

Band 75

Schriftenreihe des Lehrstuhls für
Wasserchemie und Wassertechnologie
und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

**Applikation von keramischen
Mikrofiltrationsmembranen
in der zweistufigen Biogasproduktion**

Marc Tuczinski

Herausgeber
Harald Horn

Karlsruhe 2018

Marc Tuczinski

Applikation von keramischen Mikrofiltrationsmembranen in der zweistufigen Biogasproduktion

Herausgeber: Harald Horn

Band 75

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und Wassertechnologie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Karlsruhe 2018

ISSN: 2195-2973

Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Engler-Bunte-Ring 9

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-42581

Fax: +49-(0)721-608-46497

E-Mail: ebi-sekretariat-wasserchemie@kit.edu

<http://wasserchemie.ebi.kit.edu/>

Titelbild: REM-Aufnahmen von keramischen Flachmembranen

Dieses Werk wird durch das deutsche Urheberrechtsgesetz und internationale Verträge urheberrechtlich geschützt. © 2018 Prof. Dr. H. Horn. Alle Rechte vorbehalten. All rights reserved.

Applikation von keramischen Mikrofiltrationsmembranen in der zweistufigen Biogasproduktion

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation

von
Dipl.-Ing. Marc Tuczinski
aus Göttingen

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Harald Horn

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Marc Wichern

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2018

„It is doubly chimerical to build peace on economic foundations which,
in turn, rest on the systematic cultivation of greed and envy,
the very forces which drive men into conflict.”

Ernst Friedrich Schumacher

Danksagung

„Individually, we are one drop. Together, we are an ocean.“ Im Sinne dieser Worte von Ryūnosuke Akutagawa möchte ich mich im Folgenden bei den Menschen bedanken, die durch ihre Unterstützung, ihren Einsatz und ihre Motivation wesentlich zur Entstehung der vorliegenden Dissertation beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Harald Horn für das entgegengebrachte Vertrauen, die vielen positiven Anregungen, die zur Verfügung gestellten Ressourcen und vor allem die angenehme Atmosphäre am Institut. Ohne Sie wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Bei Herrn Prof. Marc Wichern bedanke ich mich für das aufrichtige Interesse an meiner Arbeit, die Übernahme des Korreferats sowie die investierte Zeit und die Mühen, die damit verbunden sind.

Spezieller Dank gilt auch Frau Dr. Gudrun Abbt-Braun für ihr Verständnis, ihre bemerkenswerte Einstellung, ihre beispielhafte Vorbildfunktion und ihren inspirierenden Vortrag am ISAH in Hannover im Jahr 2012, der mein Interesse am EBI wachsen ließ und der sich letztendlich als großer Impuls für meinen Wechsel nach Karlsruhe herausstellte.

In diesem Zuge möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Karl-Heinz Rosenwinkel und Herrn PD Dr. Dirk Weichgrebe für ihr Verständnis und Entgegenkommen bedanken, das mir diesen Schritt überhaupt erst ermöglichte.

Weiterer Dank gilt Florencia Saravia für die konkreten Ratschläge, die vielen kritischen und konstruktiven Diskussionen sowie die Gründung der *Membrangruppe*, die sich im Laufe der Zeit immer vergrößerte und den Wissensaustausch unter den Doktoranden intensivierte. Mein Dank gilt natürlich allen Kollegen dieser Arbeitsgruppe, insbesondere aber den ersten zwei Mitgliedern derselben, Di Peng und Felicitas Arndt: Vielen Dank, dass ihr mich so offen aufgenommen habt und mir immer hilfreich zur Seite standet. Eure positive Art werde ich nicht vergessen.

Ein gesonderter Dank gilt auch den Elektrowerkstätten um Stefan Herbel, Mathias Kieslich und vor allem Ralf Breitinger für die kontinuierliche Unterstützung, aber auch für die vielen spontanen Einsätze bei unvermittelt aufgetretenen Betriebsausfällen. Nicht minder Dank gilt der Metallwerkstatt um Alfred Herbst, Erwin Wachter und Dennis Happle für das Geschick, die Geduld und die investierten Mühen, die bei der Anfertigung der unzähligen Spezialkonstruktionen unabdingbar waren.

Im gleichen Maße gilt mein Dank Axel Heidt, Ulrich Reichert, Elly Karle († 2016), Reinhard Sembritzki und allen Technikern für die Analyse meiner zahlreichen Proben, insbesondere für die Messung der ungefilterten Hydrolysatproben, die Mensch und Maschine immer wieder vor neue Herausforderungen stellten. Weiterer Dank gilt Dunja Haak, Ursula Schäfer und Sylvia Heck für den Rückhalt, die Unterstützung und vor allem euer offenes Ohr bei diversen Problemstellungen und Fragen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Volker Zibat vom LEM für die informative und angenehme Zeit während der REM-Untersuchungen der keramischen Flachmembranen bedanken.

Einen besonderen Dank möchte ich meinen Projektpartnern Herrn PD Dr. Andreas Lemmer, Simon Zielonka, Padma Priya Ravi und v. a. Wolfgang Merkle sowie Katharina Bär für den konstanten Informationsaustausch, die unzähligen bereichernden Diskussionen und Meetings sowie den Einblick in die gas-technische Betrachtungs- bzw. Herangehensweise bekunden.

Eminenten Dank gilt auch meinen Studenten und Hiwis Christopher Olkis, Mohammed Abdulraheem, Martyna Karczewska, Constanza Cancino Aguirre, Petrick Schneider sowie Tolga Yildiz für ihre gewissenhafte Unterstützung beim Langzeitbetrieb des Hydrolysereaktors und der Membrananlagen bzw. der fundierten Ausarbeitung ihrer Abschlussarbeiten.

Ganz besonders möchte ich mich bei Frau Dr. Birgit Gordalla und meinen ehemaligen Kollegen Fabian Brunner, Florian Blauert, Jueying Qian, Chunyan Li, Alondra Alvarado, Philip Brown, Oliver Jung, Max Hackbarth, Isa Remdt, Laure Cuny, Luisa Gierl, Eva Gilbert, Shelesh Agrawal und Samuel Welker für die Hilfsbereitschaft sowie die stets freundliche, positive und lockere Atmosphäre am Institut bedanken. Es war mir eine Freude, mit euch arbeiten zu dürfen. Das trifft selbstverständlich auch auf die Mitarbeiter des Instituts zu, die im Rahmen dieser Aufzählung nicht explizit erwähnt werden.

Schließlich gilt spezieller Dank meiner Freundin und meiner Familie, im Besonderen meinen Eltern, für die vielen wichtigen Ratschläge, den permanenten Rückhalt und die aufopferungsvolle Unterstützung. Würde jeder Mensch derartige Privilegien erfahren, wäre diese Welt höchstwahrscheinlich kein leiserer, aber mit Sicherheit ein lebenswerterer Ort. Ich bin euch unendlich dankbar.

Kurzfassung

Die zweistufige Fermentation mit separatem Hydrolyse- und Hochdruckmethanreaktor ist ein innovativer Ansatz zur dezentralisierten Einspeisung des produzierten Biogases in das öffentliche Gasversorgungsnetz. Eine Direkteinspeisung des Biogases führt zu einer Entkopplung der Produktion von dessen Nutzung, so dass der Gesamtwirkungsgrad (η_{Ges}) gesteigert werden kann, da das erzeugte Biogas bisher vor Ort in Blockheizkraftwerken ($\eta_{BHKW} \leq 38\%$) bei hohem Abwärmeeintrag verstromt wird. Durch die Produktion von Biogas in einem Festbettmethanreaktor bei hohen Drücken, die für eine Direkteinspeisung notwendig sind, entfallen kosten- und energieintensive Gasaufbereitungsschritte zur Erzeugung eines einspeisefähigen Biogases. Für ein zweistufiges Anlagenkonzept müssen Verblockungen des sensitiven Hochdruckfestbettmethanreaktors durch partikelhaltiges Hydrolysat im kontinuierlichen Prozess vermieden werden. Die Herausforderungen einer Fest-Flüssig-Trennung des thermophilen, partikelbeladenen und hochbelasteten Hydrolysats bestehen zum einen in der Auswahl einer geeigneten Filtrationseinheit sowie zum anderen in der Minimierung der Foulingbildung im Langzeitbetrieb derselben.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden Mikrofiltrationsmembranen im Cross-Flow und Semi-Dead-End Betrieb erstmalig zur Fest-Flüssig-Trennung des Hydrolysats eines zweistufigen Fermentationskonzeptes eingesetzt und auf ihre Langzeitstabilität untersucht. Neben dem hohen Foulingpotential des Hydrolysats bereitete vor allem die Temperatur ($T_{Hydr.} \geq 55\text{ °C}$) Schwierigkeiten bei der Vorauswahl des richtigen Membranmaterials, -typs und letztendlich -moduls. Durch Vorfiltrationsversuche mit Polymermembranen konnte der optimale Porendurchmesser bzw. die Trenngrenze der für die Langzeitversuche zu verwendenden Membranen bestimmt werden, bei dem nur ein geringer Anteil der organischen Säuren zurückgehalten wird. Dazu wurde eine Charakterisierung von Hydrolysat- und Permeatparametern durchgeführt und der spezifische Membranrückhalt ermittelt. Vor allem der relativ hohe Rückhalt organischer Säuren ($> 20\%$) in einem Trenngrößebereich von $d_{Poren} \geq 0,2\text{ }\mu\text{m}$ entsprach nicht den Erwartungen und konnte nur auf Adsorptionseffekte zwischen Partikeln und Carbonsäuren zurückgeführt werden, da Mikrofiltrationsmembranen aufgrund ihrer Trenngrenze letztere nicht eliminieren können. Aufgrund ihrer thermischen und chemischen Beständigkeit wurden für die anschließenden Langzeitexperimente mit dem Cross-Flow und Semi-Dead-End System ausschließlich keramische Mikrofiltrationsmembranen verwendet. Beim Betrieb der Semi-Dead-End Anlage wurden die Auswirkungen verschiedener Membranflüsse und Begasungsraten analysiert sowie die Auswirkungen dieser operationellen Betriebsparameter auf die Deckschichtbildung u. a. mithilfe von verschiedenen Mikroskopieverfahren untersucht, visualisiert und diskutiert.

Damit das Methanpotential des Hydrolysats durch die Fest-Flüssig-Trennung nicht negativ beeinflusst wird, muss der Anteil der zurückgehaltenen organischen Inhaltsstoffe, in erster Linie der Carbonsäuren, minimiert werden, sodass die ersten Cross-Flow Versuche mit Membranen größerer Porenweite ($d_{Poren} = 0,8\text{ }\mu\text{m}$) durchgeführt wurden. Allerdings wurde bei diesen Versuchen eine starke permeatseitige Foulingbildung (Biofouling) registriert, die in einem prägnanten Einbruch der Permeabilität resultierte und

letztendlich zum Versuchsabbruch führte. Auch durch den Einsatz kleinerer Porendurchmesser zur Erzeugung eines sterilen Permeats ($d_{poren} = 0,2 \mu\text{m}$) konnte eine permeatseitige Biofoulingbildung nicht vermieden werden. Letztere konnte beim Cross-Flow System nur durch den Verzicht auf Rückspülzyklen inhibiert werden, wohingegen permeatseitiges Fouling beim Semi-Dead-End Betrieb gar nicht verhindert werden konnte. Beide Systeme erzielten bezüglich der Elimination organischer Säuren annähernd gleiche Resultate und hatten dennoch keinen negativen Einfluss auf das Methanbildungspotential des Hydrolysats. Anhand von Methanpotentialmessungen in Batchversuchen wurde sogar eine gesteigerte Methanbildungsrate des Permeats pro dosiertem organischen Kohlenstoff beobachtet, was auf die gelösten organischen Inhaltsstoffe des Permeats zurückzuführen ist, die für die methanbildenden Mikroorganismen (Archaeen) besser zu metabolisieren sind.

Die im Laborbetrieb erzielten Ergebnisse konnten durch die Integration der Cross-Flow Membrananlage in ein bestehendes zweistufiges Fermentationskonzept mit separatem Hydrolyse- und Hochdruckmethanreaktor bestätigt bzw. übertroffen werden.

Abstract

Two-stage fermentation with separated hydrolysis and high-pressure methane reactor is a novel approach for the decentralized injection of produced biogas into the national gas grid. A direct injection of produced biogas into the gas grid leads to a decoupling of production and utilization, which increases the total energy conversion efficiency (η_{tot}), since the generated biogas is so far converted into electricity on-site by block-type thermal power plants ($\eta_{btp} \leq 38\%$) with high thermal losses. By producing biogas in a fixed bed methane reactor at the elevated pressures which are required for a direct injection into the gas grid, subsequent costs for gas purification units and energy expenditures can be avoided. For such a two-stage system design, blocking of the sensitive high-pressure fixed bed methane reactor by particulate matter of the hydrolysate in a continuously operated long-term process has to be avoided. The challenges of implementing a reliable solid-liquid separation step for the thermophilic and highly concentrated hydrolysate stream are, on the one hand, the selection of an applicable filtration unit and, on the other hand, the minimization of fouling during long-term operation of the latter one.

In this study, membranes were operated for the first-time in crossflow and semi-dead-end mode with the purpose of solid-liquid separation in a two-stage fermentation process and, in addition, their long-term filtration performance was evaluated. Besides the severe fouling potential of the hydrolysate, the high temperature of the latter ($T_{Hydr.} \geq 55\text{ °C}$) caused problems for the selection of the right membrane material, type and module. By conducting pre-filtration tests with polymeric membranes, the ideal pore size for the long-term experiments was specified for a membrane cut-off at which a minimum of organic constituents (esp. organic acids) were eliminated. Therefore, an extensive characterization of hydrolysate and permeate parameters was performed to determine the membrane separation properties. Above all, the removal of organic acids ($> 20\%$) in a pore size range of $d_{pores} \geq 0.2\ \mu\text{m}$ did not meet expectations and was considered to be due to adsorption effects between particulate matter and carboxylic acids, since the latter cannot be removed by microfiltration membranes on account of their relatively big pores. Ceramic membranes were chosen for the subsequent long-term experiments due to their chemical and temperature resistance advantages compared to polymeric membranes. While conducting the semi-dead-end experiments, different membrane fluxes and gas sparging velocities were analyzed. Among others, the impact of the stated operating parameters on the development of the fouling layer were investigated and visualized with several microscopic methods.

In order of avoiding negative impacts on the methane yield of the hydrolysate, the amount of carboxylic acids, which are eliminated by the solid-liquid separation unit, has to be minimized. Therefore, the first crossflow experiments were performed with membranes with bigger pore sizes ($d_{pores} = 0.8\ \mu\text{m}$). However, a severe biofouling development on the permeate side of the membranes was observed during these experiments, resulting in a heavy decline of permeability and leading eventually to the discontinuation of the experiments. Even the application of membranes with smaller pore sizes ($d_{pores} = 0.2\ \mu\text{m}$) did not prevent the formation of severe biofouling layers on the permeate side. For the crossflow system the latter was only successfully prevented by ceasing backwash cycles, whereas fouling on the permeate side of the flat

sheet membranes during semi-dead-end operation could not be hindered at all. Considering the elimination of organic acids, both systems achieved comparable results and had nevertheless no negative impact on the methane formation potential of the hydrolysate. On the contrary, the results of automated methane potential batch tests indicated even higher methane yields for the permeate solution compared to the raw hydrolysate samples. This effect was considered to be due to the dissolved organic fraction of the permeate, which is easy degradable for the methane forming archaea.

The results of the lab experiments were successfully verified by integrating the crossflow membrane system into an existing two-stage fermentation process with separated hydrolysis and high-pressure fixed bed methane reactor.

Inhaltsverzeichnis

ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	IV
TABELLENVERZEICHNIS	IX
SYMBOLE UND AKRONYME	XI
1	EINLEITUNG.....1
1.1	Einführung 1
1.2	Zielsetzung und Struktur der Arbeit 3
2	GRUNDLAGEN4
2.1	Membranverfahren.....4
2.1.1	Membranmaterialien und -module6
2.1.2	Prozessführung 8
2.1.3	Foulingmechanismen 11
2.2	Mikrofiltrations- und Ultrafiltrationsmembranen 12
2.2.1	Idealisierter Stofftransport bei MF- und UF-Membranen 14
2.2.2	Spezifische Membranwiderstände 16
2.2.3	Membranreinigung 17
2.2.4	Das Konzept vom kritischen Membranfluss (Critical Flux)..... 18
2.3	Nanofiltration und Umkehrosmose.....20
2.4	Anaerobe Fermentation im technischen Prozess 23
2.4.1	Zweistufige Fermentation in der Biogasproduktion 25
2.4.2	Zweistufige Fermentation mit integrierten Membrananwendungen..... 26
3	MATERIAL UND METHODEN30
3.1	Hydrolysereaktor 30
3.2	Analysierte Parameter des Hydrolysats und Permeats..... 32
3.2.1	TC, TOC und DOC..... 32
3.2.2	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) 33
3.2.3	Analyse der Kationen 33
3.2.4	Analyse der Anionen 34
3.2.5	Analyse der organischen Säuren..... 34
3.2.6	Ionenbilanz und Dissoziationsgrad..... 35
3.2.7	Bestimmung von Feststoffgehalten im Hydrolysat (TR, oTR, VS)..... 36
3.2.8	Analyse des Methanbildungspotentials 37
3.2.9	Elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert 38

3.3	Membranen und Membrananlagen	39
3.3.1	Vorfiltrationsversuche mit Polymermembranen	39
3.3.2	Laboranlage für den Cross-Flow Betrieb.....	40
3.3.3	Laboranlage für den Semi-Dead-End Betrieb.....	42
3.3.4	Verwendete Membranen	44
3.4	Versuchsdurchführung	45
3.4.1	Methoden zur Bestimmung des kritischen Flusses (Critical Flux)	46
3.4.2	Langzeitexperimente	48
3.4.3	Membran- und Systemreinigungsmethoden	49
3.4.4	Bestimmung der Filtrationswiderstände mithilfe der Reinwasserkennlinie	52
3.4.5	Verfahren zur Visualisierung der Deckschicht (REM, CLSM, OCT)	54
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	55
4.1	Hydrolysereaktor und Charakterisierung des Feedstroms	55
4.1.1	Hydrolysereaktorbetrieb	55
4.1.2	Hydrolysatzusammensetzung	56
4.1.3	Carbonsäuren und Ionenbilanz.....	57
4.2	Filtrationsversuche zur Bestimmung der optimalen Trenngrenze	58
4.2.1	Auswirkungen der Filtration auf relevante organische Summenparameter	58
4.2.2	Auswirkungen der Trenngrenze auf den Rückhalt von Carbonsäuren	59
4.2.3	Auswirkungen der Filtration auf anorganische Inhaltsstoffe	61
4.3	Ermittlung vom kritischen Membranfluss (Critical Flux).....	63
4.3.1	Bestimmung des kritischen Membranflusses beim Cross-Flow System	63
4.3.2	Bestimmung des kritischen Membranflusses beim Semi-Dead-End System	64
4.4	Langzeitexperimente mit dem Cross-Flow System	67
4.4.1	Permeabilität der keramischen Rohrmembranen	67
4.4.2	Betriebseinschränkungen durch Verblockungen und Fouling	72
4.5	Langzeitexperimente mit dem Semi-Dead-End System	73
4.5.1	Variation der Flussbedingungen und Begasungsraten	73
4.5.2	Auswirkung des Membranflusses auf die Langzeitfiltration	79
4.5.3	Auswirkung der Begasungsrate auf die Langzeitfiltration.....	80
4.6	Vergleich von Cross-Flow und Semi-Dead-End Membranbetrieb	81
4.6.1	Permeabilität und Membranfluss	81
4.6.2	Spezifische Filtrationswiderstände und Fouling	82
4.6.3	Permeatqualität und Membranrückhalt	85
4.7	Methanpotentialmessungen.....	86
4.7.1	Methanpotential von Hydrolysat und Permeat.....	86
4.7.2	Spezifischer Methanertrag	89
4.8	Fouling und Deckschicht.....	91
4.8.1	REM-Aufnahmen.....	91

4.8.2	CLSM-Aufnahmen	92
4.8.3	OCT-Aufnahmen	94
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	96
	LITERATUR	i
A	ANHANG.....	vii
A.1	Ionenbilanz	vii
A.2	Anorganikkonzentrationen während der Vorfiltrationsversuche	ix
A.3	EDX-Spektren einzelner Flachmembranproben	x

