

Vorteilhafte Anlagentechnik

Keramische Membranen zur Trinkwassergewinnung

Uwe MÜLLER

Raum für Optimierungspotenzial: Keramische Membranen kamen innerhalb eines Forschungsvorhabens zum Einsatz.

Der Einsatz von Niederdruckmembranen in der öffentlichen Wasserversorgung zur Entfernung partikulärer Wasserinhaltsstoffe stieg in den letzten Jahren erheblich an. In Europa werden in den Anlagen der öffentlichen Wasserversorgung derzeit ausschließlich Membranen, die aus organischen Materialien bestehen, eingesetzt. Im Gegensatz dazu befanden sich in Japan im Dezember 2009 bereits 92 Anlagen mit einer Kapazität von ca. 428.000 m³/d in Betrieb bzw. im Bau, die mit keramischen Mikrofiltrationsmembranen ausgestattet sind. In den USA wurde mit dem Bau einer Anlage mit keramischen Membranen mit einer Kapazität von ca. 38.000 m³/d begonnen, die in 2012 in Betrieb gehen soll /1/. Darüber hinaus werden weitere keramische Module für die Filtration von Wasser entwickelt /2/. Dies lässt erkennen, dass keramische Membranen bereits heute für den Einsatz in der Praxis der Wasseraufbereitung zunehmend auch in Europa an Bedeutung gewinnen werden.

Vor- und Nachteile keramischer Membranen

Keramische Membranen sind qualitativ hochwertige Produkte und bieten gegenüber Polymermembranen eine Reihe von Vorteilen. Dazu zählen insbesondere die Beständigkeit gegenüber mechanischen, chemischen und thermischen Einwirkungen, eine lange Lebensdauer sowie ein vergleichsweise geringerer Membranwiderstand. Als vorteilhaft bezüglich Anlagenplanung und Betrieb keramischer Membranen zur Wasseraufbereitung sind folgende Punkte zu nennen:

- Abhängig von der Rohwasserbeschaffenheit können bei keramischen Membranen deutlich höhere Flüsse im Vergleich zu Polymermembranen erreicht werden. Alternativ kann eine hohe Ausbeute (z. B. 99 %) bei langen Filtrationsintervallen (z. B. 6 h) angestrebt werden.
- Das Handling keramischer Membranen gestaltet sich prinzipiell einfacher. Beispielsweise ist bei längerer Lagerdauer keine Konservierung erforderlich. Maßnahmen zum Schutz vor Austrocknen sind entbehrlich. Allerdings

sind keramische Membranen ähnlich wie Glas spröde und damit bruchempfindlich.

- Aufgrund der hohen Festigkeit wird dauerhaft eine einwandfreie Integrität erwartet, so dass Aufwändungen hinsichtlich deren Überwachung minimiert werden können.
- Die keramischen Membranen ebnen den Weg für neue verfahrenstechnische Entwicklungen. Perspektivisch zählen dazu beispielsweise neuartige Spültechniken und Hybridverfahren. Ein Nachteil der keramischen Membranen



KERAMISCHE MEMBRANELEMENTE IM GEHÄUSE

Foto: atech innovations GmbH, Gladbeck

Bild 1



Beispiele von untersuchten
Keramikmembranen Bild 2
Foto: TZW

nen sind die erheblich höheren Investitionskosten im Vergleich zu Polymermembranen. Dies betrifft teilweise auch die peripheren Anlagenteile. Keramische Membranen werden bisher häufig in Edelstahlgehäusen montiert. Spülaggregate und -zuleitungen müssen auf die betrieblich vorteilhaften hohen Spüldrücke der keramischen Membranen ausgelegt werden.

Für großtechnische Anwendungen stehen in Hinblick auf den Modulaufbau drei verschiedene Typen zur Auswahl:

- Monolithische Module verfügen über eine vergleichsweise große Membranoberfläche. Für diesen Typ sind bisher nur Mikrofiltrationsmembranen aus mit TiO_2 beschichteten Al_2O_3 verfügbar.
- Beim Elementtyp werden mehrere Membranelemente in einem Edelstahlgehäuse als Modul zusammengefasst (Bild 1). Hierbei stehen Mikro-, Ultra- und Nanofiltrationsmembranen und verschiedene Membranmaterialien zur Auswahl.
- Darüber hinaus werden keramische Membranen in Plattenbauweise ange-

boten, wobei hier auch zwischen verschiedenen Porengrößen und Materialien zu unterscheiden ist. Aufgrund der unterschiedlichen Materialien sind neben der Modulform und Porenweite auch die Oberflächeneigenschaften (z. B. der isoelektrische Punkt) von praktischer Bedeutung.

