgeführt.

2 Versuchsaufbau

Die Filtrationsversuche wurden in einer Cross-Flow Filtrations Testzelle (siehe Abbildung 1) durchgeführt, die am Fachgebiet Verfahrenstechnik speziell für kleinskalige Vergleichsversuche entwickelt wurde [9]. In dieser Testzelle lassen sich verschiedenartige flache Filtermedien oder auch Schlämme von unterschiedlichen Anlagen unter definierten Bedingungen testen. Durch Variation der Kanalhöhe, der Überströmgeschwindigkeit und der Belüftungsrate kann die Strömung in einem getauchten Plattenmodul simuliert werden. Als Referenz für die Textilversuche wurde eine mikroporöse Membran (Microdyn-Nadir, PVDF, mittlere Porengröße 0,2 μm) untersucht. Um Effekte durch veränderliche Viskosität oder andere temperaturabhängige Suspensionseigenschaften auszuschließen wurde der Schlamm auf 20°C temperiert. Die Spalthöhe der Testzelle betrug 5 mm. Dies ist eine gängige Größe für den Abstand zweier Membranplatten in einem Flachmembranmodul. Mit Hilfe einer Schlauchpumpe und eines nachfolgenden Pulsationsdämpfers wurde eine schwankungsarme Überströmgeschwindigkeit von 0,2 m s^{-1} realisiert.

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt:

- Versuche mit konstantem Druck: Für ein erstes Screening wurden Kurzzeitversuche mit einem konstanten Druck von 0.6-0.65 bar durchgeführt, der Fluss durch die Membran wurde für ca. 2 h aufgezeichnet, bis ein stationärer Zustand erreicht wurde. Der Druck liegt etwas höher als üblicherweise für dieses Verfahren genutzt, um auch bei sehr dichten Filtervliesen eine Filtrationsleistung zu erzielen. Die Testzelle wurde dabei horizontal ohne Belüftung betrieben.
- Versuche mit konstantem Fluss: Die transmembrane Druckdifferenz (Δp) wurde über eine Zeit von bis zu 12 h aufgezeichnet, während der Fluss konstant auf $14-16 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ eingestellt war. Die Filtration erfolgte im Puls/Pause Modus (10 min Filtration, 2 min Relaxation). Die Testzelle wurde belüftet (77 L h^{-1} Luft) betrieben.

Bei dem Schlamm handelte es sich um MBR Belebtschlamm aus einer Pilotanlage, die am Institut betrieben wird. Da der Energieeintrag in Kleinanlagen meist deutlich höher ist als in großtechnische Anlagen ist es wahrscheinlich, dass es sich um einen feinflockigen Schlamm handelt, der somit einen größeren Widerstand bei der Filtration erzeugen. Der Schlamm für diese Versuche wurde mit Bedacht ausgewählt um zu untersuchen, ob die Textilien auch die Filtration „schwieriger“ Schlämme ermöglichen.

Neben den Verblockungseffekten an der Membran bzw. dem Textil, die über den Druckanstieg, bzw. Fluxabfall gemessen werden können, interessieren vor allem die Rückhalte. Für die Versuche mit konstantem Fluss wurde deshalb der Rückhalt des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB), der Polysaccharide (PS) und Proteine (P) untersucht. Des Weiteren wurden Trübung und hygienische Eigenschaften untersucht. Dazu wurde das Permeatsystem vor jedem Versuch mit Ethanol desinfiziert und nach dem Versuch steril eine Probe (Perm_s) entnommen. Eine weitere Probe wurde aus dem Permeat (Perm) entnommen, ebenfalls eine aus dem belebten Schlamm (BS). Die Probenahmestellen sind in Abbildung1 gekennzeichnet. Folgende Nachweise wurden genutzt:

- Koloniebildende Einheiten (KBE): Bei dem verwendeten Agar handelte es sich um das LB Luria-Bertani Medium, welches zum Nachweis von *Escherichia coli* verwendet wird. Die Probe (Perm_s und BS) wurde jeweils auf 10^{-3} verdünnt. 100 μm der verdünnten Probe wurde auf die Agarplatte aufgebracht. Sämtliche Geräte und Medien wurden autoklaviert, die notwendigen Arbeitsschritte erfolgten unter einer Sterilbank.
- Polysaccharide und Proteine: Permeat- (Perm) und Schlammproben (BS) wurden für 20 min bei 10.000 g zentrifugiert. Nur der Überstand wurde analysiert. Der Nachweis der Polysaccharide erfolgte nach Dubois et al. [10]. Die Kalibrierung erfolgte mit D-Glucose in einem Konzentrationsbereich von 1-100 mg/L. Proteine wurden entsprechend der Vorschrift von Frolund et al. [11] basierend auf der Methode von Lowry et al. [12] analysiert. Die Kalibrierung erfolgte mit BSA im Bereich von 2-200 mg/L Eine Korrektur für die in der Probe enthaltenen Huminstoffe wurde nicht durchgeführt.
- Trübung: Die Extinktion der Permeatproben (Perm) wurde photometrisch für Wellenlängen von 520nm und 860nm gemessen (Photometer: Specord 200, Analytik Jena, Carl Zeiss Technology)
- CSB: Belebtschlammproben (BS) wurde vor der Analyse für 20min bei 10.000g zentrifugiert. Permeatproben (Perm) wurden ohne weitere Vorbehandlung analysiert. Anschließend wurde der CSB mit einem kommerziell erhältlichen Test

analysiert (Hach Lange GmbH, LCK 514 für den Schlammüberstand und sehr trübe Permeatproben, LCK 314 für Permeatproben)

Aus dem kommerziell erhältlichen Angebot an Textilien zur Flüssigfiltration wurden aufgrund ihrer Porengröße und Oberflächenrauigkeit 22 verschiedene Textilien ausgewählt. Herstellerangaben zu den Eigenschaften können Tabelle 1 entnommen werden. Parallel zu den Filtrationsversuchen wurden die Textilien teilweise durch ein Textilforschungsinstitut auf ihre Porenweiten mittels Capillary Flow Porometry und ihre Oberflächenrauigkeit untersucht. Zur Messung der Rauigkeit wurde ein Topographie Scanner (Altisurf 500) verwendet. Als Maß der Rauigkeit ist der Parameter Sa angegeben, der das arithmetische Mittel der Abweichung vom Mittelwert darstellt (siehe auch EUR 15178 EN Report). Je größer dieser Wert ist, desto rauer ist die untersuchte Oberfläche. Es konnten teilweise deutlich andere (größere) Porenweiten gemessen werden, als vom Hersteller angegeben. Für die Referenzmembran, das Filtervlies F1 und die Medien von Hersteller H wurden die geringsten Rauigkeiten gemessen. Die übrigen untersuchten Textilien weisen aufgrund ihrer fasrigen Struktur um eine Größenordnung erhöhte Rauigkeiten auf. Bei den Produkten von Hersteller H handelt es sich nach Angaben von Tecnotessile um gestreckte Membranen.

3 Ergebnisse

In Abbildung 2 sind die stationären Endflüsse J_E nach einer zweistündigen Filtration aufgetragen. Die Textilien zeigen hierbei Flüsse zwischen 5 und 11 $L m^{-2}h^{-1}$ und liegen somit unterhalb des stationären Flusses der Membran (12 $L m^{-2}h^{-1}$). Einzig die Filtrationsmedien von Hersteller H zeigen eine bessere Filtrationsleistung. Auffällig ist dabei, dass diese Porenweiten in einer ähnlichen Größenordnung wie die Membran aufweisen und somit deutlich unterhalb der untersuchten Textilien liegen. Dies ist erstaunlich, da angenommen wurde, dass durch grobporigere Medien mehr, wenn auch in einer schlechteren Permeatqualität filtriert werden könne.

Textilien, die ein besonders trübes Permeat aufwiesen, wurden in Abbildung 2 nicht berücksichtigt. Die erwartete höhere Filtrationsleistung zeigt sich in den Anfangsflüssen (dargestellt in Abbildung 3), die für die meisten Textilien deutlich höher lagen als für die Membran und die Produkte des Herstellers H. Es ist also möglich, dass ein starker Filterkuchenaufbau während der anfänglichen Filtrationsphase stattgefunden hat. Die Querströmung zum Filtermedium hin ist dabei so groß, dass die Überströmung nicht ausreicht, um den Filterkuchen effektiv abzutragen.