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Darstellung des Grundprinzips der Filtration durch eine semipermeable Membran, bei der sich zunächst alle Partikel und gelösten Substanzen vollständig durchmischen auf einer Membranseite befinden. Durch das Aufbringen einer treibenden Kraft (hier Druckdifferenz Δp) wird der Separationsprozess eingeleitet, bei dem permeable Komponenten die Membran passieren, während andere zurückgehalten werden und eine Deckschicht ausbilden. Modifiziert nach Hoek et al. (2014).	4
Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Trennverhaltens eines sog. Drei-End-Moduls bei der Querstrommembranfiltration, modifiziert nach Melin und Rautenbach (2007)	7
Abb. 2.3: Schematische Gegenüberstellung von Dead-End, Cross-Flow sowie Semi-Dead-End Betrieb, modifiziert nach Melin und Rautenbach (2007), Li (2007), Saravia (2009) und Chaikasem (2015)	9
Abb. 2.4: Potentiell vorkommende Foulingmechanismen und -phänomene bei der Filtration mit porösen Membranen, idealisiert als Cross-Flow Prozessführung nach Melin und Rautenbach (2007) und Cui und Muralidhara (2010)	11
Abb. 2.5: Idealisierte Gegenüberstellung der Trenngrenzen verschiedener Filtrationstechniken zur Fest-Flüssig-Trennung in Anlehnung an Bowen und Jenner (1995), Melin und Rautenbach (2007), Baker (2012) sowie Stiefel (2014)	13
Abb. 2.6: Definition der Unterscheidung von starker sowie schwacher Form des kritischen Flusses (Critical Flux), modifiziert nach Field et al. (1995), Bacchin et al. (2006) und Grein et al. (2009)	19
Abb. 2.7: Schemaskizze des Prinzips von Osmose (l.) und Umkehrosmose (r.) als idealisierte Darstellung mit einer Salzlösung als Feedstrom (Sole) und Reinstwasser als Lösungsmittel, modifiziert nach Frimmel et al. (2012) und Rosenwinkel (2013)	21
Abb. 2.8: Idealisierter Stofftransport von Lösungs-Diffusions-Membranen (l.) im Vergleich zu Porenmembranen (r.), modifiziert nach Melin und Rautenbach (2007), Haberkamp (2008) und Singh (2015)	23
Abb. 2.9: Idealisierte Darstellung der Stoffwechselschritte bei der anaeroben Vergärung für die Biogasproduktion, modifiziert nach Gujer und Zehnder (1983), Khanal (2009) sowie Visvanathan und Abeynayaka (2012)	24
Abb. 2.10: Idealisierte Fließschemata von zweistufigen Biogasproduktionsprozessen: (i) klassisches Verfahren mit separatem Hydrolyse- (HR) und Methanreaktor (MR), (ii) mit zusätzlicher Membran zur Aufbereitung der Fermentationsflüssigkeit (MR-Effluent) sowie (iii) mit integrierter Mikrofiltrationsstufe (MF) zur Fest-Flüssig-Trennung des Hydrolysats	25

Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Hydrolysereaktors: Gasdom bzw. Feststoffsegment (I), Flüssigsegment (II), Feststoffeintragsstutzen inkl. Verschlussstopfen (1), Haspelrührwerk (2), Rückführung von Permeat (3) und Konzentrat (4), Auslassventile für das Hydrolysegas (5), Druckausgleich zwischen Feststoff- und Flüssigsegment (6), Rücklauf vom Vorlagebehälter (7), Lochsiebplatten mit eingespannter 100 μm Gaze (8), Kugelventil für Probennahme (9), pH-Sonde (10), Thermometer (11), Auslassventil zum Saugstutzen der Pumpe zur Förderung des Hydrolysats in den Hochbehälter (12), Schleuse für den Feststoffaustrag (13), Reaktorheizung (14), Rührwerksmotor (15)	30
Abb. 3.2: Vereinfachte Darstellung des Versuchsaufbaus (AMPTS II) zur Messung des Methanpotentials von Hydrolysat und Permeat	38
Abb. 3.3: Versuchsaufbau für die Vorfiltrationsversuche mit Polymermembranen zur Bestimmung der optimalen Trenngrenze der Membranen für die Langzeitversuche	39
Abb. 3.4: Idealisieretes Fließbild der keramischen Cross-Flow Membrananlage mit Bypass, Vorlagebehälter (VB), Permeatbehälter (PB) und angedeutetem Methanreaktor (MR)	41
Abb. 3.5: Vereinfachtes Fließschema des Semi-Dead-End Systems mit Membranbehälter (MB), Permeatbehälter (PB) und angedeuteter geschlossener Wertschöpfungskette inkl. Hydrolyse- (HR) und Methanreaktor (MR)	42
Abb. 3.6: Gegenüberstellung der verwendeten keramischen Rohrmembranen vom Typ 31 KR (l.), NKR und SKR (r.)	44
Abb. 3.7: Darstellung einer verwendeten keramischen Flachmembran im Membranbehälter ohne (l.) und mit Begasung (r.) bei einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von $u_G = 65 \text{ m/h}$	45
Abb. 3.8: Darstellung vom vereinfachten Verfahrensschema des Semi-Dead-End (l.) bzw. des Cross-Flow Systems (r.) mit Hochbehälter (HB) und Membranbehälter für die getauchte Membran (MB) respektive Vorlagebehälter für das Cross-Flow System (VB) in Kombination mit dem Hydrolysereaktor (HR) und angedeutetem Methanreaktor	46
Abb. 3.9: Idealisierte Darstellung der <i>Fluss-Schritt</i> Methode (a) nach Le-Clech et al. (2003) und der daraus resultierenden Analyse (b) des Wertes für den kritischen Fluss $J_{krit,2}$ anhand der Foulingrate $d\text{TMP}/dt$	47
Abb. 3.10: Schematische Darstellung der Definition und Bestimmung von den verschiedenen Membranfiltrationswiderständen R_i der Flachmembranen über Differenzbildung	52
Abb. 4.1: Entwicklung von pH-Wert sowie elektrischer Leitfähigkeit des Hydrolysereaktors über den gesamten Versuchszeitraum von der ersten Inbetriebnahme (S) bis zur Stilllegung (E). Neben den drei zwischenzeitlichen Neustarts des Hydrolysereaktors (1 - 3) sind die Langzeitexperimente mit den beiden Membransystemen (E1 - E10) sowie die	

Messungen des kritischen Membranflusses (Critical Flux, Exp. I - V) chronologisch hinterlegt.	55
Abb. 4.2: Auswirkungen der Vorfiltrationsversuche mit Polymermembranen im Porengrößenbereich von 0,1 - 0,8 μm auf die organischen Summenparameter CSB, TC und TOC bzw. DOC von Hydrolysat sowie Permeat	59
Abb. 4.3: Auswirkungen der Vorfiltrationsversuche mit Polymermembranen im Trenngrößenbereich von 0,1 - 0,8 μm auf den Rückhalt einiger organischer Säuren des Hydrolysats	60
Abb. 4.4: Gegenüberstellung der anorganischen Inhaltstoffe von Hydrolysat und Permeat mit Massenkonzentrationen von $\beta_{i,Hydr} \geq 10 \text{ mg/L}$ während der Vorfiltrationsversuche....	61
Abb. 4.5: Visuelle Veränderung von Hydrolysat (l.) zu Permeat (r.) bei den Vorfiltrationsversuchen mit Polymermembranen ($d_{Poren} = 0,8 \mu\text{m}$)	62
Abb. 4.6: Anwendung der <i>Druck-Schritt</i> Methode nach Espinasse et al. (2002) zur Bestimmung des kritischen Membranflusses $J_{krit,2}$ beim Cross-Flow System	63
Abb. 4.7: Gegenüberstellung der Parameter J_{SDE} und TMP_{SDE} begleitend zu den Critical Flux Experimenten III und IV mit der <i>Fluss-Schritt</i> Methode (l.) nach Le-Clech et al. (2003) bzw. mit der modifizierten, zyklischen Variante (r.) nach Wu et al. (1999)	64
Abb. 4.8: Gegenüberstellung der Ermittlung des kritischen Flusses $J_{krit,2}$ bei einer Schritthöhe von $\Delta\dot{V} = 0,2 \text{ L/h}$ im Rahmen von Experiment I (l.) bzw. bei einer Schritthöhe von $\Delta\dot{V} = 0,1 \text{ L/h}$ im Rahmen von Experiment II (r.)	65
Abb. 4.9: Darstellung der erzielten Permeabilität P_{CF} beim ersten Langzeitexperiment (E1) mit dem Cross-Flow System inkl. den angedeuteten drei Stadien (a, b, c) der Querstromfiltration, durchgeführt mit dem Membrantyp NKR ($d_{Poren} = 0,8 \mu\text{m}$) unter mesophilen Bedingungen ($T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$)	67
Abb. 4.10: Darstellung der Permeabilität P_{CF} beim zweiten Langzeitexperiment (E2) mit dem Cross-Flow System, durchgeführt mit dem Membrantyp 31 KR ($d_{Poren} = 0,8 \mu\text{m}$) unter thermophilen Randbedingungen ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).....	69
Abb. 4.11: Darstellung der Permeabilität P_{CF} beim dritten (E3) und vierten (E4) Langzeitexperiment mit dem Cross-Flow System vor bzw. nach chemischer Reinigung (CR), durchgeführt mit dem Membrantyp SKR ($d_{Poren} = 0,2 \mu\text{m}$) unter thermophilen Bedingungen ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$)	70
Abb. 4.12: Darstellung der Permeabilität P_{CF} beim fünften Langzeitexperiment (E5) mit dem Cross-Flow System, durchgeführt mit dem Membrantyp SKR ($d_{Poren} = 0,2 \mu\text{m}$) bei thermophilen Randbedingungen ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).....	71
Abb. 4.13: Darstellung der signifikanten Rohrverblockungen durch partikuläre und faserige Bestandteile des Hydrolysats nach Beendigung des zweiten Langzeitversuchs (l.)	

sowie des permeatseitigen Foulings nach Biomasseakkumulation im Permeatbehälter während des dritten Experiments (r.).....	73
Abb. 4.14: Erstes Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E6) bei einem unterkritischen Membranfluss von $J_{SDE} \approx 4,7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und einer Stickstoffbegasungsrate mit einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von $u_G = 65 \text{ m/h}$ ($\approx 2,3 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	74
Abb. 4.15: Zweites Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E7) inkl. chemischer Reinigung (CR) des Systems bei einem kritischen Membranfluss von $J_{SDE} \approx 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und einer Stickstoffbegasungsrate mit einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von $u_G = 65 \text{ m/h}$	75
Abb. 4.16: Drittes Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E8) bei einem überkritischen Membranfluss von $J_{SDE} \approx 9,3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und einer Stickstoffbegasungsrate mit einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von $u_G = 65 \text{ m/h}$	77
Abb. 4.17: Viertes Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E9), durchgeführt bei einem kritischen Membranfluss von $J_{SDE} \approx 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ohne zusätzliche Stickstoffbegasung ($u_G = 0 \text{ m/h}$)	78
Abb. 4.18: Fünftes Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E10) bei einem kritischen Membranfluss von $J_{SDE} \approx 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und einer Stickstoffbegasungsrate mit einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von $u_G = 30 \text{ m/h}$ ($\approx 1,1 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	78
Abb. 4.19: Auswirkungen verschiedener Membranflüsse auf die Entwicklung der Foulingrate $d\text{TMP}/dt$ während der Langzeitversuche E6, E7 und E8, aufgetragen über die Versuchsdauer t_{Exp} (l.) bzw. über das generierte Permeatvolumen $V_{Permeat}$ (r.).....	79
Abb. 4.20: Auswirkungen verschiedener Begasungsraten bei kritischen Flussbedingungen $J_{SDE} = 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ auf die Entwicklung der Foulingrate $d\text{TMP}/dt$ (Ordinate) während der Langzeitexperimente E7, E9 und E10, aufgetragen über das generierte Permeatvolumen $V_{Permeat}$ (Abszisse)	80
Abb. 4.21: Darstellung von mittlerer Permeabilität P_{CF} bzw. P_{SDE} sowie benötigter transmembraner Druckdifferenz Δp_i parallel zu den Cross-Flow Versuchen E1, E4, E5 und den Semi-Dead-End Experimenten E7, E8 sowie E10, aufgetragen über die durchschnittliche CSB-Zulaufkonzentration β_{CSB}	81
Abb. 4.22: Berechnung der spezifischen Filtrationswiderstände R_i begleitend zu den Experimenten E5 bzw. E7 nach dem vereinfachten <i>Widerstände-in-Reihe</i> Modell mit dem Gesamtwiderstand (R_{Ges}) sowie dem intrinsischen (R_m), dem reversiblen (R_{rev}) und dem irreversiblen (R_{irr}) Membranwiderstand	83
Abb. 4.23: Darstellung der fünf Reinwasserkennlinien PWL_i (vgl. dazu Abb. 3.10) begleitend zum Langzeitexperiment E7 (l.) zur Bestimmung der spezifischen Membranwiderstände R_i (r.) nach dem erweiterten <i>Widerstände-in-Reihe</i> Modell	84

- Abb. 4.24: Gegenüberstellung der CSB-Konzentrationen $\beta_{CSB,i}$ von Hydrolysat und Permeat während der Langzeitexperimente E1 - E10 (l.) sowie des Membranrückhalts der beiden Filtrationsstufen bezogen auf den CSB- bzw. TOC-Gehalt im Feedstrom (r.)..... 85
- Abb. 4.25: Methanpotentialmessung (AMPTS Batchversuch) der unterschiedlichen Proben von reinem Faulschlamm (Inokulationsschlamm) und Hydrolysat bzw. Permeat (Verhältnis 3:1) begleitend zum vierten Langzeitexperiment mit einer Rohrmembran (E4)..... 87
- Abb. 4.26: Methanpotentialmessung (AMPTS Batchversuch) der unterschiedlichen Proben von reinem Faulschlamm (Inokulationsschlamm) und Hydrolysat bzw. Permeat (Verhältnis 3:1) begleitend zum zweiten Langzeitversuch mit einer getauchten Flachmembran (E7).. 88
- Abb. 4.27: Gegenüberstellung aller Methanpotentialmessungen anhand der Mittelwerte des akkumulierten Methanvolumens von Inokulum, Hydrolysat und Permeat bezogen auf die eingesetzten CSB-Konzentrationen nach einer Laufzeit von 24 Stunden (l.) bzw. 40 Stunden (r.) parallel zu den Langzeitversuchen mit beiden Membrananlagen 89
- Abb. 4.28: REM-Aufnahmen der Oberfläche bzw. der Deckschicht der getauchten Flachmembran (Draufsicht) vor (a) und nach (b) einem Critical Flux Versuch, (c) nach dem ersten Langzeitversuch sowie (d) nach chemischer Reinigung der ersteren beim zweiten Semi-Dead-End Langzeitexperiment (E7) mit NaOH und HCl 92
- Abb. 4.29: CLSM-Maximalintensitätsaufnahmen (Draufsicht) der Deckschichten der keramischen Flachmembranen des Semi-Dead-End Systems nach den Langzeitexperimenten E8 (l.) respektive E9 (r.), wobei Glykokonjugate grün und Nukleinsäuren rot eingefärbt sind..... 93
- Abb. 4.30: OCT-Aufnahmen (Querschnitt) der neuen, unbeladenen Flachmembran (a) und der mit einer vorwiegend organischen Deckschicht ($\delta_{Fouling} \approx 25 \mu\text{m}$) belegten Membranoberfläche (b) parallel zum Langzeitexperiment E8 nach $t = 14 \text{ d.}$ 94

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Hierarchie und idealisierte Zuordnung der Porengrößen bzw. Trenngrenzen druckgetriebener Membranverfahren und deren Möglichkeit zur Abtrennung bestimmter Substanzen in Anlehnung an Melin und Rautenbach (2007), Saravia (2009), Baker (2012), Crittenden et al. (2012), Frimmel et al. (2012), Howe et al. (2012) und Stiefel (2014).	5
Tab. 2.2: Chronologische Gegenüberstellung bisheriger Studien zu zweistufigen Biogasproduktionsprozessen mit integrierter Membranfiltration inklusive Permeatfluss ($J_{Permeat}$), Konfiguration, Feedstromcharakteristika und wichtiger Betriebsparameter.	27
Tab. 3.1: Protokoll zur Befüllung des Hydrolysereaktors bei Inbetriebnahme mit Silage, im Speziellen mit Maissilage.....	31
Tab. 3.2: Berechnung des Dissoziationsgrades α für die im Hydrolysat gemessenen organischen Säuren bei einem mittleren pH-Wert von 5,75	36
Tab. 3.3: Zusammenstellung der für die Unterdruckfiltration verwendeten Polymermembranen inkl. Porengröße und Membranmaterial	40
Tab. 3.4: Technische Daten der verwendeten keramischen Rohrmembranen vom Typ 31 KR, NKR und SKR (Fa. inopor)	44
Tab. 3.5: Technische Daten des Laborbausatzes der verwendeten keramischen Flachmembranen (Fa. ceraflo) beim Semi-Dead-End Betrieb	45
Tab. 3.6: Parameter der durchgeführten Versuche mit dem Semi-Dead-End System zur Bestimmung des kritischen Flusses in seiner schwachen Form $J_{krit,2}$ nach der sog. Fluss-Schritt Methode von Le-Clech et al. (2003) und bei Experiment IV mit der modifizierten Variante nach Wu et al. (1999).....	48
Tab. 3.7: Gegenüberstellung der eingesetzten Rohrmembrantypen (Fa. inopor), der Laufzeit und der Betriebstemperatur bei den Langzeitexperimenten mit der Cross-Flow Anlage.....	49
Tab. 3.8: Wichtige operationelle Parameter inkl. Gasleerrohrgeschwindigkeit u_G der durchgeführten Langzeitexperimente mit den getauchten keramischen Flachmembranen (Fa. ceraflo, $d_{Poren} = 0,5 \mu\text{m}$).....	49
Tab. 3.9: Gegenüberstellung der physikalischen und chemischen Reinigungsmethoden zur Permeabilitätsregeneration der Rohrmembranen des Cross-Flow Systems	50
Tab. 3.10: Gegenüberstellung der physikalischen und chemischen Reinigungsmethoden zur Permeabilitätsregeneration der Flachmembranen des Semi-Dead-End Systems	51
Tab. 3.11: Filtrationsparameter zur Bestimmung der Reinwasserkennlinie (PWL) von demineralisiertem Wasser sowohl bei der Cross-Flow Anlage als auch beim Semi-Dead-End System	53

Tab. 4.1: Darstellung der Summenparameter und signifikanter organischer Säuren im Hydrolysat begleitend zu den Langzeitversuchen mit dem Cross-Flow sowie dem Semi-Dead-End System über die gesamte Versuchsdauer von $t_{HR} \approx 1150$ d	56
Tab. 4.2: Durchschnittlicher Kohlenstoffanteil der analysierten Carbonsäuren am TOC- bzw. DOC- Gehalt über die Gesamtlaufzeit des Hydrolysereaktors von $t_{HR} \approx 1150$ d	57
Tab. 4.3: Parameter und Ergebnisse der Critical Flux Messungen vor dem Start von Langzeitversuchen mit den Flachmembranen der Semi-Dead-End Anlage	66
Tab. 4.4: Gegenüberstellung der Mittelwerte des transmembranen Drucks Δp_{MW} , der CSB- Zulaufkonzentrationen $CSB_{MW,Feed}$ sowie der CSB-Eliminationsraten $CSB_{MW,Elim}$ und des durchschnittlichen Membranflusses J_{MW} begleitend zu den Langzeitexperimenten E1 - E10	82
Tab. 4.5: Gegenüberstellung der berechneten Filtrationswiderstände R_{Ges} , R_m , R_{rev} und R_{irr} begleitend zu den Langzeitexperimenten E5 und E7 mit dem Cross-Flow System bzw. der Semi- Dead-End Anlage	83
Tab. 4.6: Vergleich von Hydrolysat- und Permeatparametern begleitend zu den Langzeitversuchen mit den Rohrmembranen des Cross-Flow Systems und den getauchten Flachmembranen der Semi-Dead-End Anlage	86
Tab. 4.7: Vergleich des produzierten Methanvolumens von Inokulum, Hydrolysat und Permeat der beiden Membransysteme nach $t_{Exp,1} = 24$ h und $t_{Exp,2} = 40$ h bezogen auf die anfängliche CSB- (β_{CSB_0}) bzw. gelöste CSB-Konzentration ($\beta_{CSB_{gel,0}}$) bei Versuchsstart ($t_{Exp} = 0$ h)	90
Tab. 4.8: Auswertung der Fouling- bzw. Deckschichtdicken $\delta_{Fouling}$ der verschiedenen Flachmembranen im Anschluss an die Langzeitversuche E6 - E10 mithilfe der CLSM- Aufnahmen	93