Vorgehensweise bei den kleintechnischen Versuchen

Verschiedene keramische Membranen (Bild 2) wurden im Rahmen eines Forschungsvorhabens im kleintechnischen Maßstab versuchsweise zur Behandlung von Schlammwasser konventioneller Schnellfilter sowie zur Oberflächenwasseraufbereitung eingesetzt. Die Versuchsanlage (Bild 3) arbeitet vollautomatisch wahlweise im Cross-Flow oder im Dead-End Betrieb. Durchflüsse, Drücke und Temperaturen wurden online erfasst. Die kleintechnische Anlage gestattete die Untersuchung verschiedener keramischer Membranelemente (Tabelle 1).

Schlammwasserbehandlung

Die kleintechnische Versuchsanlage wurde in einem Talsperrenwasserwerk betrieben. Die Aufbereitungsstufen des Wasserwerkes umfassen:

- Vorfiltration
- Ozonung
- Flockung
- Mehrschichtfiltration (MSF)
- Kalksteinfiltration und
- Desinfektion.

Schlammwässer der einzelnen Filtrationsstufen des Wasserwerkes wurden als Feed für die Pilotanlage eingesetzt. Zunächst wurde nicht sedimentiertes Schlammwasser aus der Spülung des der Flockungsstufe nachgeschalteten Zweischichtfilters durch eine keramische Mikrofiltrationsmembran behandelt. Die Entfernung von Wasserinhaltsstoffen zeigt Tabelle 2. Es ist ersichtlich, dass selbst bei hohen Aluminiumgehalten im Feed ein weitgehender Rückhalt erfolgt. Die Abnahme der Gehalte an organischen Stoffen, die mittels DOC bzw. SAK (254 nm) erfassbar sind, wird auf Flockungseffekte zurückgeführt.

Untersuchte keramische Membranen

Tab. 1

Trenngrad nm	Membranmaterial	Kanalanzahl pro Element	Kanaldurchmesser mm	Fläche Element m ²	Hersteller
200	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7	6	0,13	A
100	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	19	3,3	0,20	B
50	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	19	3,3	0,20	B
50	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7	6	0,13	A
50	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	19	3,3	0,20	C
10	$\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	19	3,3	0,20	C
500	SiC/SiO_2	37	3,4	0,43	D
200	SiC/SiO_2	37	3,4	0,43	D

Selbst bei hohen Trübungen im Feed (z. B. 370 NTU) wurden im Filtrat der keramischen Mikrofiltrationsmembran Partikelgehalte (Größenbereich 1 – 100 µm) von ca. 10 Partikel/ml erzielt. Unmittelbar nach Spülungen oder einer Reinigung traten jedoch etwas höhere Werte auf (Bild 4).

Nicht sedimentierte Schlammwässer aus der Spülung der einzelnen Filterstufen des Wasserwerkes wurden als Feed für die Pilotanlage genutzt. Sie wiesen unterschiedliche Trübstoff- und TOC-Gehalte auf. Die ermittelten Membrangesamtwiderstände bei den drei unterschiedlichen Schlammwassertypen (Typ 1–3) einstellen zeigt Bild 5.

Bei Typ 1 handelte es sich um Schlammwasser aus der Vorfiltrationsstufe, die unbehandeltes Talsperrenwasser filtriert. Typ 2 war Schlammwasser aus der Mehrschichtfiltrationsstufe (MSF), über die ozoniertes und geflocktes Talsperrenwasser geführt wird. Das Schlammwasser aus der abschließenden Kalksteinfiltrationsstufe entspricht Typ 3.

Es ist ersichtlich, dass bei der Filtration dieser Schlammwassertypen unterschiedliche Membrangesamtwiderstände resultierten. Der geringste Membrangesamtwiderstand stellte sich bei der Filtration von Schlammwasser aus der Kalksteinfiltrationsstufe ein, obgleich dessen Trübung mit 153 NTU wesentlich höher lag als die Trübung des Schlammwassers aus der Vorfiltrationsstufe mit lediglich 44 NTU. Hingegen wies das Schlammwasser der Vorfiltrationsstufe mit 5,8 mg/l TOC eine höhere Huminstoffkonzentration auf im Vergleich zum Schlammwasser der Kalksteinfiltrationsstufe mit lediglich 1,9 mg/l TOC. Im vorliegenden Fall besteht keine Korrelation zwischen der Trübung im Feed und dem resultierenden Membranwiderstand. Hierbei ist auch der Einfluss des TOC von Bedeutung.