Die weiterführenden Langzeitversuche wurden deshalb bei konstant niedrigem Fluss durchgeführt. In Abbildung 4 ist die Filtrationsperformance für ausgewählte Filtermedien bei konstantem Fluss dargestellt. Für die Referenzmembran wurde kein Anstieg von Δp über einen Zeitraum von 12 h festgestellt. Die Scherkräfte die durch die zweiphasige Überströmung induziert werden, reichten also aus, um die Ausbildung einer starken Deckschicht nachhaltig zu vermeiden. Des Weiteren ist das Druckniveau insgesamt sehr niedrig, was auf eine gute Permeabilität ($>2000 L h^{-1}m^{-2} bar^{-1}$) der Membran hinweist. Das Druckniveau von H1 liegt, obwohl auch annähernd konstant, deutlich höher, womit die Permeabilität sehr viel kleiner ist ($\approx 200 L h^{-1}m^{-2} bar^{-1}$). Die Permeabilitäten für Schlamm in MBRs liegen üblicherweise in einem

Bereich zwischen $50-900 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, oftmals werden auch Werte der Wasserpermeabilität angegeben, die deutlich höher sind.

Der Versuch mit dem Filtervlies G1 musste bereits nach knapp 4 h abgebrochen werden, da das Textil auf Grund von Verblockung nahezu undurchlässig für das Permeat war. Die Permeabilität am Ende des Versuchs betrug nur noch knapp $30 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$.

Für Textil G1 weist der erneute Anstieg von Δp bei Verdopplung der Belüftungsrate darauf hin, dass die Belüftung den Filterkuchen eher ungünstig beeinflusst und demnach die für Membranen optimierten Filtrationsbedingungen beim Einsatz von textilen Medien in MBRs nicht direkt übernommen werden können. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, wie die optimalen Betriebsbedingungen für textile Filtrationsmaterialien sind.

Die Ergebnisse für den Rückhalt von EPS (Polysaccharide, Proteine) und CSB können Abbildung 4 und Abbildung 5 entnommen werden. Für einige Proben konnten auf Grund des geringen Probenvolumens nicht alle Parameter untersucht werden. Für Polysaccharide und Proteine konnte in allen Fällen eine Elimination durch die Filtration festgestellt werden. Für den Webstoff D1 weist das Permeat einen höheren CSB auf als das zentrifugierte Retentat. Dies bedeutet, dass organische Komponenten in diesem Fall durch Zentrifugieren besser abgetrennt werden konnten als durch die Filtration durch D1.

Angaben zur Versuchsdauer und Permeatqualität können Tabelle 2 entnommen werden. War das Verblocken des Filtermediums sehr stark, so musste der Versuch vorzeitig abgebrochen werden (siehe auch Abbildung 4, Textil G1). Die Versuchsdauer ist daher immer auch ein Maß für die Verblockungstendenz des untersuchten Materials. Für die meisten Textilien konnte einhergehend mit der starken Verblockung auch eine schlechte Permeatqualität registriert werden. Dieses wies oftmals eine mehr oder weniger starke Trübung auf und eine hohe Konzentration an koloniebildenden Mikroorganismen. Im Vergleich zum unfiltrierten Schlamm ($>500 \text{ KBE}$) sind insbesondere die Koloniezahlen von Medium G2 und D1 inakzeptabel hoch. Die Trübung scheint dabei ein gutes Maß für die mikrobielle Verunreinigung des Permeats zu sein.