Symbole und Akronyme

Symbol	Bezeichnung	Dimension
A_M	spezifische Membranfläche	L^2
c_i	spezifische Stoffmengenkonzentration	N/L^3
D	Diffusionskoeffizient	L^2/T
D_0	thermodynamischer Diffusionskoeffizient	L^2/T
d_h	hydraulischer Durchmesser	L
d_{Kanal}	Kanaldurchmesser der Rohrmembran	L
d_M	Außendurchmesser der Rohrmembran (Monolith)	L
d_p	charakteristischer Partikeldurchmesser	L
d_{Poren}	nominale Membranporengröße	L
J_i	spezifischer Membran- bzw. Permeatfluss (Flux)	L/T
K	Carman-Kozeny-Konstante	L^3/T
K_S	Säurekonstante	N/L^3
L_{eff}	effektive Länge der Kapillaren bzw. Poren	L
M	molare Masse	M/N
m_i	spezifische Masse	M
\dot{m}	Massenstrom	M/T
n_i	spezifische Stoffmenge	N
P_i	spezifische Permeabilität	$(L^2 \cdot T)/M$
\bar{R}	universelle Gaskonstante	$(M \cdot L^2)/(T^2 \cdot N \cdot \theta)$
R_i	spezifischer Membranwiderstand	$1/L$
Re	Reynolds-Zahl	-
S_V	charakteristische Membranoberfläche	$1/L$
T_i	spezifische Temperatur	θ
t_i	spezifisches Zeitintervall	T
\dot{V}_i	spezifischer Volumenstrom	L^3/T
v_{CF}	Cross-Flow Geschwindigkeit	L/T
v_{Kap}	mittlere Kapillargeschwindigkeit	L/T
v_p	porenbezogener Durchfluss	L/T
V_i	spezifisches Volumen	L^3
α	Dissoziationsgrad	-
β_i	spezifische Massenkonzentration	M/L^3
δ_M	Dicke der aktiven Membrantrennschicht	L
δ_S	Dicke der Membranstützstruktur	L
Δh	Druckverlusthöhe	L

Δp	transmembrane Druckdifferenz	$M/(L \cdot T^2)$
$\Delta \Pi$	osmotische Druckdifferenz	$M/(L \cdot T^2)$
ε	Porosität	-
η	dynamische Viskosität	$M/(L \cdot T)$
κ	spezifischer Permeabilitätskoeffizient	L^2
λ	Wellenlänge	L
μ	chemisches Potential	$(M \cdot L^2)/(N \cdot T^2)$
ν	kinematische Viskosität	L^2/T
ρ	Dichte	M/L^3
ρ_i	spezifische Dichte	M/L^3
τ	Tortuosität	-

Akronym	Bedeutung
AMPTS	automatisiertes Methanpotentialtestsystem
AnMBR	anaerober Membranbioreaktor
BGA	Biogasanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk
BW	Rückspülung (backwash)
CA	Celluloseacetat
CF	Cross-Flow
CIP	in situ Reinigung (cleaning in place)
CLSM	konfokales Laser-Scanning-Mikroskop
CNG	komprimiertes Erdgas (compressed natural gas)
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DM	dynamische Membran
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EPS	extrazelluläre polymere Substanzen
GR	Glührückstand
GV	Glühverlust
HR	Hydrolysereaktor
HRT	hydraulische Verweilzeit (hydraulic retention time)
IC	Ionenaustauschchromatographie
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
MBR	Membranbioreaktor (membrane bioreactor)
MF	Mikrofiltration
MR	Methanreaktor

MWCO	Molekulargewichtsgrenzwert (molecular weight cut-off)
NDIRS	nichtdispersiver Infrarotsensor (NDIR-Sensor)
NF	Nanofiltration
NPOC	nicht ausblasbarer organischer Kohlenstoff (non-purgeable organic carbon)
NTU	nephelometrischer Trübungswert (nephelometric turbidity unit)
OCT	optische Kohärenztomographie
OLR	Raumbelastung (organic loading rate)
oTR	organischer Trockenrückstand
PES	Polyethersulfon
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PWL	Reinwasserkennlinie (pure water line)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCMBR	getauchter keramischer Membranbioreaktor (submerged ceramic MBR)
SDE	Semi-Dead-End
TC	gesamter Kohlenstoff (total carbon)
TIC	gesamter anorganischer Kohlenstoff (total inorganic carbon)
TMP	transmembraner Druck (transmembrane pressure)
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
TR	Trocken- bzw. Abdampfrückstand
TS	Trockensubstanz
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose, auch RO (reverse osmosis)
VFA	flüchtige Fettsäuren (volatile fatty acids)

1 Einleitung

Endliche fossile Ressourcen sowie der globale Klimawandel machen eine gezielte und effiziente Forschung zur Produktion und Nutzung erneuerbarer Energieträger notwendig. Die Verwendung von Biomasse birgt im Gegensatz zu anderen regenerativen Energieträgern den Vorteil einer relativ konstanten und vor allem speicherbaren Energiequelle. Begünstigt durch staatliche Subventionen weist die Biogasproduktion in Deutschland einen progressiven Trend auf. Laut Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (2017) stellte nach der Windenergie die Stromerzeugung aus Biomasse, vor Photovoltaik und Wasserkraft, anteilig mit 27 % den zweitgrößten Sektor der Gesamtstromproduktion von ca. 188 TWh durch erneuerbare Energien dar. Allein in den letzten acht Jahren verzeichnete der Fachverband Biogas (2017) einen Zuwachs von Biogasanlagen (BGA) um 140 % auf inzwischen etwa 9200 Installationen. Größtenteils wird das erzeugte Biogas vor Ort in Blockheizkraftwerken (BHKW) mit einem Wirkungsgrad von weniger als 40 % bei gleichzeitig hohem Abwärmeeintrag verstromt. Eine energetisch sinnvolle Alternative ergibt sich daher aus der Direkteinspeisung des aufbereiteten Biogases in das öffentliche Erdgasnetz und die anschließende Verwertung desselben an Orten mit hohem Wärmebedarf. Die Direkteinspeisung von aufbereitetem Biogas in Erdgasnetze führt somit zu einer Entkopplung der Produktion von dessen Nutzung, was eine Steigerung des Gesamtwirkungsgrades zur Folge hat. Zur Erzeugung eines einspeisefähigen Biogases wird in der Regel eine herkömmliche Nassvergärung mit einer Gasaufbereitung, z. B. Druckwasserwäsche oder Druckwechseladsorption, kombiniert (Graf & Bajohr, 2014). Um diese kosten- und energieintensiven Gasaufbereitungsschritte zu vermeiden, kann die Biogasproduktion bereits bei den hohen Drücken erfolgen, die für eine Direkteinspeisung notwendig sind. Basis für ein derartiges Anlagenkonzept ist eine zweistufige Fermentation mit getrenntem Hydrolysereaktor (HR) und Methanreaktor (MR). Der Hydrolysereaktor, in dem Mikroorganismen die Biomasse in gelöste organische Verbindungen (v. a. organische Säuren) aufspalten, wird im thermophilen ($T \geq 55 \text{ °C}$) und sauren ($\text{pH} \leq 6$) Milieu bei Umgebungsdruck betrieben, während der Hochdruckfestbettmethanreaktor optimale Umsatzraten bei mesophilen Temperaturen ($\sim 37 \text{ °C}$) und höheren pH-Werten ($\geq 6,5$) erzielt (Lindner et al., 2015).

Um den Gesamtprozess zu optimieren und Verblockungen im sensitiven Hochdruckfestbettmethanreaktor zu verhindern, muss der thermophile Effluent des HRs, das sog. Hydrolysat, vorgefiltert werden. Die Herausforderungen einer Fest-Flüssig-Trennung des thermophilen, partikelbeladenen und hochkonzentrierten Hydrolysats bestehen zum einem in der Auswahl der bestmöglichen Filtrationseinheit sowie zum anderen in der Minimierung der Foulingbildung im Langzeitbetrieb derselben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden aufgrund ihrer thermischen und chemischen Vorteile gegenüber Polymermembranen keramische Mikrofiltrationsmembranen sowohl im Cross-Flow als auch Semi-Dead-End Betrieb zur Fest-Flüssig-Trennung des Hydrolysats verwendet.

1.1 Einführung

Die Anforderungen an Membrananlagen zum Einsatz in der Biogasproduktion sind im Vergleich mit Membrananwendungen im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung extremer und stellen eine Herausforderung dar. Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Feedstromcharakteristika sei der chemische

Sauerstoffbedarf (CSB) erwähnt, der bei kommunalen Abwässern mit 0,6 g/L etwa 50-fach geringer ausfällt als die Effluentkonzentration eines HRs.

Während zahlreiche Publikationen zum Einsatz von Membranen im kommunalen Bereich, vornehmlich aerobe sowie anaerobe Membranbioreaktoren (MBR, AnMBR), unter psychro- und mesophilen Bedingungen existieren, wird der Einsatz von thermophilen Mikrofiltrations- (MF) und Ultrafiltrationsmembranen (UF) von hochbelasteten Abwässern kaum diskutiert (Abeynayaka & Visvanathan, 2011). Martinez-Sosa et al. (2011) heben den niedrigeren Energieverbrauch der mesophilen Behandlung im kommunalen Bereich hervor, wohingegen u. a. van Lier (1995) die Vorteile von schnelleren Reaktionsraten beim thermophilen Prozess betont. Ungeachtet dessen ist die thermophile Aufbereitung von hochbelasteten Prozesswässern immer noch stark unterrepräsentiert. Werden thermophile Membrananwendungen in aerobe und anaerobe Verfahrensweisen unterschieden, existieren weniger als 25 Veröffentlichungen, die sich mit dem anaeroben Betrieb auseinandersetzen (Duncan et al., 2017). Durch eine weitere Spezifikation auf thermophile zweistufige Systeme mit getrenntem HR und MR zum Einsatz in der Biogasproduktion limitiert sich die Anzahl auf drei Publikationen (vgl. Kap. 2.4.2), was die Notwendigkeit der Forschung in diesem Bereich akzentuiert. Obwohl die Arbeit von Lee et al. (2001) als mesophiles System nicht alle genannten Kriterien erfüllt, sei diese trotzdem als erste Publikation zum Thema Membranen in der zweistufigen Biogasproduktion erwähnt. Des Weiteren ist es die einzige Abhandlung zu diesem Thema, bei der die Membran verfahrenstechnisch zwischen HR und MR installiert wurde und somit das Hydrolysat filtriert. In den im nächsten Abschnitt beschriebenen neueren Publikationen wurden die Membranen zur Filtration des Methanreaktoreffluents eingesetzt, um dadurch ein höheres Schlammalter im MR zu realisieren. Lee et al. (2001) wollten mit der Membran im HR hingegen die hydraulische Verweilzeit des Schweinemastabwassers vom Schlammalter entkoppeln, da sie sich davon eine bessere Hydrolyserate versprochen. Sie beobachteten bei der Versuchsdurchführung eine extreme Filterkuchenbildung, die sie auf Basis von effektiven Reinigungsschritten mit Natronlauge (NaOH) und Salzsäure (HCl) hauptsächlich auf biologisches und anorganisches Fouling zurückführten.

Wie bereits erwähnt, sind bei zweistufigen Anlagen in der Biogasproduktion die Membransysteme ansonsten nur zur Aufbereitung von Methanreaktoreffluentströmen verwendet worden. Wijekoon et al. (2011) setzten zur Behandlung des Methanreaktoreffluents eine Mikrofiltrationsmembran im Nebenstromverfahren ein, d. h. die Membran befand sich außerhalb des Reaktors in einem zusätzlichen Behälter. Das Permeat wurde verworfen, während das Konzentrat zurück in den MR geführt wurde. Allerdings fokussierten sich die Autoren ausschließlich auf die Reaktor- und nicht auf die Membranperformance. Chaikasem et al. (2014), (2015) untersuchten den Einsatz von keramischen Mikrofiltrationsmembranen zur Behandlung des Effluentstroms eines MRs im Nebenstromverfahren. Die Autoren identifizierten extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) mit fast 73 % als Hauptfaktor für das analysierte reversible Membranfouling.

Die genannten Publikationen setzten dabei alle einen stark unterkritischen Membranfluss ($J_{Permeat} \ll J_{krit,2}$) voraus (vgl. Kap. 2.2.4), sodass die von den Autoren implementierten Membrananlagen keine Aussagen bezüglich einer Pilotierung oder ihrer Wirtschaftlichkeit zulassen. Diese Problematik verdeutlicht die Notwendigkeit der Forschung zur Entwicklung einer ökonomischen Membranverfahrensstrategie ($J_{Permeat} = J_{krit,2}$), die in der zweistufigen Biogasproduktion dem HR nachgeschaltet ist und zur Optimierung

eines Hochdruckfestbettmethanreaktors beitragen kann. Im Gegensatz zu den bisher publizierten Verfahren dient der Membraneinsatz bei dieser Verfahrensstrategie nicht der Entkopplung von hydraulischer Verweilzeit und Schlammalter, sondern vielmehr der Fest-Flüssig-Trennung des Hydrolysats, wobei die gelösten Stoffe dem Methanreaktor idealerweise verlustfrei zugeführt werden. Die Anforderungen an ein solches Fest-Flüssig-Trennungsverfahren sind verhältnismäßig komplex, da zum einen die faserigen bzw. partikulären Bestandteile des Hydrolysats zurückgehalten werden müssen und zum anderen die gelösten Inhaltsstoffe, v. a. organische Säuren, die Membranstufe möglichst vollständig passieren sollen. Das durch eine derartige Membranfiltrationsstufe generierte Permeat (Filtrat) weist somit ein hohes Foulingpotential auf, das ohne den Einsatz von Bioziden (verfahrenstechnischer Widerspruch) den gesamten Filtrationsschritt limitieren kann.

1.2 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Die vorliegende Arbeit zielt unter Berücksichtigung der wenigen Publikationen zu thermophilen anaeroben Membrananlagen mit separatem HR und MR darauf ab, die Entwicklung eines Membranverfahrens zur Leistungssteigerung eines Hochdruckfestbettmethanreaktors voranzutreiben, wobei die Filtrationsstufe in erster Linie die partikuläre Fracht, bei simultan möglichst geringer Elimination der gelösten organischen Inhaltsstoffe des Hydrolysats, zurückhalten soll. Dazu werden zuerst wichtige Grundlagen der Membranfiltration erläutert. Im Anschluss daran werden die theoretischen Gesetzmäßigkeiten von Membranverfahren, im Speziellen von Mikro- und Ultrafiltration, beschrieben. Abschließend werden im zweiten Kapitel die Grundlagen der anaeroben Vergärung sowie ein detaillierter Stand der Wissenschaft zu anaeroben Membransystemen mit Perspektive für den Einsatz im zweistufigen Biogasprozess vorgestellt. Im dritten Kapitel wird zunächst auf den Hydrolysereaktor und dessen Betriebsweise als Grundlage für den aufzubereitenden Membranfeedstrom eingegangen. Danach werden die zwei verwendeten Membrananlagen, Cross-Flow und Semi-Dead-End, sowie das gekoppelte Gesamtsystem explizit beschrieben. Im folgenden Unterkapitel werden die analytischen Methoden zur Bestimmung der wichtigsten Parameter des Hydrolysats und Permeats, die zur Charakterisierung dieser beiden Ströme notwendig waren, vorgestellt. Zum Abschluss des dritten Paragraphen wird auf die verwendeten optischen Verfahren zur Bestimmung der Membranoberfläche sowie der Foulingdeckschicht eingegangen.

Beginnend mit der Charakterisierung des Hydrolysats werden im vierten Kapitel die erzielten Ergebnisse ausführlich dargestellt. Dabei liegen vor allem die Langzeitoperation der Membransysteme sowie der Einfluss der beiden Filtrationsstufen auf die Zusammensetzung des Hydrolysats im Fokus der vorliegenden Arbeit. Neben der Untersuchung von wichtigen Hydrolysat- bzw. Permeatsummenparametern wie CSB und TOC (total organic carbon) werden v. a. die für die Methanbildung wichtigen organischen Säuren analysiert und hinsichtlich ihrer Eliminationsrate thematisiert. Die Auswirkungen des Rückhalts dieser Säuren werden ausführlich anhand von Methanpotentialmessungen von Hydrolysat- und Permeatproben in Kap. 4.7 evaluiert. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der Deckschichtuntersuchungen der keramischen Flachmembran mittels optischer Verfahren präsentiert und mit den Ergebnissen der Filtrationswiderstandsmessungen aus dem vorangegangenen Kapitel verglichen bevor die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse in Kap. 5 abschließend zusammengefasst werden.

2 Grundlagen

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen der druckgetriebenen Membranfiltration mit einem Fokus auf der Mikro- (MF) und der Ultrafiltration (UF) beschrieben. Dazu gehören neben dem Stofftransport auch die unterschiedlichen Prozessführungen (Cross-Flow vs. Dead-End vs. Semi-Dead-End) und die Methoden zur Bestimmung eines kritischen Membranflusses (Critical Flux). Der Vollständigkeit halber werden neben MF und UF auch kurz die Grundlagen zur Nanofiltration (NF) und Umkehrosmose (UO bzw. RO = reverse osmosis) vorgestellt. Des Weiteren werden die grundlegenden Prinzipien der anaeroben Vergärung sowie des zweistufigen Biogasprozesses erläutert. Abschließend wird ein Überblick zum Stand der Wissenschaft bezüglich zweistufiger anaerober Membrananwendungen gegeben.

2.1 Membranverfahren

Membranverfahren gewinnen, zum einen inspiriert durch die Natur, aber zum anderen auch durch die fortschreitende und anthropogen induzierte Umweltverschmutzung und der daraus resultierenden intensivierten Forschung und Entwicklung an Wasseraufbereitungsverfahren, eine immer größere Bedeutung in technischen Prozessen. Dies hat zur Folge, dass der Einsatz von verschiedenen Membransystemen nicht nur für die Trinkwasser- und kommunale Abwasseraufbereitung, sondern auch für viele Industriezweige immer attraktiver wird. Membranen sind flächige, teildurchlässige Strukturen, die für zumindest eine Komponente eines sie berührenden Fluids permeabel, für andere hingegen undurchlässig sind (Uragami, 2017). Das Grundprinzip vom Trennmechanismus bei semipermeablen Membranen ist in Abb. 2.1 dargestellt.

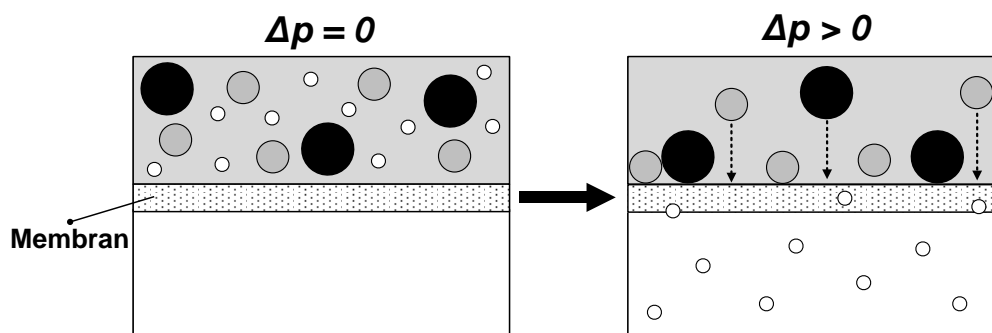


Abb. 2.1: Darstellung des Grundprinzips der Filtration durch eine semipermeable Membran, bei der sich zunächst alle Partikel und gelösten Substanzen vollständig durchgemischt auf einer Membranseite befinden. Durch das Aufbringen einer treibenden Kraft (hier Druckdifferenz Δp) wird der Separationsprozess eingeleitet, bei dem permeable Komponenten die Membran passieren, während andere zurückgehalten werden und eine Deckschicht ausbilden. Modifiziert nach Hoek et al. (2014).