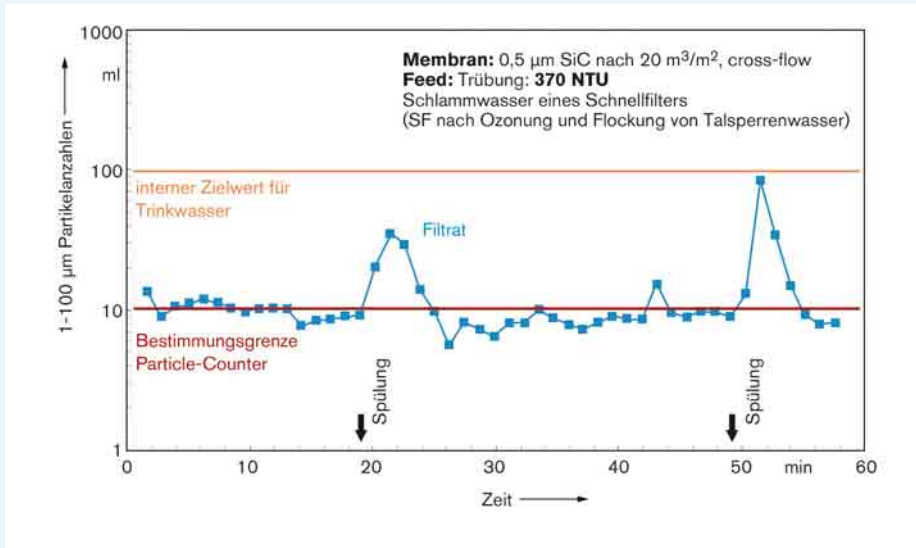
KLEINTECHNISCHE ANLAGE:
zur Untersuchung verschiedener keramischer Membranelemente
Foto : TZW

Bild 3

Filtration von Oberflächenwasser

Ein Vorteil beim Einsatz keramischer Membranen besteht darin, dass deren Beaufschlagung mit ozonhaltigem Feed möglich ist. Dadurch kann beispielsweise bei der Filtration von Oberflächenwässern organischem und biologischem Fouling entgegen gewirkt werden. Ein Betrieb mit vorozoniertem und geflocktem

Talsperrenwasser wurde im Pilotversuch mit keramischen Membranen unterschiedlicher Porenweiten und Materialien getestet. Hierbei erfolgte die Spülung lediglich mit Filtrat bei feedseitiger Unterstützung durch Spülluft ohne Zusatz von Chemikalien. Bei einer Porenweite von 0,2 µm stellte sich während des Betriebs sowohl für Membranen aus Al₂O₃ als auch aus SiC/SiO₂ ein konstanter Gesamtmembranwiderstand ein (Bild 6). Hingegen stieg bei einer Porenweite von 0,5 µm der Membrangesamtwiderstand während der Filtration ungeachtet eines Restozongehalts im Feed an. Der mittlere, anzahlgewichtete Nanopartikeldurchmesser der partikulären Substanzen des Feeds lag mit 192 – 218 nm deutlich unter der Porenweite der eingesetzten Membran, so dass die Partikel des Feed in die Kanäle der Membran eindringen konnten und möglicherweise zu einer Verblockung der Poren führten. Im diesem Beispiel war beim Einsatz von Membranen mit einer Porenweite kleiner als die Größe der Partikel im Feed ein geringerer Membrangesamtwiderstand zu verzeichnen.



Partikelanzahl im Filtrat einer keramischen Membran während der Filtration von Schlammwasser

Bild 4

Organisches Fouling

Um eine Aussage zum Fouling durch organische Wasserinhaltsstoffe einer keramischen Ultrafiltrationsmembran im Vergleich zu einer Polymermembran zu erhalten, wurden zwei mit den entspre-

chenden Membranen bestückte kleintechnische Versuchsanlagen parallel betrieben. Als Feed erhielten beide Versuchsanlagen über Filtersand vorfiltriertes Talsperrenwasser. Die Membranen wurden anschließend einer chemischen Reinigung (CIP) unterzogen. Die dabei anfallenden Abwässer aus der CIP (pH-Wert 11) sowie das Feed wurden einer weitergehenden Charakterisierung in Hinblick auf die natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe (LC/OCD-Analyse) unterzogen (Bild 7). Hierbei sind die polysaccharidischen Komponenten von besonderem Interesse, da diese als wesentliche Verursacher von organischem Fouling angesehen werden. Bei dieser Komponente resultierte im CIP-Abwasser der Polymermembran im Vergleich