4 Schlussfolgerungen

Die hohen Erwartungen an die Textilfiltration im Bezug auf den Durchsatz konnten experimentell nicht bestätigt werden. Die Wasserpermeabilität ist für die untersuchten Textilien zwar deutlich höher als für die Referenzmembran, bei der Filtration von Belebtschlamm kam es aber zu einer schnellen Verblockung. Die Permeatqualität war dabei oft ungenügend, das Permeat war trüb und wies eine hohe Anzahl an koloniebildenden Einheiten auf. Die beobachteten Phänomene werden wahrscheinlich durch die deutlich rauere Struktur der Textilien und die größeren Poren noch verstärkt. In Zukunft sollte deshalb verstärkt an der Modifikation der Textilfilter hin zu glatteren Oberflächen und engeren Poren gearbeitet werden. Die monetären Vorteile der Textilfiltration müssen dabei aber erhalten bleiben, um eine Alternative zu konventionellen Membranen darstellen zu können. Auch ein Einsatz in Gebieten mit geringeren hygienischen Anforderungen scheint denkbar. U.U. müssen auch die Filtrationsbedingungen, wie Belüftungsraten für die textilen Medien neu angepasst werden.

Danksagungen

Die vorgestellte Arbeit wurde durch die Europäische Kommission im Rahmen des sechsten Rahmenprogramms gefördert (AMEDEUS – Vertragsnummer 018328). Die Autoren danken den Herstellern der Filtertextilien für die Bereitstellung von kostenlosen Materialproben.

Literatur

- [1] Z.-G. Meng, F.-L. Yang, X.-W. Zhang, *Fil. Sep.* **2005**, 42 (4), 28-30.
- [2] W.-K. Chang, et al., in Proc. *Filtech*, Wiesbaden, **2005**
- [3] M.-C. Chang, et al., *Desal.* **2006**, 191 (1-3), 8-15.
- [4] V. L. Pillay and C. A. Buckley, *Wat. Sci. Tech.* **1992**, 25 (10), 149-162.
- [5] V. L. Pillay, B. Townsend, C. A. Buckley, *Wat. Sci. Tech.* **1994**, 30 (12), 329-337.
- [6] M. Linke, et al., *Nar. Fab Braid. Ind.* **2005**, 42, 24-27.
- [7] Y. Kiso, et al., *Wat. Res.* **2005**, 39, 4887-4898.
- [8] W.-K. Chang, et al., *Desal.* **2007**, 202 (1-3), 122-128.
- [9] S. Rosenberger, A. Drews and M. Kraume, *Chem. Ing. Tech.* **2001**, 73 (6), 597.
- [10] M. Dubois, et al., *Anal. Chem.* **1956**, 28 (3), 350-357.
- [11] B. Frolund, et al., *Wat. Res.* **1996**, 30, 1749-1758.
- [12] O. Lowry, et al., *J. Biol. Chem.* **1951**, 193 (1), 265-275.

Tabelle 1: Eigenschaften der untersuchten Textilien, PVDF – Polyvinylidenfluorid, PP – Polypropylen, PA – Polyamid, PE - Polyethylen

Herstellerangaben					eigene Messungen	
Hersteller	Abkürzung	Typ	Material	Porenweite in μm	Porenweite in μm	Oberflächenrauigkeit Sa in μm
Mikrodyn-Nadir	Mem	Mikrofiltrationsmembran	PVDF	0,2	0,29	4,5
A	A1	Vlies	PP	12	n.b.	n.b.
	A2	Vlies	PE	14	n.b.	n.b.
	A3	Vlies	PP	7	n.b.	n.b.
	A4	Vlies	PP	k.A.	10,9	18,4
B	B1	Gewebe	PA	1	9,2	45
	B2	Gewebe	PA	20	n.b.	n.b.
C	C1	Gewebe	PA	k.A.	n.b.	n.b.
	C2	Gewebe	PP	k.A.	64,7	133
	C3	Gewebe	PA	k.A.	n.b.	n.b.
D	D1	Gewebe	PE	1	9,7	47,8
	D2	Gewebe	PE	5	n.b.	n.b.
	D3	Gewebe	PE	10	19,8	35,4
E	E1	Gewebe	PE	18	n.b.	n.b.
F	F1	Vlies	PE	k.A.	3	5,6
G	G1	Vlies	PA	5	5,3	14,3
	G2	Vlies	PA	10	10,2	19,6
	G3	Vlies	PP	10	9,5	20
	G4	Vlies	PP	50	49,8	53
H	H1	k.A.	PE	0.1	0,47	4,1
	H2	k.A.	PE	0.6	0,43	3,9
	H3	k.A.	PE	0.2	n.b.	n.b.
	H4	k.A.	PE	0.5	0,33	3,1
	H5	k.A.	PE	0.1	n.b.	n.b.