Für die Trennung von anfallenden Stoffströmen in biologischen Prozessen sind Membranen unverzichtbar. So wäre die Existenz von Leben in der uns bekannten Form ohne Membranen nicht denkbar, da die meisten pflanzlichen, tierischen und menschlichen Zellen von Zellwänden (Membranen) umgeben sind. Als Beispiel für natürliche Membranen sei die Haut als das größte Organ des Menschen erwähnt, die eine natürliche Trennschicht darstellt und unseren Organismus vor Austrocknung und Abrasion schützt, aber für Sauerstoff permeabel ist. Der Transport durch Zellmembranen kann äußerst selektiv erfolgen, sodass einzelne Ionen-

kanäle beispielsweise Natrium- und Kaliumionen selektiv transportieren, allerdings alle anderen Metallionen blockieren (Melin & Rautenbach, 2007). Staud (1992) bezeichnet Membranen als natürliche oder künstlich hergestellte flächige Gebilde, die fluide Phasen oder auch zwei Volumina einer Phase voneinander trennen können und die dazu imstande sind, den Stoffaustausch zwischen ihnen zu ermöglichen.

Die Grundlage für solche Stoffströme durch die Membranen ist die Existenz von treibenden Kräften, die sich durch natürliche oder künstlich geschaffene Druck- bzw. Konzentrationsgradienten aufbauen. Einsatzgebiete von Membranverfahren in technischen Prozessen sind u. a. die Wasseraufbereitung, Abwasserreinigung, Meerwasserentsalzung, Gewinnung von Prozesswasser für Kraftwerke oder ultrareinem Wasser für die Halbleiterfertigung. Weitere Anwendungen finden sich in der Medizin (Dialyse) sowie in der Nahrungsmittel-, Pharma- oder ölverarbeitenden Industrie (Frimmel et al., 2012). Die Unterscheidung verschiedener Membrantechnologien kann sowohl nach den erwähnten Triebkräften, aber auch nach dem Trennprinzip, dem Aggregatzustand der zu trennenden Fluide oder nach der Größe bzw. Molekülmasse der gerade noch durch die Membran permeablen Komponenten systematisch charakterisiert werden. Des Weiteren wird zwischen sogenannten porösen und dichten Membranen unterschieden. Ersteres ist der Fall, wenn die Membran mikroskopisch zu erkennende Poren aufweist. Zu diesem Typ zählen z. B. MF und UF, während Umkehrosmembranen (Hyperfiltration) generell als dicht klassifiziert werden (Hillis, 2007). Die in Tab. 2.1 angedeuteten Trennschritte fallen im Grenzbereich zwischen den einzelnen Membrantypen unscharf aus, sodass eine klare Abgrenzung nicht immer möglich ist und sich die Einsatzbereiche überschneiden können. Nanofiltrationsmembranen schließen die Schnittstelle zwischen UF und UO Anwendungen und können daher je nach Herstellungstyp entweder als dicht oder gerade noch als porös klassifiziert werden (vgl. Kap. 2.2 und 2.3). Diese vier genannten Verfahren zählen zu den druckgetriebenen Membranausführungen, bei denen die für die Permeation erforderliche Triebkraft durch das Aufbringen einer transmembranen Druckdifferenz Δp bzw. eines transmembranen Drucks TMP (engl. transmembrane pressure) in der Regel auf der Feedseite der Membran generiert wird.

Tab. 2.1: Hierarchie und idealisierte Zuordnung der Porengrößen bzw. Trenngrenzen druckgetriebener Membranverfahren und deren Möglichkeit zur Abtrennung bestimmter Substanzen in Anlehnung an Melin und Rautenbach (2007), Saravia (2009), Baker (2012), Crittenden et al. (2012), Frimmel et al. (2012), Howe et al. (2012) und Stiefel (2014)

Verfahren	Druckdifferenz Δp [bar]	Porengröße [μm]	Trenngrenze [kDa]	abtrennbare Inhaltsstoffe
Mikrofiltration (MF)	≤ 3	$> 0,1$	> 150	u. a. Partikel, Bakterien, Erythrozyten
Ultrafiltration (UF)	≤ 10	0,01 - 0,1	1 - 150	Viren, organische Makromoleküle
Nanofiltration (NF)	≤ 50	[0,001 - 0,01]*	0,2 - 1	gelöste organische Säuren, mehrwertige Ionen (Ca^{2+} , Mg^{2+})
Umkehrosmose (UO)	10 - 200	[$\ll 0,001$]*	$< 0,1$	einwertige Ionen (Na^+ , Cl^-)

*: Da bei NF und UO von dichten Membranen gesprochen wird, gelten die Angaben der Porengröße nur als Orientierungshilfe

Für poröse und dichte Membrantypen werden unterschiedliche Modelle für den Stofftransport verwendet. Bei porösen Membranen wird von einem vorzugsweisen konvektiven Transport durch die Poren ausgegangen, während bei dichten Membranen der Stofftransport auf Basis von Diffusion erfolgt, weshalb sie auch

als Lösungs-Diffusions-Membranen bezeichnet werden. Die unterschiedlichen, den Modellen zugrundeliegenden Transportmechanismen werden in den Kapiteln 2.2 und 2.3 explizit beschrieben. Gegenüber den genannten druckgetriebenen Membranverfahren sorgen u. a. bei der Dialyse Konzentrationsgradienten, bei der Elektrodialyse elektrische Felder sowie bei der Pervaporation Partialdruckdifferenzen für die die Permeation antreibenden Kräfte. Aufgrund der vorwiegend diffusiven Transportmechanismen werden Elektrodialyse sowie Pervaporation zu den dichten, und Dialysmembranen wegen des konvektiven Stofftransports zu den porösen Membranen gezählt (Baker, 2012). Für druckgetriebene Membrananlagen in diversen Anwendungsbereichen haben sich verschiedene Membranmaterialien und -module sowie Betriebsweisen als leistungsfähiger gegenüber anderen erwiesen und somit wirtschaftlich durchgesetzt. Die zurzeit gängigsten Membranmaterialien und -module sowie Betriebsführungen werden in den folgenden zwei Abschnitten vorgestellt.

2.1.1 Membranmaterialien und -module

Membranmaterialien als selektive Barriere zwischen zwei Phasen können allgemein in synthetische und biologische Membranen unterschieden werden. Eine biologische Form stellen z. B. Lipiddoppelschichten dar, wohingegen synthetisch bzw. anthropogen erzeugte Membranen des Weiteren in flüssig und fest unterteilt werden können (Munk et al., 2008). Zusätzliche Klassifizierungsmöglichkeiten von Membranen bestehen nach Hoek et al. (2014) zum einen auf Basis der Struktur (homogen vs. heterogen) sowie zum anderen aufgrund des Herstellungsverfahrens (asymmetrisch vs. symmetrisch bzw. anisotrop vs. isotrop). Widersprüchliche Anforderungen eines möglichst hohen Flusses (durch dünnere Membranen) bei vorzugsweise großer mechanischer Stabilität (durch dickere Strukturen) lassen sich technisch am besten durch asymmetrische Membranen erfüllen (Mulder, 1996). Die synthetisch verwendeten festen Membranmaterialien können in zwei Hauptgruppen entweder als organisch oder anorganisch klassifiziert werden. Zu den organischen Membranen zählen vornehmlich Polymermembranen aus den Materialien Polyethersulfon (PES), Celluloseacetat (CA), Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polypropylen (PP). Als anorganische Membranen finden meist keramische Membranen aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), Titandioxid (TiO_2) oder Zirkoniumdioxid (ZrO_2) Verwendung (Baker, 2012). Die wesentlichen Vorteile von keramischen Membranen gegenüber Polymermembranen sind die höhere Temperatur- sowie bessere Lösungsmittelbeständigkeit, sodass Membranreinigungen sowohl im stark alkalischen als auch stark saurem Milieu durchführbar sind (Melin & Rautenbach, 2007). Neben dieser Unempfindlichkeit gegenüber starken Oxidationsmitteln sind die praktisch nicht vorhandene Neigung zum Quellen sowie die geringe Alterung, was lange Standzeiten ermöglicht, weitere positive Eigenschaften keramischer Membranen (Ohlrogge & Ebert, 2012). Diese Eigenschaften machen keramische Membranen besonders interessant für Spezialanwendungsgebiete außerhalb der kommunalen Abwasseraufbereitung. Speziell im Bereich der Pharma-, Lebensmittel- aber auch ölverarbeitenden Industrie werden daher keramische Membranen zur Aufbereitung stark belasteter Lösungen eingesetzt. Allerdings werden keramische Membranen in ihrem Einsatzgebiet limitiert, da die zur Membranmodulkonstruktion erforderlichen Dichtungen aus organischem Material die Grenzen der chemischen Beständigkeit diktieren. Nachteile von keramischen Membranen gegenüber Polymermembranen sind vor allem die hohe Sprödigkeit bzw. geringe Duktilität sowie die deutlich aufwändigere Membranfertigung.

Letzteres führt zu erheblich höheren Investitionskosten im Anlagenbau. Für Spezialanwendungen können auch faserverstärkte Kohlenstoff-, Edelstahl- oder Glasmembranen eingesetzt werden, die sich aufgrund der hohen Produktionskosten allerdings selten rentieren. (Melin & Rautenbach, 2007)

Um Membranen für technische Prozesse zu erschließen, müssen sie in ein praktikables, anwendungsspezifisches Gehäuse eingesetzt werden (Hoek et al., 2014). Eine solche Membrankonfiguration, das sog. Membranmodul, dient dazu, das generierte Permeat zu sammeln und bildet somit die Kernkomponente einer Membrananlage (vgl. Abb. 2.2). Membranmodule können idealisiert in die zwei Hauptbauklassen Flach- und Schlauchmembranen kategorisiert werden. Zu den Flachmembranen zählen u. a. Platten-, Kissen- und Wickelmodul, wohingegen zu den Schlauchmembranen Rohr-, Kapillar- und Hohlfasermodule gerechnet werden. Die Bauweise eines Moduls sollte vor allem eine gleichmäßige Überströmung der Membran ohne Totwasserzonen und eine hohe Packungsdichte gewährleisten. Des Weiteren sollte das Modul eine gute mechanische, chemische und thermische Stabilität aufweisen, damit die eingebaute Membran nicht in ihrem Anwendungsbereich limitiert wird (s. oben). Obwohl in der vorliegenden Arbeit lediglich ein Modul pro Membrananlage verwendet wurde, sei die Möglichkeit verschiedener Modulverschaltungen jedoch kurz erwähnt. Grundschaltungen für mehrere Modulordnungen in einer Anlage, hauptsächlich für Druckgehäusemembranen, können dabei klassisch in Reihen-, Parallel- oder einer Kombinationsschaltung dieser beiden Varianten (z. B. Tannenbaumstruktur) ausgeführt werden. (Melin & Rautenbach, 2007)

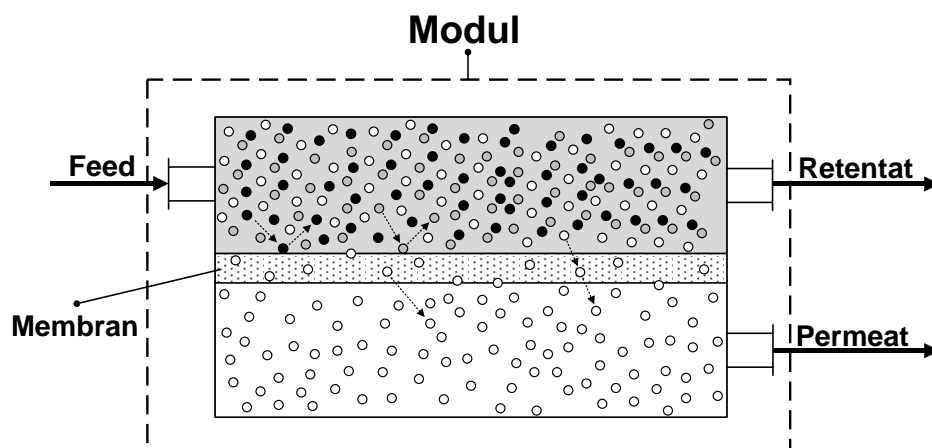


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Trennverhaltens eines sog. Drei-End-Moduls bei der Querstrommembranfiltration, modifiziert nach Melin und Rautenbach (2007)

In Abb. 2.2 ist ein vereinfachtes Schema zur Ausführung eines Cross-Flow Moduls dargestellt. Das zu trennende Fluid, der sog. Feed, wird über einen Eingang in das Membranmodul eingeleitet. Die oben beschriebenen selektiven Eigenschaften der Membran sorgen dann für eine Stofftrennung, sodass zwei separate Stoffströme aus dem Modul geleitet werden. Das von der Membran zurückgehaltene Retentat, auch Konzentrat genannt, wird in Abhängigkeit der verfahrenstechnischen Auslegung entweder verworfen oder wieder mit dem Feedstrom verschnitten. Der durch die Membran geflossene und somit aufbereitete Stoffstrom wird als Permeat bezeichnet und stellt bei den meisten MF- und UF-Anwendungen die Zielgröße dar. Aufgrund der Konzeption von einem Eingangs- und zwei Ausgangsströmen wird ein solches Modul auch als Drei-End-Modul bezeichnet (Melin & Rautenbach, 2007). Wird der Retentatabfluss durch ein Ventil

versperrt, kann ein solches Modul auch im Dead-End Betrieb als sog. Zwei-End-Modul fungieren (vgl. Kap. 2.1.2).

In technischen Druckgehäusemodulen sind theoretisch fünf idealisierte Arten der Strömungsführung möglich. Mit Gegen-, Gleich- und Kreuzstrom sind drei davon mit den klassischen aus Wärmetauschern bekannten Strömungsführungen identisch. Hinzu kommen der freie Abfluss und die vollständige Durchmischung (Melin & Rautenbach, 2007). Unter freiem Permeatabfluss werden Prozessführungen zusammengefasst, bei denen das Permeat orthogonal zur Membran abgezogen wird, sodass im Gegensatz zu den anderen vier Varianten parallel zur Membran weder Vermischungseffekte noch Druckgradienten auftreten. Diese Stromführung kommt sehr häufig zum Einsatz, wird in der Literatur aber häufig als Kreuzstromführung bezeichnet (Mulder, 1996). Es sei darauf hingewiesen, dass in der Praxis oft Mischformen der genannten Strömungsformen auftreten, da die verfahrenstechnischen Geometrien der realen Module von den Idealvorstellungen der vereinfachten Modelle abweichen.

Bei der Mikro- und Ultrafiltration in der kommunalen Abwasserbehandlung werden immer häufiger getauchte Membransysteme eingesetzt. Dabei werden die Membranen unter Verzicht auf ein Gehäuse direkt in den Rohwasserbehälter, also in den Feedstrom, eingetaucht (Melin & Rautenbach, 2007). Diese Betriebsweise ermöglicht die Filtration der Feedlösung mit geringer transmembraner Druckdifferenz ($TMP \leq 0,5$ bar), wobei letztere über einen permeatseitigen Unterdruck generiert wird. Eine innovative sowie wirtschaftlich sinnvolle Alternative zu herkömmlichen Membranmaterialien bietet im kommunalen Abwasserbereich die Verwendung von dynamischen Membranen (DM), deren Filterleistung in einer gezielten Deckschichtbildung auf einem geeigneten Trägermaterial beruht (Ersahin et al., 2017). Verwendete Trägermaterialien mit einer Porengröße von 10 - 200 μm , die als physikalische Trennschicht und dadurch als Aufwuchskörper für die Fouling- bzw. Deckschicht fungieren, können dabei kostengünstige Gewebe aus Seide, Nylon, Leinen oder Dacron[®] sein (Hu et al., 2018). Vor der Inbetriebnahme muss die Membran im zu filtrierenden Feed akklimatisiert werden, bis sich eine für die Filtration ausreichende Foulingschicht gebildet hat, was mehrere Wochen dauern kann. Im Anschluss daran sind die erzielte Permeatqualität und der Membranfluss (Flux) laut Alibardi et al. (2016) aber vielversprechend. Leider erfüllen dynamische Membranen sowie Polymermembranen (letztere v. a. durch die verwendeten Kleber und Dichtungen) noch nicht die Anforderungen zum Einsatz im thermophilen Bereich, sodass für die Langzeitversuche in der vorliegenden Arbeit ausschließlich keramische Membranen zum Einsatz kamen.

2.1.2 Prozessführung

Wie bereits angedeutet, wird in diesem Kapitel vor allem auf die Prozessführung von druckgetriebenen, porösen Membranen (MF + UF) eingegangen. Wenn nicht explizit hervorgehoben, beziehen sich die folgenden Ausführungen vornehmlich auf die Mikro- und Ultrafiltration.

Zentrales Problem der Membranfiltration ist die Gewährleistung eines hohen Permeatflusses bei gleichzeitiger Minimierung der durch die zurückgehaltenen Stoffe entstehenden Deckschichtbildung. Diese Filterkuchenbildung verursacht einen zusätzlichen Strömungswiderstand, woraus eine Reduktion des generierten

Permeatflusses resultiert, solange der *TMP* konstant gehalten wird. Die Anforderung an eine ideale Prozessführung ist also die maximale Reduktion des negativen Effekts der Permeatflussabnahme bei möglichst geringem Energieeinsatz. Die MF und UF wird nach Melin und Rautenbach (2007) grundsätzlich in drei Kategorien der Prozessführung unterteilt. Neben einer statischen (Dead-End) und dynamischen (Cross-Flow) Betriebsweise können diese Filtrationstypen auch als getauchte Membranen (Semi-Dead-End) ausgeführt werden.

Bei der **Dead-End** Prozessführung, die dem Filtrationsprinzip eines Kaffeefilters ähnelt, wird die Membran orthogonal durchströmt, sodass sich alle zurückgehaltenen Partikel auf der Membran ablagern (vgl. Abb. 2.3). Durch diese Deckschichtbildung entsteht ein zeitlich zunehmender Strömungswiderstand, der wiederum zu einer Abnahme des Permeatflusses durch die Membran führt. Zur Regeneration des Permeatflusses muss die gebildete Deckschicht entfernt werden, d. h. das entsprechende Modul muss rückgespült werden. Dadurch, dass bei dieser Prozessführung nach einem Filtrationsintervall immer eine Rückspülung (z. B. mit Permeat) erfolgen muss, wird hierbei auch von einem diskontinuierlichen Prozess gesprochen. Die Permeatflussabnahme während eines Filtrationsintervalls wird häufig durch eine Regelung des Feeddruckes (0,5 - 2,5 bar) kompensiert (Melin & Rautenbach, 2007). Größter Vorteil des Dead-End Betriebes im Vergleich zum Cross-Flow Verfahren ist der geringere notwendige spezifische Energieeintrag, da neben der Rückspülpumpenenergie nur zusätzliche Energie für die Druckerhöhung im Feed benötigt wird. Limitiert wird das Dead-End Verfahren durch zu hohe Feststoffgehalte im zu filtrierenden Feed, was zu einem Anstieg der Rückspülintervalle führen würde, sodass diese Prozessführung meist nur in der Trinkwasseraufbereitung Anwendung findet (Frimmel et al., 2012).