Beschaffenheit eines Schlammwassers (Mehrschichtfiltration nach Flockung) vor und nach Filtration über eine keramische Membran aus SiC/SiO₂ (Porenweite 0,5 µm) Tab. 2

Parameter	Einheit	Feed	Filtrat
Aluminium	mg/l	124	0,11
Eisen	mg/l	4,4	< 0,01
Mangan	mg/l	5,9	0,18
SAK 436 nm	mg/l	11	6,6
SAK 254 nm	mg/l	0,5	0,2
DOC	mg/l	9,1	3,9

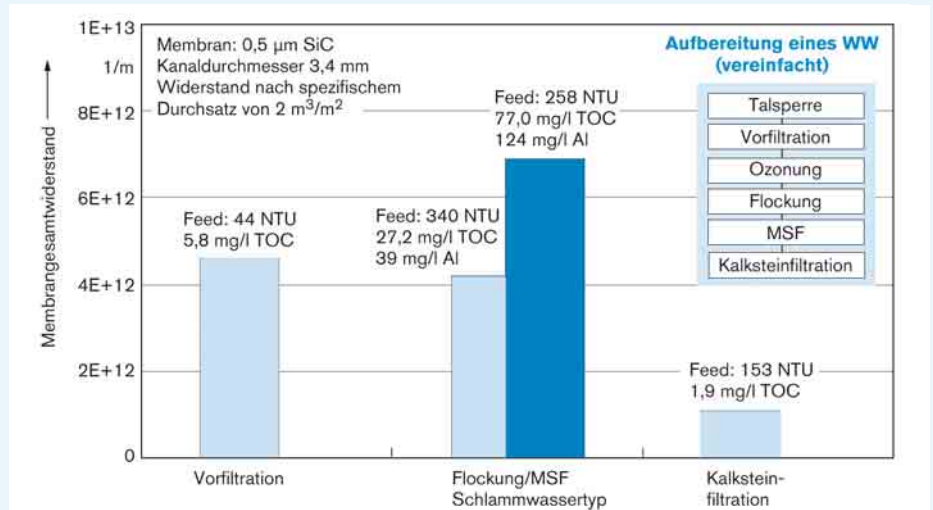
zur Keramikmembran ein deutlich höherer Signalwert. Das CIP-Abwasser der Keramikmembran weist hingegen einen höheren Anteil an Huminstoffen auf. Diese Unterschiede werden als Indikator für unterschiedliche Foulingmechanismen von Keramik- und Polymermembranen angesehen, wobei nach den hier gewonnenen Ergebnissen Keramikmembranen prinzipiell einem geringeren Fouling durch organische Wasserinhaltsstoffe unterliegen sollten.

Alternative Methoden zur Spülung und Reinigung von keramischen Membranen

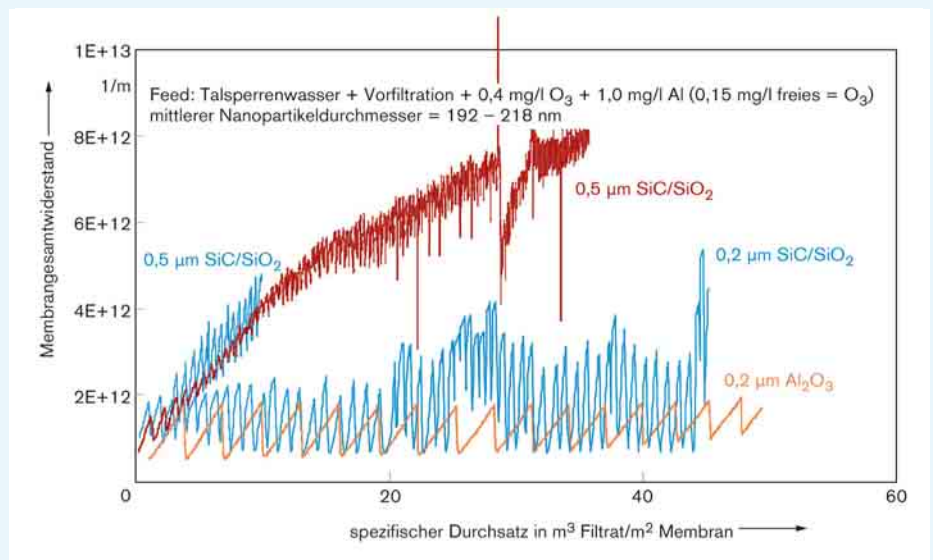
Während bei Polymermembranen der Spülflux in der Regel 200 – 300 l/m²/h beträgt, wurden im Pilotversuch bei der Spülung der keramischen Membranen Flüsse von 3.000 bis 9.000 l/m²/h erzielt. Neben einer Anhebung von Spülflux und -druck können unter Berücksichtigung der chemischen, thermischen und mechanischen Stabilität von Keramikmembranen perspektivisch neue Spül- und Reinigungsverfahren entwickelt werden (Tabelle 3). Die Stabilität keramischer Membranen gegenüber Oxidationsmitteln kann neben einem Betrieb mit Restgehalten an Oxidationsmittel im Feed auch durch Spülung bzw. Reinigung mit weitaus höheren Oxidationsmittelgehalten genutzt werden. Bei letzterem bleibt das Filtrat frei von Oxidationsnebenprodukten. Allerdings müssen alle mit dem Spül- bzw. Reinigungsmittel in Kontakt kommenden Materialien (z. B. Dichtungen, Gehäuse) in Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit ausgewählt werden.