Tabelle 2: Versuchsdauer und Permeatqualität für die Langzeitversuche

Filtrationsmedium	Versuchsdauer	Permeatqualität	
		Trübung	Koloniezahl [KBE]
	[min]		
MF	700	keine Trübung	4
A4	100	Milchig	n.b.
B1	60	starke Trübung	n.b.
D1	140	Trübung	431
F1	30	Trübung	n.b.

G1	240	leichte Trübung	n.b.
G2	240	Trübung	343
H1	700	keine Trübung	2
H2	700	keine Trübung	18
H4	700	keine Trübung	5

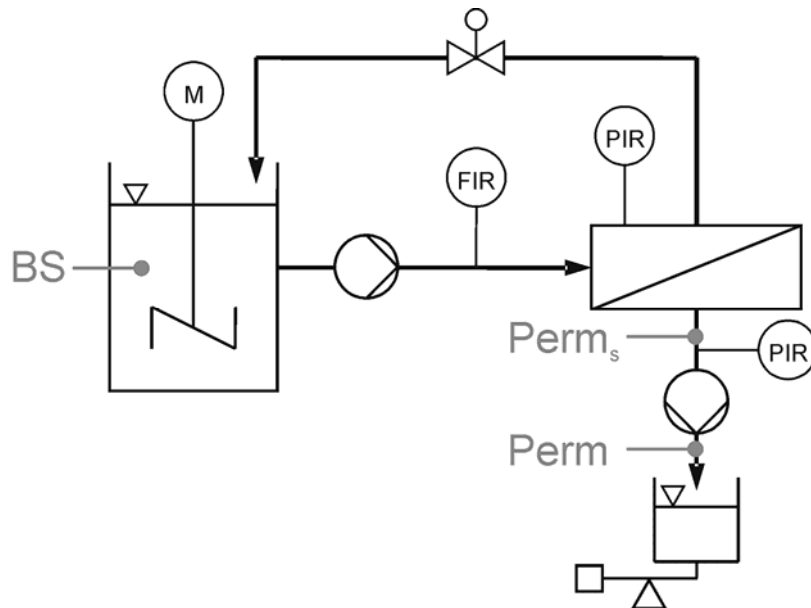


Abbildung 1: Versuchsaufbau und Probenahmeorte

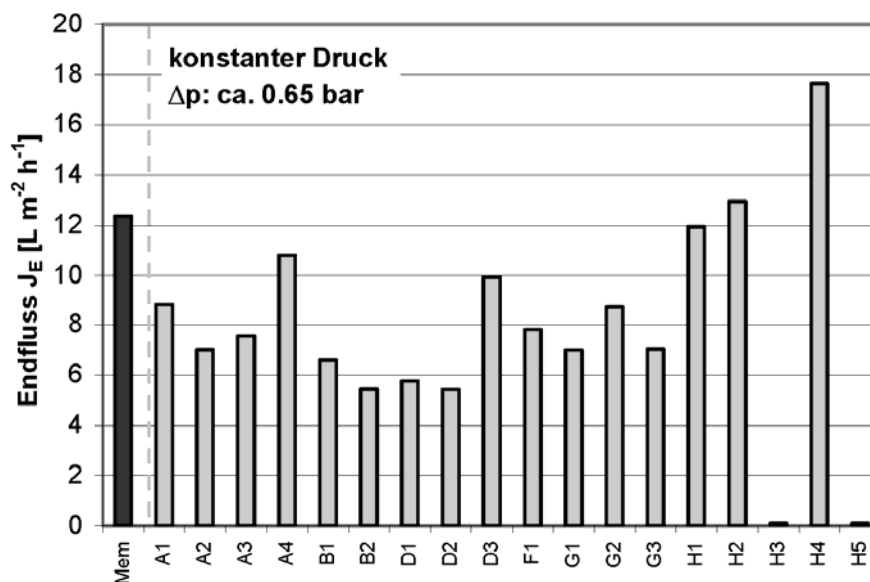


Abbildung 2: stationärer Endfluss nach zweistündiger Filtration

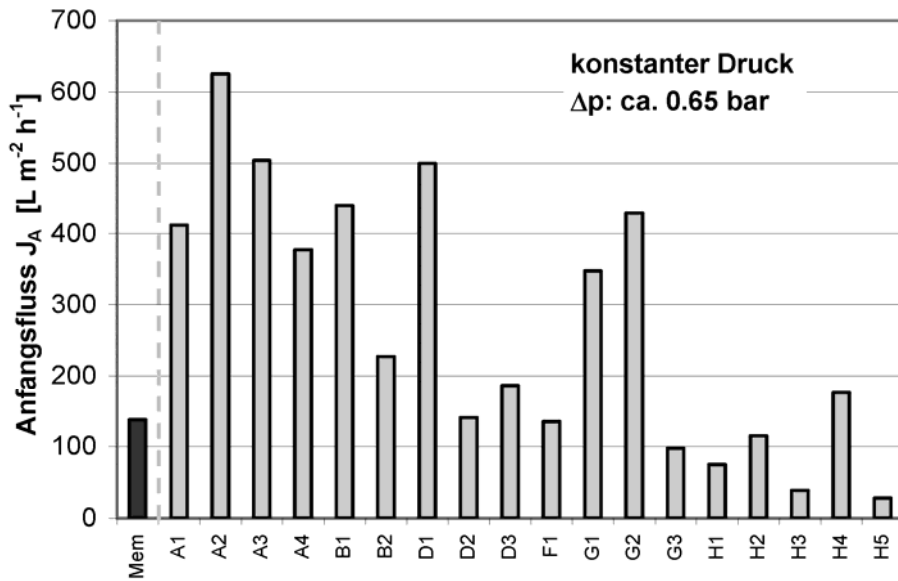


Abbildung 3: Anfangsfluss

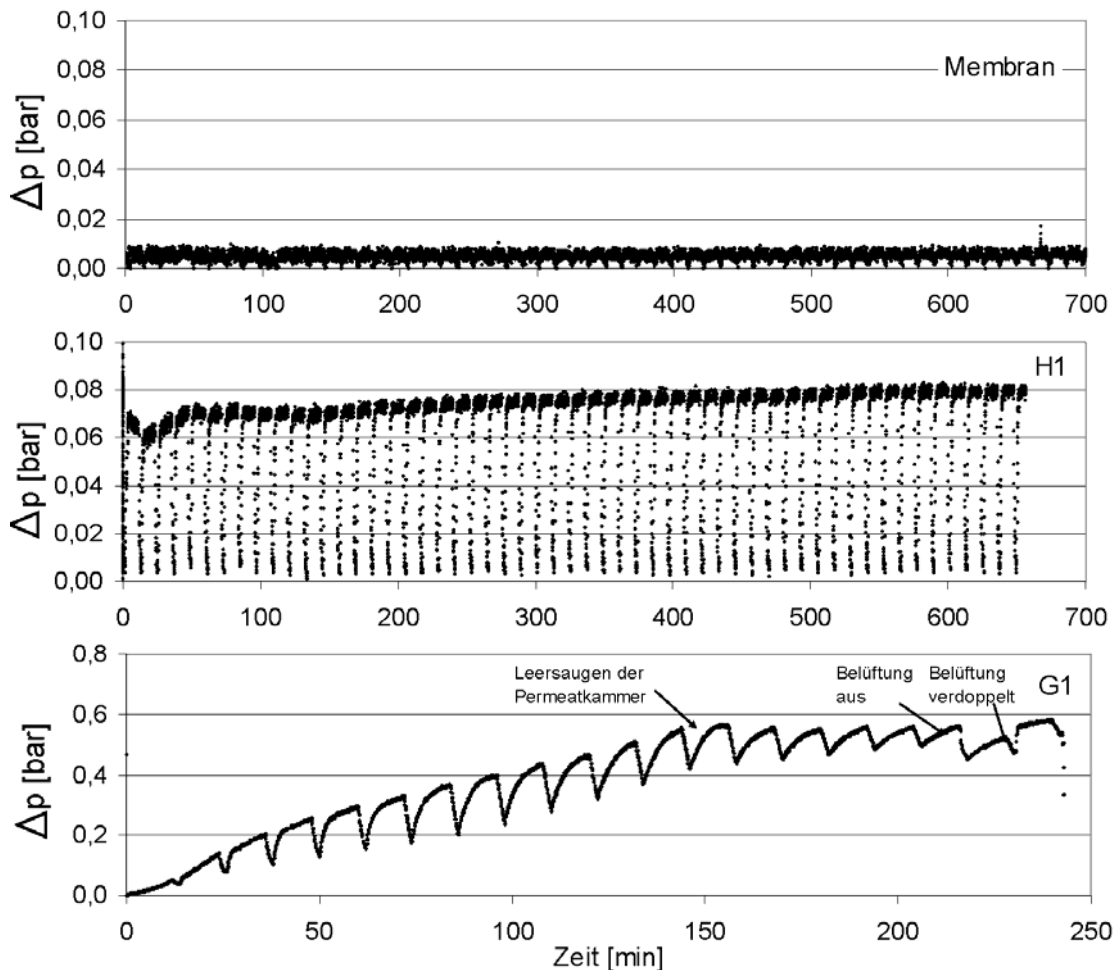