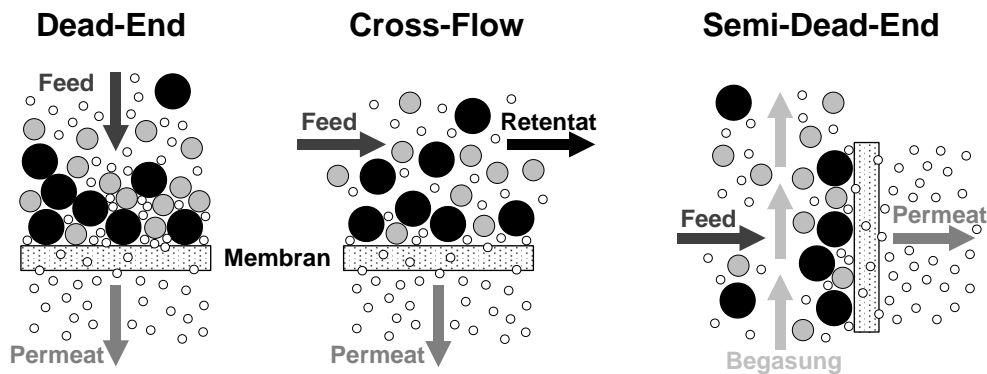


Abb. 2.3: Schematische Gegenüberstellung von Dead-End, Cross-Flow sowie Semi-Dead-End Betrieb, modifiziert nach Melin und Rautenbach (2007), Li (2007), Saravia (2009) und Chaikasem (2015)

Bei der dynamischen **Cross-Flow**- oder auch Querstromfiltration wird im Gegensatz zum statischen Dead-End Betrieb eine Überströmung parallel zur Membranoberfläche auf der Feedseite realisiert (Melin & Rautenbach, 2007). Allerdings kann auch durch diese Verfahrensweise nicht verhindert werden, dass sich Partikel als Deckschicht auf der Membran ablagern. Der Querstrom dient daher der Deckschichtkontrolle, da durch die Überströmung Scherkräfte auf die Membranoberfläche wirken, welche die abgelagerten Partikel aus der Foulingschicht lösen und zurück in den Feedstrom transportieren. Ist in einem Stoffsystem ein solcher Abtrag der Deckschicht durch höhere Strömungsgeschwindigkeiten möglich, wird von einer reversiblen Deckschichtbildung gesprochen (Meng et al., 2017). Nach einer Einlaufphase verhalten sich solche Systeme stationär, was bedeutet, dass Ablagerung und Mitreißen der Partikel im Gleichgewicht stehen,

wodurch sich eine konstante Deckschichtdicke und damit ein kontinuierlicher Permeatfluss einstellen (Melin & Rautenbach, 2007). Sinkt hingegen der Permeatfluss bei einer zu filtrierenden Lösung stetig ab, sodass eine periodische Abtragung der Deckschicht durch z. B. Permeatrückspülungen notwendig ist, wird von einer irreversiblen Fouling- bzw. Deckschicht (vgl. Kap. 2.1.3) gesprochen. Im Vergleich zur Dead-End Fahrweise ($0,1 - 0,5 \text{ kWh/m}^3_{\text{Permeat}}$) ist der Cross-Flow Betrieb ($0,5 - 6,5 \text{ kWh/m}^3_{\text{Permeat}}$) deutlich energieintensiver, was auf dem feedseitigen Druckverlust als Resultat der hohen Überströmungsgeschwindigkeit beruht (Melin & Rautenbach, 2007).

Getauchte Membransysteme, auch **Semi-Dead-End** genannt, werden direkt in die Becken mit dem zu filtrierenden Feedstrom eingetaucht, wodurch ein Modulgehäuse überflüssig wird. Die treibende Kraft getauchter Systeme wird durch das Anlegen eines permeatseitigen Unterdrucks generiert. Hauptsächlich kommen getauchte Platten- und Kapillarmodule zum Einsatz, wobei prinzipiell fast alle Modulsysteme im getauchten Semi-Dead-End Betrieb eingesetzt werden können (Melin & Rautenbach, 2007). Die Deckschichtkontrolle bei getauchten Membranen erfolgt bei aeroben Systemen durch das Einblasen von Luft, bei anaeroben Systemen wird entsprechend Biogas oder Stickstoff (N_2) verwendet. Die so generierten Blasen bewirken, ähnlich der Tangentialüberströmung (Cross-Flow), Scherkräfte quer zur Membranoberfläche und sorgen so für eine partielle Ablösung der entstandenen Foulingschicht. Allerdings reicht diese Maßnahme nicht zur alleinigen Kontrolle der anwachsenden Deckschicht, sodass die Membranen in kurzen Intervallen rückgespült werden müssen (Hoek et al., 2014). Bei Plattenmodulen kann es in Abhängigkeit des zu filtrierenden Mediums ausreichen, wenn der permeatseitige Unterdruck abgestellt wird (Melin & Rautenbach, 2007). Dieses Vorgehen wird als Relaxation bezeichnet. Getauchte Membranen können betrieben werden, indem entweder eine konstante Triebkraft angelegt wird oder die Triebkraft während eines Filtrationsintervalls an den mit der Zeit steigenden Membranwiderstand angepasst wird (Uragami, 2017). Letzteres ist in der Praxis häufiger der Fall, sodass ein konstanter Permeatfluss auf Kosten einer stetig zunehmenden transmembranen Druckdifferenz realisiert wird (Goedecke, 2011). Mit getauchten Membranen können im Gegensatz zum Dead-End Betrieb auch Feedströme mit hohen Partikelfrachten bzw. Feststoffgehalten behandelt werden. Allerdings sind die Filtrationsintervalle entsprechend kürzer und somit ist auch der Anteil der Modulspülungen am Gesamtbetrieb höher (Ismail & Matsuura, 2016). Der Energiebedarf liegt zwar mit $0,3 - 0,7 \text{ kWh/m}^3_{\text{Permeat}}$ etwas über dem der Dead-End Filtration, aber trotzdem noch deutlich unter dem der Cross-Flow Anwendung (Melin & Rautenbach, 2007). Neben der beschriebenen Betriebsweise des direkten Eintauchens in den Feedbehälter können getauchte Semi-Dead-End Membranen allerdings auch in einem externen Behälter mit der Feedlösung in Kontakt gebracht werden (Figoli & Criscuoli, 2017). Diese externe **Nebenstrom**prozessführung (engl. sidestream) erleichtert die Wartung der Membranen und erhöht die Flexibilität der Anlage (Basile et al., 2015). Zudem können durch eine angepasste Feedstromführung die wirkenden Scherkräfte auf die Membranoberfläche im externen Behälter intensiviert werden, da sich die Fluidströmungsgeschwindigkeit zu der Begasungsrate addiert, sodass eine bessere Deckschichtkontrolle möglich ist (Martinez-Sosa et al., 2012). Durch die Verwendung einer zusätzlichen Pumpe ist diese modifizierte Prozessführung im Vergleich zum üblichen getauchten Membranbetrieb energieintensiver (Hankins & Singh, 2016).

2.1.3 Foulingmechanismen

In diesem Kapitel werden die Foulingmechanismen und -phänomene für poröse Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen beschrieben. Membranfouling bezieht sich generell auf die Materialablagerungen auf der Membranoberfläche und in den Poren (Boerlage, 2001). Dabei wird Fouling im Allgemeinen durch den Anstieg der transmembranen Druckdifferenz bei konstant gehaltenem Permeatfluss detektiert (Liao et al., 2004). Die vier Hauptfoulingphänomene bei porösen Membranen sind in Abb. 2.4 skizziert.

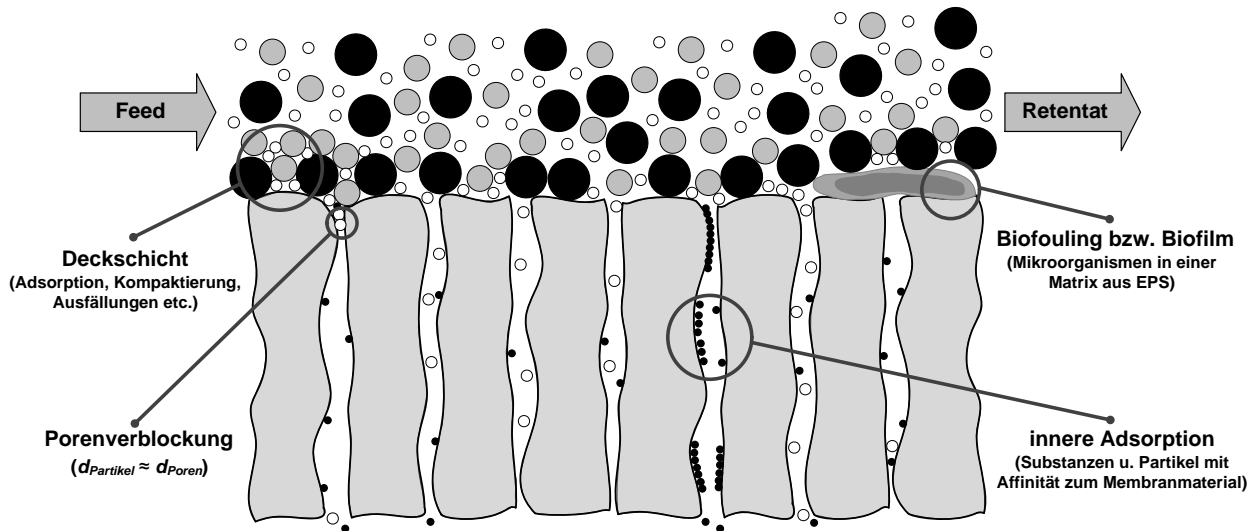


Abb. 2.4: Potentiell vorkommende Foulingmechanismen und -phänomene bei der Filtration mit porösen Membranen, idealisiert als Cross-Flow Prozessführung nach Melin und Rautenbach (2007) und Cui und Muralidhara (2010)

Eine einheitliche Definition für den Begriff Fouling gibt es jedoch nicht, da unter diesem Begriff viele unterschiedliche leistungsmindernde Effekte zusammengefasst werden. Zum Oberbegriff Fouling werden laut Melin und Rautenbach (2007) allerdings nicht die Konzentrationspolarisation sowie die Ausbildung einer reversiblen Deckschicht gezählt. Letzteres Phänomen kann nicht nur bei der Cross-Flow Filtrationen sondern auch bei (Semi-) Dead-End Systemen auftreten, wenn diese durch mechanische Permeatrückspülungen kontrolliert und die Membran auf einem konstanten Leistungsniveau gehalten werden kann. Eine reversible Deckschicht stellt eine lockere Partikelansammlung an der Membranoberfläche dar, die durch eine auf den Feedstrom optimierte Prozessführung weitestgehend verhindert werden kann. Das gilt auch für die Konzentrationspolarisation, die auftritt, wenn durch die Membran ein gelöster Stoff zurückgehalten wird, sodass dessen Konzentration an der Membranoberfläche ansteigt und er dadurch ausfallen kann (Toledo, 2007). Membranfouling resultiert somit in einem Permeabilitätsverlust aufgrund von Ablagerungen partikulärer oder gelöster Substanzen auf der Membranoberfläche, in den Poren (Porenverblockung), durch innere Adsorption in der Membranstruktur selbst oder durch Biofouling (Uragami, 2017). Letzteres ist umso ausgeprägter, je mehr Nährstoffe die Feedlösung den an der Membranoberfläche anhaftenden Mikroorganismen liefert, was z. B. auf Membranfiltrationen in der Abwasserbehandlung zutrifft. Die Mikroorganismen scheiden wiederum extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) aus, die einen Biofilm auf der Membranoberfläche bilden und infolgedessen das Foulingphänomen weiter verstärken. Von Scaling wird gesprochen, wenn die Foulingbildung durch anorganische Substanzen hervorgerufen wird (Stahra, 2013).

Es handelt sich beim Scaling meistens um Metallsalze, die aufgrund von Konzentrationspolarisation ausgefallen sind (Zhang et al., 2012). Organisches Fouling wird durch die Ablagerung organischer Inhaltsstoffe im Feedmedium verursacht, welche wiederum von den Mikroorganismen verstoffwechselt werden und somit das Biofouling intensivieren. Daher stehen diese beiden Formen des Foulings im engen Zusammenhang, müssen aber dennoch verfahrenstechnisch getrennt betrachtet und kontrolliert werden (Boerlage, 2001).

Welche Foulingart vorliegt, hängt von verschiedenen Faktoren, wie z. B. den in der Feedlösung vorhandenen Partikeldurchmessern im Verhältnis zum mittleren Membranporendurchmesser, ab. So wird ein Partikel, der größer als der Porenmund ist, diesen von außen verblockt, wohingegen sich ein Partikel mit der ungefähren Größe des Porendurchmessers eher im Inneren derselben festsetzt. Die Verblockung des Porenmunds, auch als sterische Porenverblockung deklariert, beschränkt sich für gewöhnlich auf die Mikrofiltration und führt zu einem starken Permeabilitätsabfall direkt nach Filtrationsbeginn bei einer neuen, unverblochten Membran (Zeman & Zydney, 1996). Allerdings können auch im Verhältnis zum Porendurchmesser viel kleinere Partikel die Membran blockieren, wenn sie eine Affinität zum Membranmaterial aufweisen und an der Innenseite der Pore adsorbieren (Melin & Rautenbach, 2007). Durch diese sog. innere Adsorption kommt es zu einer Verengung des effektiven Porendurchmessers und damit zu einem höheren Filtrationswiderstand der Membran (Jonsson et al., 1996). Zusätzlich können nicht membrangängige Partikel und Makromoleküle oder organische Stoffe, z. B. EPS, an der Membranoberfläche adsorbieren. Diese Adsorptionsschicht kann als Filterkuchen oder Gel- bzw. Cake-Layer bezeichnet werden und bildet eine sekundäre Oberfläche mit gegenüber der ursprünglichen Membran veränderten Eigenschaften, sodass das Foulingverhalten der Feedinhaltsstoffe nicht mehr von den ursprünglichen Membraneigenschaften, sondern von Wechselwirkungen mit den adsorbierten Makromolekülen bestimmt wird (Schäfer, 2001). Darüber hinaus kann die Deckschicht durch Komprimierungseffekte oder der Einlagerung kleinerer Partikel kompaktiert und damit zunehmend undurchlässiger werden. Beim Einsatz von Membranen in der Biogasproduktion ist neben organischem Fouling vor allem mit einem hohen Anteil von Biofouling durch die hohe Nährstofffracht des Hydrolysereaktoreffluents zu rechnen. Strategien wie die Zugabe von Biozid in den Feedstrom oder die bakterizide Beschichtung der Membranoberfläche (Berndt et al., 2010) lassen sich im Biogassektor durch verfahrenstechnische Interessenskonflikte nicht realisieren.

2.2 Mikrofiltrations- und Ultrafiltrationsmembranen

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf druckgetriebenen Membranen im Bereich der Mikro- und Ultrafiltration, weshalb in diesem Unterkapitel explizit auf die theoretischen Grundlagen dieser beiden Membrantypen eingegangen wird. Wie Abb. 2.5 graphisch veranschaulicht, gibt es im Grenzbereich zwischen den einzelnen druckgetriebenen Filtrationsmethoden nur eine unscharfe Trenngrenzdefinition, sodass sich die Einsatzbereiche teilweise überschneiden. Dies gilt vor allem für die Nanofiltrationsmembranen, die im Grenzbereich zur UF gerade noch mikroskopisch erkennbare Poren aufweisen und somit theo-

retisch als poröse oder dichte Membranen klassifiziert werden können. Da dies allerdings nur einen Grenzfalle der NF darstellt, wird in diesem Kapitel lediglich auf die theoretischen Grundlagen poröser MF- und UF-Membranen eingegangen.

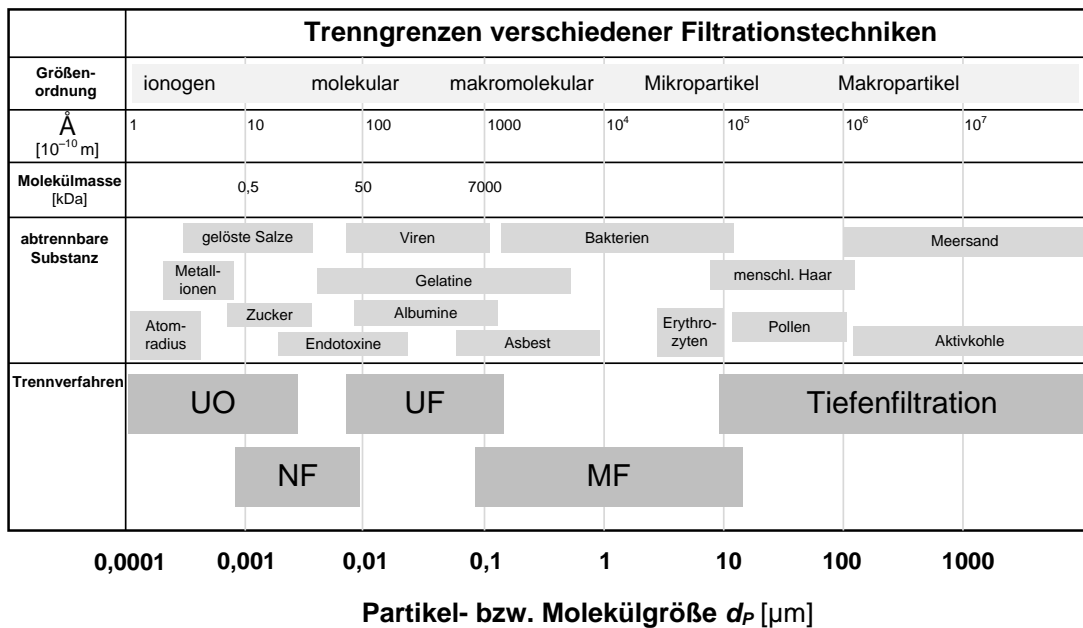


Abb. 2.5: Idealisierte Gegenüberstellung der Trenngrenzen verschiedener Filtrationstechniken zur Fest-Flüssig-Trennung in Anlehnung an Bowen und Jenner (1995), Melin und Rautenbach (2007), Baker (2012) sowie Stiefel (2014)

Anwendungen der MF dienen vor allem zur Fest-Flüssig-Trennung der zu behandelnden Medien. Je nach Porengrößenverteilung der verwendeten Membran kann diese neben Partikeln auch Bakterien zurückhalten. Durch geringere nominelle Porendurchmesser von Ultrafiltrationsmembranen können diese sogar Viren eliminieren (vgl. Abb. 2.5). So gilt Permeat per Definition als steril (Sterilfiltration), wenn es einen 0,2 µm Filter passiert (Sparks & Chase, 2016). Des Weiteren wird in der Analytik aufgrund von Filtern mit einer Porengröße von 0,45 µm zwischen partikulären und gelösten Stoffen unterschieden, wobei die Inhaltsstoffe des generierten Permeats bzw. Filtrats als gelöste Substanzen definiert sind. Ob ein Partikel von einer verwendeten Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran zurückgehalten wird, hängt folglich von der Partikelgröße und -struktur relativ zur Größe und Struktur der Membranporen ab (Melin & Rautenbach, 2007). Dabei definiert die Porengrößenverteilung, anhand derer die nominelle Porengröße einer Membran bestimmt wird, die Lage des membrantypischen Trennschnitts (Baker, 2012). Dies ist notwendig, da in Abhängigkeit der Produktionsart und des Membranmaterials die Porengrößenverteilung sowie die Porenbeschaffenheit stark variieren kann. Zur Bestimmung des nominellen Porendurchmessers von Mikrofiltrationsmembranen werden charakteristische Partikel verwendet. Die charakteristischen Partikel, die von der Membran zu 95 % bzw. 98 % zurückgehalten werden, ergeben dann den nominellen Porendurchmesser der spezifischen MF-Membran (Mulder, 1996). Viele MF-Membranen werden symmetrisch ausgeführt, da aufgrund des geringen spezifischen Strömungswiderstands der verhältnismäßig groben Porenstruktur keine sehr dünnen Membrandicken zur Reduzierung der Druckverluste notwendig sind (Melin & Rautenbach, 2007).

Die Porengrößenverteilungen von UF-Membranen sind nur unter großem Aufwand zu bestimmen, sodass die charakteristische Trenngrenze zumeist über das Molekulargewicht der zurückgehaltenen Komponente

bestimmt wird. Die charakteristische Trenngrenze wird als der Punkt einer experimentell ermittelten Fraktionsabschneidekurve definiert, an dem 90 % oder 95 % der Moleküle einer bestimmten molaren Masse zurückgehalten (MWCO = molecular weight cut-off) werden. Während dieser experimentellen Ermittlung darf keine Deckschichtbildung stattfinden, da diese die Trenncharakteristik der Membran alternieren würde. Molekulare Trenngrenzen von UF-Membranen liegen typischerweise zwischen etwa 1000 Da bis 150.000 Da (Saravia, 2009). Durch die feinere Struktur von UF-Membranen benötigt die Filtration im Verhältnis zu MF-Anwendungen höhere Druckdifferenzen, sodass die meisten Membranen in diesem Bereich asymmetrisch, mit einer grobporösen Stütz- und einer feinporösen Trennschicht, aufgebaut sind (Hoek et al., 2014). Da sich die Permeabilität von Membranen reziprok proportional zur Membrandicke verhält, kann die Gesamtdicke und somit auch der Energieverbrauch von UF-Membrananwendungen durch einen asymmetrischen Aufbau reduziert respektive optimiert werden (Ohlrogge & Ebert, 2012). Die Oberflächenporosität der trennaktiven Schicht von UF-Membranen liegt dabei unterhalb von 10 % (Melin & Rautenbach, 2007).