Bedingt durch die thermische Stabilität erscheint prinzipiell auch ein Ausbau verblockter Membranmodule in der Anlage und ein Ausheizen beim Hersteller möglich, um die ursprüngliche Permeabilität wieder herzustellen.

Eine ausreichend hohe mechanische Stabilität wird u. a. bei Einsatz von Ultraschall gefordert. Es sind Beispiele bekannt, bei denen durch Ultraschalleinwirkung auch keramische Membranen geschädigt wurden. Der Eintrag von Ultraschall in das Membranelement erfordert weiterhin technische Verbesserun-



Gesamtwiderstände einer keramischen Membran während der Filtration unterschiedlicher Schlammwassertypen eines Wasserwerks Bild 5



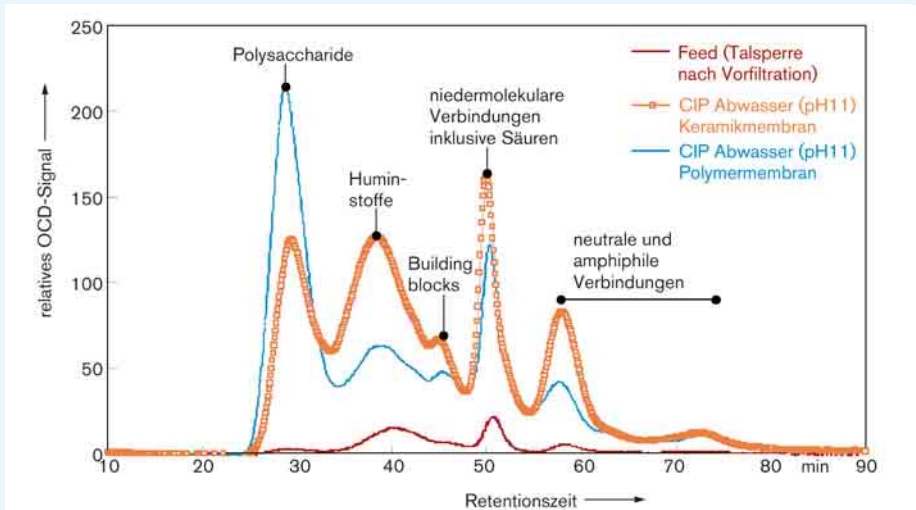
Gesamtwiderstände bei Filtration mit vorozoniertem und geflocktem Talsperrenwasser. Nanopartikelanalytik durch NPA/LIBD-Technik: Dr. T. Wagner, Dr. Birgit Hetzer, Karlsruhe Institute of Technology KIT/IFG Bild 6

gen. Die mechanische Entfernung von Deckschichten von der Membranoberfläche wird eine relativ begrenzte Effizienz aufweisen, da auch Poren von Fouling betroffen sind. Die vielfältigen Eigenschaften der keramischen Membranen bieten Raum für den Einsatz neuer Spültechniken, wie beispielsweise die Hochfrequenzspülung (Dynamic Cross Flow Pulse /3/).