Abbildung 4: Verlauf von Δp bei Langzeitversuchen für ausgewählte Materialien

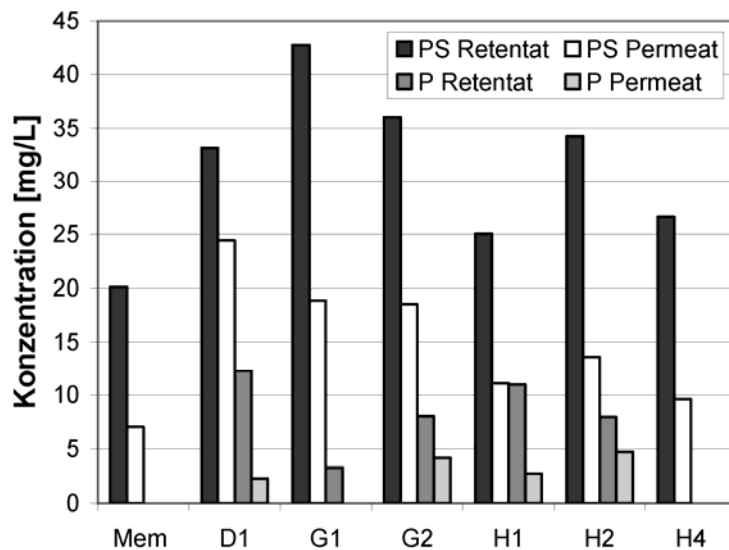


Abbildung 5: Verringerung der Polysaccharid- und Proteinkonzentration durch die Textilfiltration

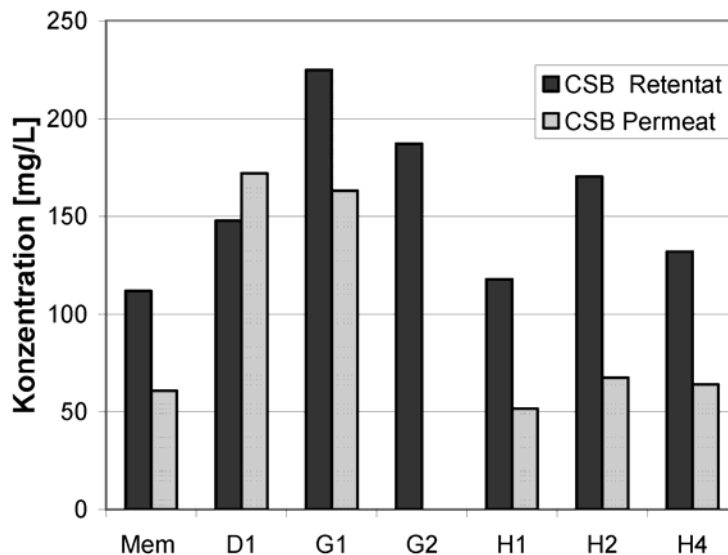


Abbildung 6: CSB-Konzentration für Retentat (zentrifugiert) und Permeat