2.2.1 Idealisierter Stofftransport bei MF- und UF-Membranen

Wie bereits erwähnt, haben sich Porenmembranen vor allem in der Mikro- und Ultrafiltration zur Aufbereitung wässriger Lösungen bewährt, weshalb in diesem Kapitel lediglich auf das idealisierte Porenmodell für Filtrationsanwendungen eingegangen wird. Dazu wird die Membranstruktur auf ein System paralleler Kapillaren reduziert und der Permeatfluss als Strömung durch ein Haufwerk beschrieben. Dieses idealisierte Modell für Filtrationsanwendungen berücksichtigt allerdings weder Deckschichtbildung noch innere Porenverblockung. Es sei darauf hingewiesen, dass bei der UF neben dem rein konvektiven Stofftransport des idealisierten Porenmodells auch Diffusionseffekte auftreten können (vgl. Abb. 2.8). Da die vorgestellte Arbeit aber ausschließlich auf porösen Membranen beruht, wird in diesem Kapitel lediglich der Stofftransport des idealisierten Porenmodells thematisiert. Auf den Stofftransport von Lösung-Diffusions-Membranen, z. B. bei Umkehrosmose und dichten Nanofiltrationsmembranen, wird kurz in Kap. 2.3 eingegangen.

Das idealisierte Porenmodell beruht auf der Annahme einer Hagen-Poiseuille Strömung, welche den Volumenstrom \dot{V} einer laminaren stationären Strömung eines homogenen Fluids mit linear viskosem Fließverhalten (newtonsche Flüssigkeit) durch ein Rohr bzw. eine Kapillare mit dem Radius r [m] und der Länge L [m] beschreibt,

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta p}{L} = - \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \quad (2.1)$$

wobei η [Pa·s] die dynamische Viskosität, Δp die Druckdifferenz [Pa] und z die Flussrichtung darstellen. Ob ein laminarer oder turbulenter Strömungszustand vorliegt, kann mithilfe der dimensionslosen Reynolds-Zahl Re

$$Re = \frac{\rho \cdot v_m \cdot d}{\eta} = \frac{v \cdot d}{\nu} \quad [-] \quad (2.2)$$

bestimmt werden. Bei Rohrströmungen werden zur Berechnung von Re als charakteristische Größen üblicherweise der Innendurchmesser d [m], die über den Querschnitt gemittelte Strömungsgeschwindigkeit v_m und die kinematische Viskosität ν [m²/s] des Fluids verwendet. Die kinematische Viskosität ν

$$v = \frac{\eta}{\rho} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (2.3)$$

steht dabei über die Dichte ρ [kg/m³] des Fluids im direkten Zusammenhang mit der dynamischen Viskosität η . Turbulente Strömungen in einem Rohr gelten per Definition als erreicht, wenn eine kritische Grenze von $Re_{krit} \geq 2300$ überschritten wird. Die Beschreibung vom Fluss (engl. flux) durch die poröse Membran erfolgt dabei, analog zur Strömung eines Fluids durch ein Haufwerk bzw. eine feinkörnige Schüttung von Festkörpern, mithilfe der Kozeny-Carman-Gleichung,

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon^3 \cdot \Delta p \cdot A \cdot d_p^2}{(1 - \varepsilon) \cdot \eta \cdot H \cdot K} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \quad (2.4)$$

mit dem durchströmten Querschnitt A [m²], der Schütthöhe H [m], der Porosität ε ,

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{ges}}} \quad [-] \quad (2.5)$$

der Carman-Kozeny-Konstanten K

$$K = \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon) \cdot \eta \cdot S_V^2 \cdot 2 \cdot \tau \cdot \delta} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \quad (2.6)$$

sowie dem Partikeldurchmesser d_p . Die Ermittlung der sog. Membrankonstanten K erfolgt durch einen Permeationsversuch mit reinem Wasser und ist daher eine Funktion der Membran- sowie Fluideigenschaften (Ozgumus et al., 2014). Neben der Porosität ε wird die idealisierte Membranstruktur von MF und UF durch die volumenbezogene spezifische Oberfläche S_V

$$S_V = \frac{A_{\text{Poren}}}{V_{\text{ges}} \cdot (1 - \varepsilon)} \left[\frac{1}{\text{m}} \right] \quad (2.7)$$

sowie die Tortuosität τ ,

$$\tau = \left(\frac{L_{\text{eff}}}{\delta_M} \right)^2 \quad [-] \quad (2.8)$$

die den Grad der Gewundenheit der Transportwege der Poren beschreibt, charakterisiert. Dabei beschreibt L_{eff} die tatsächliche Länge der Poren bzw. Kapillaren, während δ_M die Dicke der gesamten Membranstruktur abbildet. (Melin & Rautenbach, 2007) Die Tortuosität bzw. der Umwegfaktor τ muss experimentell ermittelt werden und nimmt nach Baker (2012) in der Membrantechnik häufig Werte von 1,5 - 2,5 an. Des Weiteren kann das Gesetz von Hagen-Poiseuille durch Einsetzen des hydraulischen Durchmessers d_h

$$d_h = \frac{4 \cdot \varepsilon}{(1 - \varepsilon)} \cdot \frac{1}{S_V} \quad [\text{m}] \quad (2.9)$$

wie folgt für die mittlere Kapillargeschwindigkeit v_{Kap}

$$v_{\text{Kap}} = \frac{d_h^2}{32 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta p}{L} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \quad (2.10)$$

definiert werden. Daraus ergibt sich ein Zusammenhang zwischen v_{Kap} und dem flächenspezifischen Massenfluss \dot{m}'' [kg/(m²·s)] bzw. dem Permeatfluss J [m³/(m²·s)]

$$v_{\text{Kap}} = \frac{v_p}{\varepsilon} = \frac{\dot{m}_p''}{\rho_p \cdot \varepsilon} = \frac{J}{\varepsilon} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \quad (2.11)$$

hergestellt werden. Die Kombination der Gleichungen 2.7 bis 2.10 ergibt einen für schleichende Strömungen charakteristischen Zusammenhang von Permeatfluss und Triebkraft. Dieser Zusammenhang wird im Allgemeinen durch die Darcy-Gleichung

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\kappa \cdot A}{\eta} \cdot \frac{\Delta p}{L} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \Rightarrow v_p = \frac{\kappa}{\eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta z} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (2.12)$$

mit v_p als flächen- bzw. porenbezogenem Durchfluss ausgedrückt, wobei κ

$$\kappa = v_p \cdot \eta \cdot \frac{\Delta z}{\Delta p} \quad [\text{m}^2] \quad (2.13)$$

die Permeabilität eines allgemeinen Mediums mit der Dicke Δz beschreibt. Der Permeatfluss J kann durch Einsetzen des Gesamtmembranwiderstands R_{Ges} [1/m] in Gl. 2.12 in der in der Membrantechnik gebräuchlicheren Form

$$J = \frac{\Delta p}{\eta \cdot R_{\text{Ges}}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (2.14)$$

beschrieben werden. Der Permeat- bzw. Membranfluss (Flux) J wird nach allgemeiner Konvention in den Einheiten L/(m²·h) spezifiziert. Weiterhin wird in technischen Prozessen die transmembrane Druckdifferenz Δp bzw. der *TMP* zumeist nicht in Pascal [Pa] sondern in Bar [bar] angegeben.

2.2.2 Spezifische Membranwiderstände

Wie bereits in Kap. 2.2.1 beschrieben, kann der konvektive Fluss durch eine Membran mithilfe der Darcy-Gleichung beschrieben werden. Unter Berücksichtigung des osmotischen Drucks $\Delta \Pi$ [Pa] kann Gl. 2.14 in die allgemeine Form

$$J = \frac{\Delta p - \Delta \Pi}{\eta \cdot R_{\text{Ges}}} \left[\frac{\text{L}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (2.15)$$

gebracht werden. Dabei reduziert die osmotische Druckdifferenz $\Delta \Pi$ die Wirkung der transmembranen Druckdifferenz Δp . Der osmotische Druck Π kann nach dem Gesetz von van 't Hoff wie folgt

$$\Pi = \frac{n}{V} \cdot i \cdot \bar{R} \cdot T = c \cdot i \cdot \bar{R} \cdot T \quad [\text{Pa}] \quad (2.16)$$

beschrieben werden, wobei n [mol] die Stoffmenge, V [m³] das Volumen der Lösung, i den dimensionslosen van-'t-Hoff-Faktor, \bar{R} [(kg·m²)/(s²·K·mol)] die universelle Gaskonstante, T [K] die Temperatur und c [mol/m³] die Stoffmengenkonzentration (Molarität) angeben. Allerdings ist die osmotische Druckdifferenz $\Delta \Pi$ für MF- und UF-Anwendungen im Allgemeinen unbedeutend, sodass sie für diese Filtrationstypen vernachlässigbar ist (Saravia, 2009). Der spezifische Strömungswiderstand von porösen Mikrofiltrationsmembranen ist in der Regel relativ gering und ist in den meisten Anwendungsfällen gegenüber dem Widerstand der sich ausbildenden Deckschicht irrelevant. Das gilt allerdings aufgrund der bereits angesprochenen Überlappungen von verschiedenen Filtrationsverfahren nicht uneingeschränkt für die UF. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich MF-Membranen zum Einsatz kamen, wird in diesem Kapitel der Membranwiderstand als Funktion der sich ausbildenden Deckschicht betrachtet. Ein Modell zur Differenzierung

der verschiedenen Deck- bzw. Foulingschichten bei porösen Membranen stellt dabei das *Widerstände-in-Reihe* Konzept dar (Bacchin et al., 2006). Bei diesem Modell werden hydraulische Widerstände der neuen, der gefaulten sowie der mechanisch, physikalisch und chemisch gereinigten Membran miteinander verglichen und ergeben in der Summe den Gesamtmembranwiderstand R_{Ges} . Zur Ermittlung der einzelnen Membranwiderstände R_i wird der entsprechende Membranfluss J_i nach jedem Reinigungsschritt durch die Filtration von demineralisiertem Wasser, die sog. Reinwasserkennlinie (PWL = pure water line), aufgezeichnet. Durch die Messung der jeweiligen Reinwasserkennlinien gilt somit analog zu Gl. 2.15, unter Vernachlässigung von Δl , für die spezifischen Membranwiderstände R_i :

$$R_{Ges} = \frac{\Delta p}{\eta \cdot J_{Ges}} \Rightarrow R_i = \frac{\Delta p}{\eta \cdot J_i} \left[\frac{1}{\text{m}} \right] \quad (2.17).$$

Die einzelnen Membranwiderstände können bei MF und UF nach den verschiedenen Foulingphänomenen (vgl. Kap. 2.1.3) u. a. nach Lee et al. (2001), Bacchin et al. (2006), Wu et al. (2008) und Martinez (2011) in die Kategorien Filterkuchenbildung (R_{fk}), organisches und biologisches (R_{org}), anorganisches (R_{an}) sowie irreversibles (R_{irr}) Fouling zu dem erweiterten *Widerstände-in-Reihe* Modell zusammengefasst werden, sodass

$$R_{Ges} = \frac{\Delta p}{\eta \cdot (J_m + J_{fk} + J_{org} + J_{an} + J_{irr})} \Rightarrow R_{Ges} = (R_m + R_{fk} + R_{org} + R_{an} + R_{irr}) \left[\frac{1}{\text{m}} \right] \quad (2.18)$$

gilt. Der Index m steht dabei für den intrinsischen Membranwiderstand, also den Widerstand der neuen bzw. unbeladenen Membran. Der intrinsische Widerstand R_m wird vor jedem Start eines Experiments mit einer neuen Membran mithilfe der Reinwasserkennlinie erfasst. Nach Beendigung eines Experiments wird zunächst der Gesamtwiderstand R_{Ges} definiert bzw. ermittelt. Danach werden schrittweise mechanische und chemische Reinigungsschritte vollzogen, zwischen denen sukzessive die spezifischen Reinwasserkennlinien gemessen werden, sodass anhand von Gl. 2.18 die Widerstände R_{fk} , R_{org} , R_{an} und R_{irr} berechnet werden können (vgl. Kap. 3.4.4). Die für die Bestimmung der einzelnen Membranwiderstände benötigten Reinigungsschritte werden im folgenden Kapitel genauer thematisiert.

2.2.3 Membranreinigung

Die Herstellung von Membranen ist in der Regel sehr kostspielig, weshalb sie so produziert werden, dass ein wiederholter Einsatz möglich ist. Da sich in Abhängigkeit von dem zu filtrierenden Medium früher oder später eine Deckschicht ausbildet, muss diese periodisch entfernt werden (Frimmel et al., 2012). Dafür muss sichergestellt sein, dass die Membran gut zu reinigen ist und z. B. durch eine chemische Reinigung keine ihrer Filtrationseigenschaften (Permeabilität, Trenngrenze etc.) verändert werden. Generell wird zwischen physikalischer und chemischer Reinigung unterschieden. Die physikalische Reinigung wird in der Praxis durch eine Permeatrückspülung realisiert, allerdings kann in Sonderfällen auch auf Rückspülungen mit demineralisiertem Wasser in Kombination mit einer Luftspülung zurückgegriffen werden. Durch die Invertierung des Permeatstroms wird die Deckschichtstruktur an der Membranoberfläche aufgelockert und die gelösten Partikel werden mit dem einsetzenden Feedstrom vom nachfolgenden Filtrationszyklus aus dem Modul transportiert. Ist der gewünschte Effekt einer regenerierten bzw. möglichst hohen Permeabilität

im Anschluss an eine mechanische Reinigung nicht erkennbar, müssen chemische Reinigungsmittel eingesetzt werden. Dazu zählen zur Beseitigung von organischem bzw. biologischem Fouling starke Basen respektive starke Säuren bei anorganischem Fouling. Verwendung finden dabei neben Natronlauge (NaOH) und Salzsäure (HCl) auch industriell produzierte Reinigungsmittel. Die Verwendung von chemischen Reinigungsmitteln muss auf die chemische Beständigkeit der jeweiligen Membran angepasst sein, damit ihre Struktur nicht angegriffen und die Integrität der Membran gewährleistet bleibt (Ohlrogge & Ebert, 2012). Generell sind anorganische Membranen chemisch beständiger als organische Membranen, sodass bei den meisten keramischen Membrantypen der Einsatz chemischer Reinigungslösungen durch die Korrosionsbeständigkeit des Moduls bzw. der Anlage limitiert wird. Daher wird bei den Reinigungsmethoden zwischen einer in situ bzw. internen (CIP = cleaning in place) und einer externen Reinigung unterschieden. Die verwendeten Cross-Flow Membranen wurden bis auf eine Ausnahme extern in einem speziellen Behälter gereinigt, wohingegen die getauchten Membranen hauptsächlich in situ mit der Rückspülpumpe des angeschlossenen Membransystems gereinigt wurden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendeten Membranreinigungsmethoden und -schritte sind in Kap. 3.4.3 beschrieben.

2.2.4 Das Konzept vom kritischen Membranfluss (Critical Flux)

Da Membranfouling und Deckschichtbildung die Membranperformance, insbesondere die Permeabilität, stark beeinträchtigen können, gilt es für jede Anwendung und den spezifischen Feedstrom die ökonomischsten Prozessparameter zu finden. Beim Cross-Flow Betrieb wäre dies v. a. die optimale Überströmungsgeschwindigkeit zur Kontrolle der Deckschicht, während für getauchte Membranen neben dem optimalen Membranfluss (Flux) auch die Begasungsrate einen Effekt auf die Deckschichtbildung hat. Für die Membranfiltration gilt, dass sich der Permeatfluss J bei geringer Druckdifferenz Δp linear zu dieser verhält. Wird Δp erhöht, bildet sich eine Deckschicht aus, die einen Widerstand R auf J ausübt. Die Deckschicht wächst durch Erhöhung von Δp , steigert so den benötigten Energiebedarf und verändert bzw. beeinflusst die Trenncharakteristik der Membran, sodass die nominelle Porengröße nicht mehr ausschlaggebend für das Trennergebnis ist (Kühnl et al., 2008). Die Kräftebilanz eines Partikels an der Membran setzt sich aus der Anpresskraft der Feedströmung, der Scherkraft und der Reibungskraft zusammen (Ripperger, 1993). Daher lässt sich eine kritische Filtratströmungsgeschwindigkeit bestimmen, unterhalb derer sich theoretisch keine Partikel an der Membran festsetzen und sich keine Deckschicht ausbildet (Ripperger & Grein, 2007). Wie bereits erwähnt, dient die Identifizierung dieses kritischen Flusses (Critical Flux) zur Bestimmung der optimalen Betriebsbedingungen einer spezifischen Membran nur in Kombination mit der für die Messung verwendeten Feedlösung. Der empirisch durch Filtrationsversuche ermittelte kritische Fluss ist infolgedessen nicht ohne weiteres auf andere Prozessführungen, Membranen oder wässrige Lösungen zu übertragen.

Das erstmals von Field et al. (1995) vorgestellte Konzept vom Critical Flux beschreibt dabei die Kräfte, die auf Partikel in der Nähe von porösen Membranstrukturen wirken. Einerseits generiert der Permeatfluss einen Strömungssog Richtung Membranoberfläche, andererseits bewirken Rücktransportmechanismen, z. B. die Brownsche Bewegung, eine partielle Diffusion der Deckschicht zurück in den Feedstrom (Wu et al., 1999). Choo und Lee (1998) identifizierten scherinduzierte Diffusion als beste Strategie, um Rücktransportmechanismen zu verstärken. Im Gegensatz zur Cross-Flow Filtration, bei der die Scherkräfte von einem

Parameter dominiert werden, bilden sich die auf die Membranoberfläche wirkenden Scherkräfte beim Semi-Dead-End Betrieb in Abhängigkeit von mindestens zwei Parametern (Permeatfluss, Begasungsrate) aus. Hinzu kommt eine Zirkulationsströmung, wenn die getauchte Membran aus betriebstechnischen Gründen in einem externen Behälter (Nebenstromverfahren, engl. sidestream) ausgelagert ist (Miyamoto et al., 2015; Visvanathan & Abeynayaka, 2012). Daraus resultiert ein komplexes Strömungsregime mit orthogonalen und parallelen Strömungsrichtungen sowie Verwirbelungen in der Nähe der Membranoberfläche (Martinez, 2011). Das nach Field et al. (1995) entwickelte Konzept definiert daher den Critical Flux als den Membranfluss, bei dem Fouling und ein daraus resultierender Druckanstieg gerade nicht auftritt bzw. detektiert wird. Per Definition existieren zwei Formen des kritischen Flusses, die als *starke* ($J_{krit,1}$) bzw. *schwache* ($J_{krit,2}$) Form deklariert werden (vgl. Abb. 2.6). Bei der starken Form $J_{krit,1}$ tritt theoretisch kein Fouling auf, sodass nach dem erweiterten *Widerstände-in-Reihe* Modell (Gl. 2.18) zunächst keine Deckschichtbildung zu beobachten ist und somit lediglich der Membranwiderstand R_m den gesamten Transportwiderstand abbildet (vgl. Kap. 2.2.2). Unter Berücksichtigung des vereinfachten *Widerstände-in-Reihe* Modells nach Bacchin et al. (2006)

$$J = \frac{\Delta p}{\eta \cdot (R_m + R_{ads} + R_{rev} + R_{irr})} \left[\frac{L}{m^2 \cdot h} \right] \tag{2.19}$$

folgt für die starke Form $J_{krit,1}$ des kritischen Membranflusses

$$J < J_{krit,1} : J = \frac{\Delta p}{\eta \cdot R_{Ges}} \left[\frac{L}{m^2 \cdot h} \right] \tag{2.20}$$

bzw.

$$J > J_{krit,1} : J = \frac{\Delta p}{\eta \cdot (R_m + (R_{rev} + R_{irr}))} \left[\frac{L}{m^2 \cdot h} \right] \tag{2.21},$$

wobei mindestens entweder $R_{rev} \neq 0$ oder $R_{irr} \neq 0$ gilt und R_{ads} für $J_{krit,1}$ zu vernachlässigen ist. Dabei werden mit R_{ads} alle Adsorptionswiderstände (Membranoberfläche und -poren, nur für $J_{krit,2}$ relevant) zusammengefasst, R_{rev} bildet die reversiblen Deckschichtwiderstände ab und R_{irr} steht, wie beim erweiterten *Widerstände-in-Reihe* Modell, für die irreversiblen Foulingphänomene.