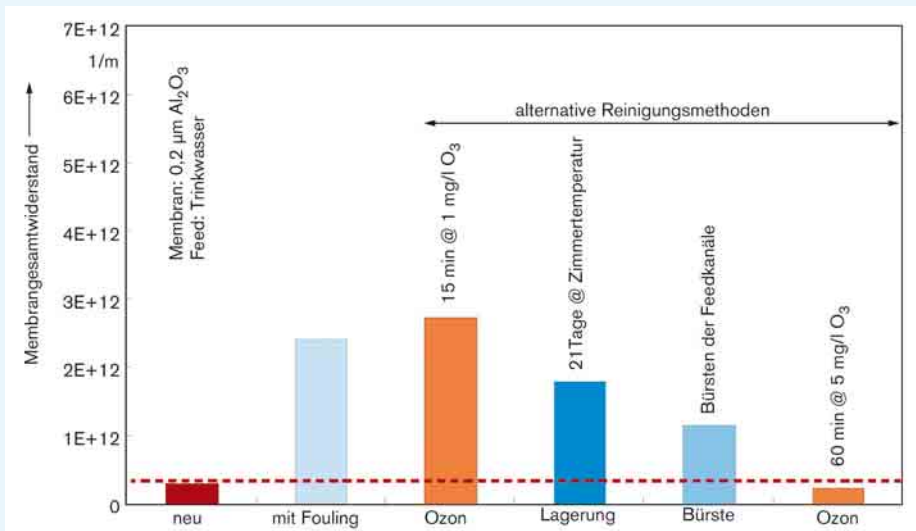
Die Wirksamkeit ausgewählter alternativer Methoden zur Reinigung wurde im Pilotmaßstab untersucht. Dazu wurde zunächst ein Keramikmembranelement mit einem huminstoffhaltigen Wasser solange beaufschlagt bis infolge Fouling ein merklicher Anstieg des Membrangesamtwiderstandes resultierte (Bild 8). Der Vergleich des Reinigungserfolgs erfolgte auf Basis des resultierenden Membrangesamtwi-

Alternative Spül- und Reinigungsverfahren für keramische Membranen Tab. 3

Eigenschaft	Anwendungsbeispiel	Vorteil	Nachteil
Chemische Stabilität	Ozon	hohe Reinigungswirkung	beständige Materialien erforderlich
Thermische Stabilität	Ausheizen		
Mechanische Stabilität	Ultraschall	keine Nebenprodukte	komplexes Design Membranschädigung Verbesserung Schalleintrag erforderlich Wirkung primär auf Deckschicht weniger effektiv
	Abrasives Medien		



Charakterisierung organischer Wasserinhaltsstoffe in CIP-Abwässern einer Keramik- und einer Polymermembran Bild 7



Einfluss verschiedener Reinigungsmethoden auf den Membrangesamtwiderstand Bild 8

derstandes bei der Filtration von Trinkwasser. Eine Reinigung der Membran mit ozonhaltigem Wasser bei relativ geringer Dosis und Kontaktzeit erhöhte den Membrangesamtwiderstand geringfügig. Durch trockene Lagerung über drei Wochen bei Zimmertemperatur sowie einer manuell ausgeführten Reinigung der Feedkanäle mittels Laborbürste nahm der Membrangesamtwiderstand etwas ab. Eine vollkommene Entfernung aller foulingverursachenden Stoffe von der Membran gelang durch Anhebung von Ozondosis und -kontaktzeit.

Folgerungen

Keramische Membranen besitzen eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften gegenüber Polymermembranen, deren Nutzung sich auch für die Wasseraufbereitung anbietet. Die bestehenden Optimierungspotenziale bieten Raum für die Entwicklung neuer verfahrenstechnischer Konzepte.

LITERATUR

- /1/ Metawater Co., Ltd. Pressemitteilung vom 21.05.2009: METAWATER receives first order for ceramic membrane modules in overseas markets. <http://www.metawater.co.jp/eng/news/2009/0521.html>, Zugriff am 16.04.2010
- /2/ Veolia Water: Pressemitteilung. Innovation in Ceramic Membrane Technology. <http://www.veoliawaterst.com/ceramem/en/>, Zugriff am 16.04.2010
- /3/ Koh, Ch. N.; Wintgens, T.; Melin, T.; Pronk, F. (2008): Microfiltration with silicon nitride microsieves and high frequency backpulsing. *Desalination*, 145, S. 247 – 255

KONTAKT

Dr. Uwe MÜLLER
DVGW Technologiezentrum Wasser (TZW)
 Karlsruher Straße 84
 76139 Karlsruhe
 Tel.: 0721/9678257 · Fax: 0721/9678109
 E-Mail: uwe.mueller@tzw.de
www.tzw.de