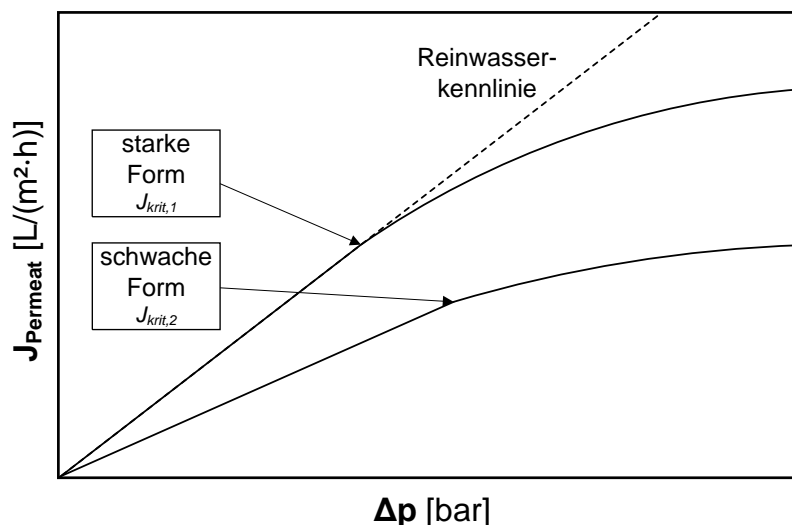


Abb. 2.6: Definition der Unterscheidung von starker sowie schwacher Form des kritischen Flusses (Critical Flux), modifiziert nach Field et al. (1995), Bacchin et al. (2006) und Grein et al. (2009)

Die starke Form des kritischen Flusses $J_{krit,1}$ ist somit als der Punkt definiert, an dem der Membranfluss J (Ordinate) aufgetragen über Δp (Abszisse) bei Filtration einer idealisierten Feedlösung von der Reinwas-serkennlinie abweicht (vgl. Abb. 2.6).

Da die Adsorption von Komponenten realer Feedlösungen auf der Membranoberfläche oder in den -poren bereits direkt nach Filtrationsbeginn zu einem zusätzlichen Transportwiderstand R_{ads} führt, ist die starke Form $J_{krit,1}$ für die Filtration von hochbelasteten Wässern utopisch. Für Lösungen dieser Art wird der kritische Fluss nach der schwachen Form $J_{krit,2}$ inklusive R_{ads} bestimmt, sodass

$$J < J_{krit,2} : J = \frac{\Delta p}{\eta \cdot (R_m + R_{ads})} \left[\frac{L}{m^2 \cdot h} \right] \quad (2.22)$$

bzw.

$$J > J_{krit,2} : J = \frac{\Delta p}{\eta \cdot (R_m + R_{ads} + R_{rev} + R_{irr})} \left[\frac{L}{m^2 \cdot h} \right] \quad (2.23)$$

gilt, wobei entweder $R_{rev} \neq 0$ oder $R_{irr} \neq 0$ ist (Bacchin et al., 2006). Damit weist die schwache Form direkt nach dem Filtrationsbeginn auch einen linearen Trend auf, allerdings mit einer im Vergleich zur Reinwas-serkennlinie geringeren Steigung. Die schwache Form des kritischen Flusses $J_{krit,2}$ ist erreicht, sobald der Permeatfluss J der spezifischen Feedlösung vom linearen Trend abweicht (vgl. Abb. 2.6).

Ein Betrieb gänzlich ohne Foulingbildung auch zu Filtrationsbeginn ist mit echten Feedlösungen nicht realisierbar. Daher wird bei technischen Prozessen vor allem das Konzept eines nachhaltigen Flusses J_{nach} (engl. sustainable flux) angewendet, bei dem, wie beim kritischen Fluss in seiner schwachen Form, das nicht vermeidbare Auftreten von Fouling berücksichtigt wird. Wird der nachhaltige Permeatfluss in technischen Membranprozessen dennoch überschritten, führt dies zu einer instabilen Flussreduktion, die sich wirtschaftlich auf einem inakzeptablen Niveau bewegt (Field & Pearce, 2011). Der nachhaltige Fluss J_{nach} entspricht nicht exakt dem kritischen Fluss in seiner schwachen Form, er kann jedoch auf Basis der Ermittlung von $J_{krit,2}$ identifiziert werden.

Zur Bestimmung des beschriebenen kritischen Flusses $J_{krit,2}$ existieren unterschiedliche Methoden. Grundsätzlich basieren diese auf Analysen vom Verhältnis des Flusses J zur transmembranen Druckdifferenz Δp . Dabei kann entweder der Membranfluss J variiert und der transmembrane Druck (TMP) analysiert werden oder die jeweiligen TMP Erhöhungen werden festgelegt und die Auswirkungen auf den Permeatfluss J beobachtet. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden zur Bestimmung des kritischen Flusses $J_{krit,2}$ werden in Kapitel 3.4.1 näher erläutert.

2.3 Nanofiltration und Umkehrosmose

Im Folgenden wird kurz der idealisierte Stofftransport von porenfreien Membranen, also dichten Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen, in der flüssigen Phase vorgestellt. Beide Membrantypen wurden in der vorliegenden Arbeit nicht eingesetzt, allerdings können sich die Transportmechanismen von porenfreien und porösen Membranen im Grenzbereich und durch Deckschichtbildung überlagern, sodass bei re-

alen Prozessen meistens Mischformen aus konvektivem und diffusivem Transport vorliegen. Dieses Kapitel dient daher der Vervollständigung der vorkommenden idealisierten Transportmechanismen von sowohl dichten bzw. porenfreien als auch porösen druckgetriebenen Membranen.

Das Prinzip der Stoffübertragung bei dichten Membrantypen beruht hauptsächlich auf diffusiven Transportmechanismen, weshalb NF und UO prinzipiell auch als Lösungs-Diffusions-Membranen klassifiziert werden (vgl. Abb. 2.8). Die Triebkraft des Stofftransports ist bei diesen Membrantypen der Gradient des chemischen Potentials μ [J/mol]. Dichte Membranen weisen einen asymmetrischen Aufbau mit einer aktiven Trennschicht ($\delta_M \sim 0,3 - 2,5 \mu\text{m}$) und einer porösen Stützstruktur ($\delta_S \sim 50 - 100 \mu\text{m}$) auf (Melin & Rautenbach, 2007). Der osmotische Druck Π , der sich einstellt, wenn zwei Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration durch eine semipermeable Wand (Membran) getrennt sind, kann nach dem Gesetz von van 't Hoff (s. Gl. 2.16) beschrieben werden. In Abb. 2.7 sind die Wirkprinzipien von Osmose und UO (Umkehrosmose) schematisch gegenübergestellt.

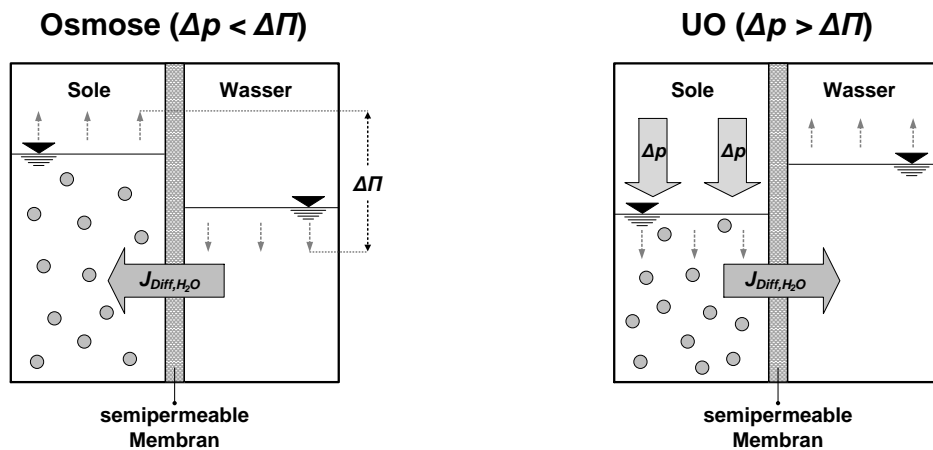


Abb. 2.7: Schemaskizze des Prinzips von Osmose (l.) und Umkehrosmose (r.) als idealisierte Darstellung mit einer Salzlösung als Feedstrom (Sole) und Reinstwasser als Lösungsmittel, modifiziert nach Frimmel et al. (2012) und Rosenwinkel (2013)

Bei der Umkehrosmose stellt die Membran genau wie bei der Osmose eine semipermeable Wand dar, die zwei Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration voneinander trennt. Während der Osmose wird die semipermeable Membran von dem Lösungsmittel (z. B. Reinstwasser) in Richtung der höher konzentrierten Lösung (z. B. Sole) durchflossen, bis sich ein osmotisches Gleichgewicht einstellt. Das osmotische Gleichgewicht ist demnach erreicht, wenn der Betrag der osmotischen Druckdifferenz $\Delta \Pi$ stagniert und damit auch der Wasserfluss $J_{\text{Diff}, \text{H}_2\text{O}}$ versiegt. Die Fließrichtung $J_{\text{Diff}, \text{H}_2\text{O}}$ kann in technischen Prozessen durch das Aufbringen eines externen Drucks (Triebkraft Δp) auf der Lösungs- bzw. Feedseite, die größer als der osmotische Druck Π der Lösung ist, umgekehrt werden, weshalb dieses Prinzip auch als Umkehrosmose bezeichnet wird. In diesem Fall diffundieren Wassermoleküle der Feedseite durch die semipermeable Membran, was zu einer Aufkonzentrierung auf der Lösungs- bzw. Druckseite führt. Angesichts des beschriebenen Trennprinzips werden dichte Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen verwendet, um Elektrolyte oder gelöste niedermolekulare (organische) Substanzen von wässrigen Lösungen zu separieren. Daher sind diese Verfahren neben speziellen Industrieanwendungen vor allem für die Trink- und Brauchwassergewinnung aus Brack- respektive Meerwasser von hoher Bedeutung. Der größte Nachteil der Umkehrosmose ist

der hohe benötigte Betriebsdruck Δp , der in Abhängigkeit der Feedlösung und der Anwendung bei Hochdruckanlagen bis zu 200 bar bei einem Energiebedarf von 39 kWh/t_{Permeat} betragen kann (Melin & Rautenbach, 2007). Durch die hohen Betriebsdrücke kann es zu Membrankompressionen kommen, die wiederum eine Verminderung des Permeatflusses zur Folge haben. Um diese Problematik zu umgehen, kommen in technischen Prozessen vermehrt Niederdruckumkehrosmose- bzw. dichte Nanofiltrationsmembranen zum Einsatz (Yangali-Quintanilla et al., 2011).

Der Stofftransport von porenfreien Membranen J_{Diff} kann für ideale Systeme aus dem ersten Fick'schen Gesetz

$$J_{Diff} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (2.24)$$

hergeleitet werden, wobei D [m²/s] als Diffusionskoeffizient und der Term $\partial c/\partial z$ [mol/m⁴] als Konzentrationsgradient definiert ist. Für eine gelöste Komponente k in einem raumfesten Koordinatensystem einer stationären Membran gilt demnach,

$$J_{Diff,k} = -c_{Ges} \cdot D_k \cdot \frac{\partial x_k}{\partial z} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (2.25)$$

mit der Stoffmengengesamtkonzentration c_{Ges} [mol/m³] und dem Stoffmengenanteil ∂x_k [-] in der Feedlösung (Melin & Rautenbach, 2007). In diesem Fall kann D_k als Gegendiffusionskoeffizient für binäre Gemische deklariert werden, der den Nettostofftransport einer Komponente k aufgrund ihres Konzentrationsgradienten innerhalb der stationären Membran beschreibt (Melin & Rautenbach, 2007). Dabei stellt Gl. 2.25 eine mathematisch stark vereinfachte Form des Stofftransports von porenfreien Membranen unter Vernachlässigung von u. a. Konzentrationspolarisations- und Sorptionseffekten für ideale Systeme dar. Die erweiterte Diffusionsgleichung berücksichtigt

$$J_{Diff,k} = -c_k \cdot \frac{D_{0,k}}{\bar{R} \cdot T} \cdot \frac{\partial \mu_k}{\partial z} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (2.26)$$

nach Melin und Rautenbach (2007) und Singh (2015) den thermodynamischen Diffusionskoeffizienten D_0 [m²/s], die universelle Gaskonstante \bar{R} [J/(mol·K)] sowie das chemische Potential μ [J/mol] der Komponente k . Im Gegensatz zum Fick'schen Diffusionskoeffizienten D ist beim thermodynamischen Diffusionskoeffizienten D_0 die Konzentrationsabhängigkeit vernachlässigbar (Hankins & Singh, 2016). Damit besitzt Gl. 2.26 auch Gültigkeit für nicht wässrige Systeme.

In Abb. 2.8 ist der idealisierte Stofftransport von porenfreien Lösungs-Diffusions-Membranen im Vergleich zu porösen Membranen für wässrige Feedlösungen skizziert. Porenfreie Membranen werden, im Gegensatz zu porösen Membranstrukturen, nicht nach ihrer spezifischen Porengrößenverteilung, sondern nach ihrem charakteristischem Rückhaltevermögen, dem sog. molecular weight cut-off (MWCO), klassifiziert. Dabei wird der Punkt einer experimentell ermittelten Fraktionsabschneidekurve als charakteristische Trenngrenze definiert, an dem 90 % oder 95 % der Moleküle einer bestimmten molaren Masse M [kg/mol] zurückgehalten werden.

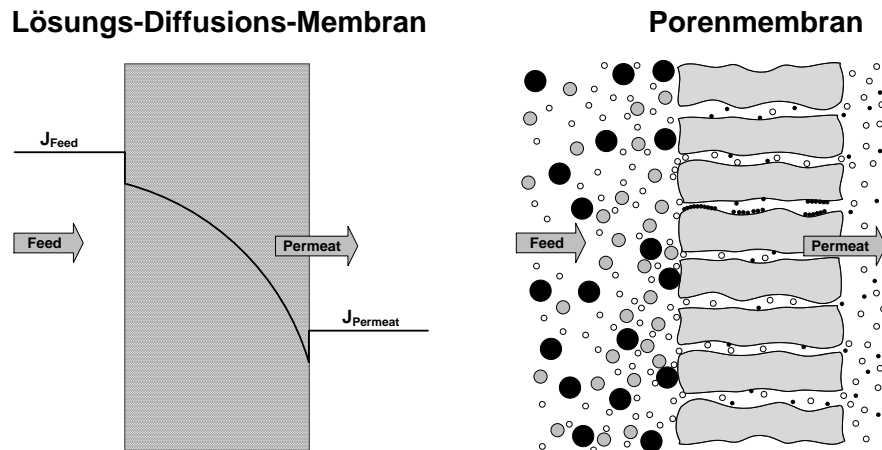


Abb. 2.8: Idealisierter Stofftransport von Lösungs-Diffusions-Membranen (l.) im Vergleich zu Porenmembranen (r.), modifiziert nach Melin und Rautenbach (2007), Haberkamp (2008) und Singh (2015)

Neben den genannten klassischen Anwendungen von MF, UF, NF und UO mit hydrophilen Membranen seien abschließend noch die Membrandestillationsverfahren (MD) erwähnt, bei denen auf Basis von hydrophoben Materialien nur die gasförmige Phase eines Fluidstroms die Membran passiert. Da für dieses thermisch getriebene Verfahren eine Erhitzung des Feedstroms mit einhergehendem Phasenübergang notwendig ist, könnten die im Entwicklungsstadium befindlichen bzw. noch nicht etablierten MD-Verfahren zukünftig eine tragende Rolle im thermophilen zweistufigen Biogasprozess einnehmen.

2.4 Anaerobe Fermentation im technischen Prozess

In Biogasanlagen (BGA) dient die anaerobe Fermentation bzw. Vergärung von Biomasse der Erzeugung von Biogas, welches sich primär aus Methan (CH_4) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) zusammensetzt. Die dabei stattfindende Transformation von komplexen Makromolekülen bzw. org. Verbindungen (Proteine, Lipide, Polysaccharide etc.) oder Feststoffen (Biomasse) zu Endprodukten (CH_4 , CO_2) wird durch eine Reihe von Stoffwechselschritten verschiedener Mikroorganismen erreicht. In Abb. 2.9 sind die metabolischen Grundschritte der anaeroben Vergärung bei der Biogasproduktion illustriert, wobei die Zahlen an den Pfeilen (1 - 5) auf die im folgenden Abschnitt beschriebenen Bakterien- und Archaeengruppen verweisen.

Generell lässt sich der Metabolismus der Mikroorganismen bei der anaeroben Vergärung in vier Hauptschritte unterteilen. Im ersten Schritt, der sog. **Hydrolyse**, werden die oben genannten komplexen organischen Verbindungen bzw. die Biomasse durch ausgeschiedene Enzyme fermentativer Bakterien (1) in einfach lösliche Produkte (Zucker, Glycerin, Amino- und langkettige Fettsäuren etc.) überführt (Khanal, 2009). Diese Bakteriengruppe fermentiert die löslichen Produkte der Hydrolysestufe zu einer Mischung aus organischen Säuren, Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffdioxid (CO_2). Der zweite Schritt, die sog. **Acidogenese**, beschreibt dabei die Bildung von u. a. Propion- und Buttersäure, die auch als flüchtige Fettsäuren (VFAs = volatile fatty acids) bezeichnet werden. Sowohl diese flüchtigen Fettsäuren als auch Ethanol werden von syntrophen acetogenen Bakterien (2) zu Essigsäure, H_2 und CO_2 verstoffwechselt (Visvanathan & Abeynayaka, 2012). Homoacetogene Bakterien (3) können auf Basis von H_2 und CO_2 Essigsäure (Acetat) produzieren. Dabei werden die Essigsäure generierenden Schritte als **Acetogenese** (3. Schritt) bezeichnet.

Die Acetogenese wird thermodynamisch als ungünstig betrachtet, es sei denn, dass für den Wasserstoffpartialdruck $p_{H_2} \leq 101$ kPa gilt (Khanal, 2009). Ein solches Milieu kann durch wasserstoffverbrauchende Organismen wie homoacetogene Bakterien und hydrogenotrophe Methanogene bzw. Archaeen (4) erzielt werden, die den Wasserstoffpartialdruck durch die Reduktion von H_2 gering halten (Zinder, 1990). Primäre Ausgangssubstrate für die **Methanogenese** (4. Schritt) sind demnach H_2 , CO_2 und vor allem Essigsäure. Letztere steuert durch Decarboxylierung ca. 75 % zu der gesamten Methanproduktion bei, wohingegen der Rest durch CO_2 Reduktion generiert wird (McCarty & Smith, 1986). Die Mikroorganismen, die Essigsäure zu Methan (CH_4) und CO_2 verstoffwechseln, werden als acetotrophe bzw. acetoklastische Methanogene (5) bezeichnet.

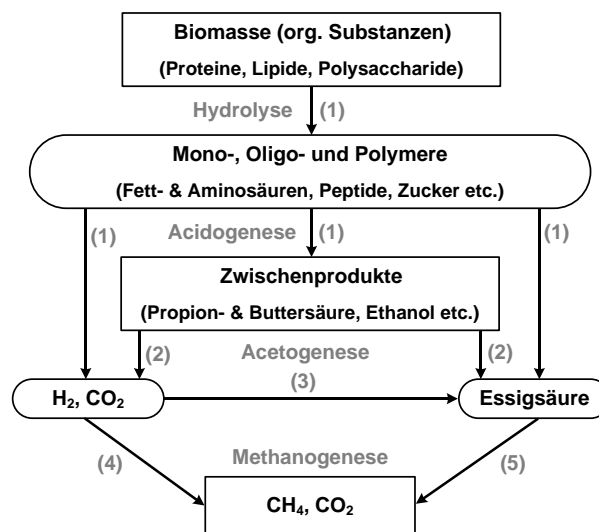


Abb. 2.9: Idealierte Darstellung der Stoffwechselschritte bei der anaeroben Vergärung für die Biogasproduktion, modifiziert nach Gujer und Zehnder (1983), Khanal (2009) sowie Visvanathan und Abeynayaka (2012)

Die zwei aus verfahrenstechnischer Sicht hauptsächlich limitierenden Schritte bei der anaeroben Vergärung sind zum einen die Hydrolyse und zum anderen die Methanogenese. Dabei ist für technische Prozesse vor allem die Ausgangsbiomasse, die der Hydrolyse zugeführt wird, der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Die Hydrolyserate hängt vor allem vom pH-Wert, der Temperatur, der Nährstoffkonzentration sowie der Feststofffracht bzw. der Zusammensetzung der partikulären Substanzen ab (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991). Durch eine Erhöhung der Temperatur auf ein thermophiles Milieu kann die Hydrolyserate signifikant gesteigert werden (Visvanathan et al., 2007). Während die Hydrolyse durch niedrigere pH-Werte (≤ 6) und thermophile Temperaturen (≥ 55 °C) beschleunigt werden kann (Lindner et al., 2016), lässt sich die Methanogenese durch eine leichte pH-Wert Anhebung ($\geq 6,5$) bei gleichzeitiger Temperaturabsenkung auf ein mesophiles Niveau (~ 37 °C) optimieren (Merkle et al., 2017). Im thermophilen Bereich nimmt allerdings die Diversität der Mikroorganismen ab, sodass der Gesamtprozess sensibler auf Veränderungen reagiert. Da anaerobe Mikroorganismen besonders sensitiv auf Milieuschwankungen reagieren, sollten sowohl pH- als auch Temperaturwerte für die Biogasproduktion möglichst konstant gehalten werden. Dies lässt sich in technischen Prozessen besser realisieren, wenn Hydrolyse, Acido- und Acetogenese räumlich getrennt von der Methanbildung (Methanogenese) unter optimierten Betriebsbedingungen in zwei verschiedenen Reaktoren ablaufen.

2.4.1 Zweistufige Fermentation in der Biogasproduktion

Einstufige Systeme zur Biogasproduktion, in denen alle vier Schritte der anaeroben Vergärung in einem Fermenter ablaufen, wurden bisher intensiv diskutiert (Schievano et al., 2012). Hinzu kommen im Bereich der Abwasserbehandlung einstufige Prozessführungen mit integrierter Membraneinheit, sog. anaerobe Membranbioreaktoren (AnMBR), die nicht nur das Abwasser aufbereiten, sondern gleichzeitig auch Biogas aus der zugeführten Biomasse generieren (Judd & Judd, 2011; Judd, 2016; Lin et al., 2013; Ozgun et al., 2013). Die integrierte Membran dient somit neben der Abwasseraufbereitung dem Rückhalt der Biomasse im Fermenter, sodass hydraulische Verweilzeit τ (HRT = hydraulic retention time) und Schlammalter (SRT = sludge/solid retention time) bzw. Raumbelastung B_R (OLR = organic loading rate) unabhängig voneinander gesteuert werden können. Dabei sollte die hydraulische Verweilzeit im Verhältnis zum Schlammalter möglichst gering gehalten werden. Die Optimierung der anaeroben Vergärung zur Erzeugung von Biogas durch die Entwicklung zweistufiger Systeme findet erst in den letzten Jahren eine breitere Akzeptanz und damit Anwendungsbasis (Zahedi et al., 2016). Das ist auch der Tatsache geschuldet, dass bei zweistufigen Verfahren dem Vorteil einer gesteigerten Umsatzrate ein erhöhter Energiebedarf (zusätzliche Pumpe, erhöhte Hydrolysereaktortemperatur) gegenübersteht. Die breitere Zustimmung spiegelt sich neben dem Einsatz im reinen Biogassektor (Zahedi et al., 2013) auch bei der Anwendung von AnMBRs im Abwasserbereich wider (Chaikasem et al., 2014). Bei letzteren Systemen wurde die im Prozess integrierte Membran jedoch zur Aufbereitung der Fermentationsflüssigkeit bzw. des Methanreaktoreffluents eingesetzt (vgl. Abb. 2.10 (ii)). Lediglich Lee et al. (2001) verwendeten eine im Hydrolysereaktor eingetauchte Membran, die die Biomasse zurückhalten und somit das Schlammalter steigern sollte. In Abb. 2.10 sind drei idealisierte Fließschemata von zweistufigen Biogasproduktionsprozessen ex- bzw. inklusive externer Mikrofiltrationstufe (MF) dargestellt. Das in der Arbeit verwendete Konzept mit integrierter MF-Membran zur Fest-Flüssig-Trennung des Hydrolysats ist in Abb. 2.10 (iii) skizziert.

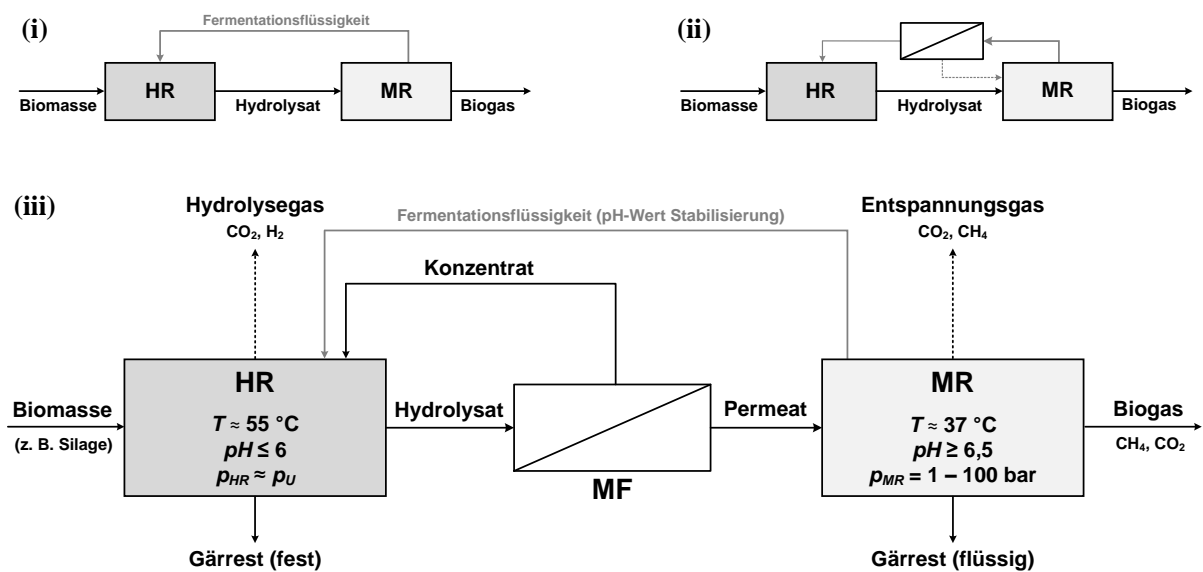


Abb. 2.10: Idealisierte Fließschemata von zweistufigen Biogasproduktionsprozessen: (i) klassisches Verfahren mit separatem Hydrolyse- (HR) und Methanreaktor (MR), (ii) mit zusätzlicher Membran zur Aufbereitung der Fermentationsflüssigkeit (MR-Effluent) sowie (iii) mit integrierter Mikrofiltrationstufe (MF) zur Fest-Flüssig-Trennung des Hydrolysats

Bei diesem Konzept wird die Membranfiltrationseinheit zur Fest-Flüssig-Trennung des Hydrolysereaktoreffluents eingesetzt und dient in erster Linie nicht dem Biomasserückhalt sondern dem Schutz des Methanfestbettreaktors vor partikulären und faserigen Inhaltsstoffen des Hydrolysats. Zudem sollen die gelösten Stoffe des Hydrolysereaktoreffluents die Filtrationsstufe möglichst vollständig passieren, sodass idealerweise die Umsatzrate der Methanogenese gesteigert werden kann. Der Einsatz einer Vorfiltration zur Optimierung der nachfolgenden Methanogenesestufe wurde bisher noch nicht diskutiert und stellt das Kernthema der vorliegenden Dissertation dar.

2.4.2 Zweistufige Fermentation mit integrierten Membrananwendungen

Membrananwendungen zur Produktion von Biogas in einstufigen Systemen wurden in den vergangenen Jahren in verschiedenen Studien, v. a. in Form anaerober Membranbioreaktoren (AnMBR) zur Abwasser- aufbereitung, ausgiebig thematisiert (Judd, 2017; Minardi et al., 2015). Demgegenüber stehen dem Einsatz von Membranen bei zweistufigen Biogasanlagen lediglich eine Handvoll wissenschaftlicher Arbeiten und Publikationen zur Verfügung. Allerdings wurden die Membranen in diesen Abhandlungen, wie bereits im vorherigen Kapitel angeklungen, entweder zum Biomasserückhalt des Hydrolysereaktor- oder Methanreaktoreffluents eingesetzt. Des Weiteren wurde das zweistufige Anlagenkonzept inkl. Membranfiltration in diesen Arbeiten zum Zweck der Aufbereitung von hochbelasteten Abwässern mit dem Ziel einer möglichst hohen Eliminationsleistung implementiert. Da diese Publikationen aber trotzdem die größten potentiellen Übereinstimmungen mit der vorliegenden Dissertation aufweisen, werden im Folgenden die wichtigsten Arbeiten zum Thema Membrananwendungen bei zweistufigen Prozessführungen mit separatem HR und MR vorgestellt.

Die Publikation, die die größte Schnittmenge mit der vorliegenden Arbeit aufweist, weil die Autoren die Membran zur Behandlung des Hydrolysats einsetzten, wurde von Lee et al. (2001) veröffentlicht. Dabei installierten die Autoren getauchte Membranen direkt im Hydrolysereaktor, um die hydraulische Verweilzeit vom Schlammalter abzukoppeln und dadurch einen höheren Biomasserückhalt zu erzielen. Die zweistufige Anlage mit integrierter Polymermembranapplikation ($d_{poren} = 0,5 \mu\text{m}$) wurde zur Behandlung von Schweinemastabwasser eingesetzt. Das Gesamtsystem inkl. MR realisierte bei einer CSB-Feedkonzentration (CSB = chemischer Sauerstoffbedarf) von etwa 5,5 g/L einen Rückhalt von ca. 80 % bezogen auf den Methanreaktoreffluentstrom. Allerdings beobachteten die Autoren einen starken Einbruch der Permeabilität während der Pilotversuche, sodass ein Vorfilter aus einem Edelstahlnetz ($d_{Maschenw.} \leq 63 \mu\text{m}$) zum Schutz der getauchten Membrananlage installiert werden musste. Durch den Einsatz des Vorfilters konnten Lee et al. (2001) den Permeatfluss für 50 d auf einem durchschnittlichen Niveau von $J_{Permeat} \approx 20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ halten. Aufgrund dieser Erkenntnis etablierte sich der Einsatz von grobmaschigen Vorfiltern zum Schutz der verwendeten getauchten Membraneinheit im Bereich der zweistufigen Biogasproduktion. Als erste folgten Trzcinski und Stuckey (2009) diesem Beispiel und setzten ein Edelmetallgewebe ($d_{Maschenw.} = 50 \mu\text{m}$) sowohl zum Rückhalt der Biomasse als auch zum Schutz der nachfolgenden getauchten Membranapplikation ein. Das von den Autoren beschriebene Gesamtsystem diente der Behandlung von kommunalen Siedlungsabfällen, wobei die verwendete getauchte MF-Polymermembran ($d_{poren} = 0,4 \mu\text{m}$) zum Rückhalt der Biomasse in den verfahrenstechnisch nachgeschalteten anaeroben Membranbioreaktor eingetaucht wurde. Durch die

Kombination von anaerober Vergärung (HR und MR) mit der Mikrofiltrationseinheit konnte ein Gesamtrückhalt von ca. 97 % bezogen auf die CSB-Feedkonzentration bei einem durchschnittlichen Permeatfluss von $J_{Permeat} \approx 3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ erzielt werden. Während Lee et al. (2001) den Hydrolysereaktor und die Membranperformance bei psychrophilen Bedingungen beobachteten, untersuchten Trzcinski und Stuckey (2009; 2016a; 2016b) ihr System bei mesophilen Temperaturen (vgl. Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Chronologische Gegenüberstellung bisheriger Studien zu zweistufigen Biogasproduktionsprozessen mit integrierter Membranfiltration inklusive Permeatfluss ($J_{Permeat}$), Konfiguration, Feedstromcharakteristika und wichtiger Betriebsparameter

Konfig. (Position)	FeedMembran (Basis)	d_{Poren} [μm]	$J_{Permeat}$ [$\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]	CSB_{Feed} [g/L]	$\text{CSB}_{Elim.}$ [%]*	T [$^{\circ}\text{C}$]	B_R [$\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	Quelle
getaucht (HR)	Hydrolysat (Schweinemastabw.)	0,5 ^(P)	5 - 30	≤ 6	≈ 80	20	0,5 - 16 ⁽¹⁾	Lee et al. (2001)
NSV-CF (MR)	MR-Effluent (Käsemolke)	0,2 ^(K)	-	10 - 68	≥ 98	37	3 - 19,7 ⁽²⁾	Saddoud et al. (2007)
NSV-CF (MR)	MR-Effluent (Schlachtabfälle)	100 ^(P) [kDa]	1,2 - 3,1	$\leq 15,8$	≥ 98	37	$\leq 12,7$ ⁽²⁾	Saddoud und Sayadi (2007)
getaucht (AnMBR)	MR-Schlamm (Siedlungsabfall)	0,4 ^(P)	0,5 - 3,5	4 - 20	≥ 90	35	0,5 - 16 ⁽¹⁾	Trzcinski und Stuckey (2009)
getaucht (AnMBR)	MR-Schlamm (Bioabfall)	0,45 ^(P)	0,2 - 0,9	≤ 29	80 - 99	35	$\leq 1,8$ ⁽²⁾	Jeong et al. (2010)
NSV-SDE (MR)	MR-Effluent (Brauereiabw.)	0,1 ^(K)	$\leq 4,5$ ⁽³⁾	≤ 14	61 - 81	55	5 - 12 ⁽²⁾	Wijekoon et al. (2011)
getaucht (MR)	MR-Effluent (Vinasse)	0,45 ^(P)	$\leq 4,8$	$\leq 17,7$	≥ 96	22	2,5 ⁽²⁾	Mota et al. (2013)
NSV-SDE (MR)	MR-Effluent (Tapiokastärke)	0,1 ^(K)	≤ 1	$\leq 16,4$	75 - 90	55	8,2 ⁽²⁾	Chaikasem et al. (2014)
NSV-SDE (MR)	MR-Effluent (Tapiokastärke)	0,1 ^(K)	$\leq 0,86$	14 - 20	89 - 92	55	6 - 8 ⁽²⁾	Chaikasem et al. (2015)
NSV-SDE (MR)	MR-Effluent (Tapiokastärke)	0,1 ^(K)	$\leq 1,04$	12 - 19,2	84 - 92	55	6 - 12 ⁽²⁾	Chaikasem (2015)
getaucht (AnMBR)	MR-Schlamm (Siedlungsabfall)	0,4 ^(P)	2,5 - 15	1,3 - 11,8	≥ 90	35	$\sim 8,1$ ⁽²⁾	Trzcinski und Stuckey (2016a)
getaucht (AnMBR)	MR-Schlamm (Siedlungsabfall)	0,4 ^(P)	1 - 3,5	$\sim 11,9$	89 - 98	35	1 - 19 ⁽²⁾	Trzcinski und Stuckey (2016b)
getaucht (MR)	MR-Effluent (Vinasse)	0,45 ^(P)	$\leq 5,1$	10 - 16	≥ 97	25	2,5 - 6 ⁽²⁾	Santos et al. (2017)
getaucht (AnMBR)	MR-Effluent (Deponiesickerw.)	0,04 ^(P)	≤ 8 ⁽⁴⁾	12	61	37	-	Pathak et al. (2018)
NSV-CF & NSV-SDE (HR-MR)	HR-Effluent (Hydrolysat auf Basis von Maissilage)	0,8 ^(K) 0,2 ^(K) 0,5 ^(K)	≥ 30 ^(CF) $\leq 7,1$ ^(SDE)	≥ 12 ^(CF) ≥ 20 ^(SDE)	~ 43 ^(CF) ~ 58 ^(SDE)	50 ^(CF) 45 ^(SDE)	4 - 6 ⁽¹⁾	Tuczinski et al. (2018)

NSV: Membranbetrieb im Nebenstromverfahren (CF = Cross-Flow, SDE = Semi-Dead-End); *: $\text{CSB}_{Elim.}$ berechnet als Gesamtelimination, kombiniert aus biologischem Abbau (HR, MR) und Membraneinheit; ^(P): Polymermembran; ^(K): Keramikmembran; ⁽¹⁾: gemessen als $B_{R,VS}$; ⁽²⁾: gemessen als $B_{R,CSB}$; ⁽³⁾: angegeben in $[\text{L}/\text{d}]$; ⁽⁴⁾: Spitzenwert bei einem maximalen Filtrationsintervall von $t_{Filtr,max} = 60 \text{ min}/\text{d}$

Wijekoon et al. (2011) setzten nach Saddoud et al. (2007) erst als zweite Arbeitsgruppe Membranen im Nebenstromverfahren (NSV) ein, jedoch als erstes Konsortium bei thermophilen Betriebsbedingungen ($T = 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Membran wurde im Semi-Dead-End Modus in einem externen Behälter zum Rückhalt der Biomasse eines Methanreaktors betrieben. Wijekoon et al. (2011) beobachteten bei einem maximalen Permeatfluss von $J_{Permeat} = 4,5 \text{ L}/\text{d} \approx 1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ eine mittlere CSB-Gesamtelimination von 71 % bei einer Zulaufkonzentration von $\beta_{CSB} \approx 14 \text{ g}/\text{L}$. Mota et al. (2013) eruierten für den Betrieb einer getauchten Membran

in einem Methanreaktor ($T = 22\text{ °C}$), dass reversibles Fouling die Filtrationsleistung am stärksten beeinträchtigt. Bezogen auf Biopolymere, u. a. extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) und lösliche mikrobielle Produkte (SMP = soluble microbial products), analysierten die Autoren vor allem proteinähnliche Substanzen als Ursache für die Foulingbildung. Die Arbeitsgruppe um Chaikasem et al. (2014; 2015) war nach Wijekoon et al. (2011) die bisher einzige, die die zweistufige Prozessführung bei thermophilen Bedingungen untersuchte. Allerdings betrieben sowohl Wijekoon et al. (2011) als auch Chaikasem et al. (2014; 2015) nicht nur den HR sondern auch den MR thermophil ($T = 55\text{ °C}$). Das Anlagenkonzept von letzteren baute dabei auf dem von Wijekoon et al. (2011) implementierten System einer Membranprozessführung im Nebenstromverfahren (Semi-Dead-End) auf. Der externe Membranbehälter (MB) wurde über Schwerkraft mit dem Methanreaktoreffluent beschickt und das Konzentrat wurde durch eine Pumpe in den höher gelegenen MR zurückgeführt. In der ersten Studie generierten Chaikasem et al. (2014) einen maximalen Permeatfluss von $J_{Permeat} \approx 1\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ bei einer Zulaufkonzentration von $\beta_{CSB} \leq 16,4\text{ g/L}$. In der zweiten Studie wurde der Membranfluss noch weiter auf $J_{Permeat} \approx 0,86\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ reduziert. In allen Versuchsreihen war die Filtrationsdauer auf $t_{Filtr.} = 4\text{ min}$ mit anschließender Rezirkulation des Konzentrats in den MR für $t_{Rez.} = 1\text{ min}$ festgelegt. In beiden Studien wurde synthetisches Abwasser auf Basis von Tapiokastärke, die als alleinige Kohlenstoffquelle diente, verwendet. Die CSB-Gesamtelimination variierte zwischen 75 - 90 % bei der ersten respektive 89 - 92 % bei der zweiten Studie.

Im Gegensatz dazu betrieben Santos et al. (2017) ihr System mit getauchter Polymermembran (MR) bei mesophilen Temperaturen ($T = 25\text{ °C}$). Die Autoren untersuchten die Auswirkungen verschiedener hydraulischer Verweilzeiten ($\tau = 3,1 - 5,3\text{ d}$) bei einem konstantem Permeatfluss von $J_{Permeat} \approx 5,1\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$. Dabei variierten die Raumbelastungen in Abhängigkeit der Verweilzeit zwischen $B_{R,CSB} = 2,5 - 6\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$. Die Autoren beobachteten eine konstante CSB-Gesamtelimination von etwa 97 %, unabhängig von der hydraulischen Verweilzeit und Raumbelastung. Zudem untersuchten sie die Hauptfoulingkomponenten im Filterkuchen auf Kohlehydrat- und Proteinverbindungen und fanden heraus, dass Proteine am stärksten vertreten waren. Zudem konnten laut Santos et al. (2017) SMP als die Hauptbiopolymere, die Fouling verursachen, identifiziert werden. Pathak et al. (2018) verwendeten im AnMBR eingetauchte UF-Polymermembranen ($d_{poren} = 0,04\text{ }\mu\text{m}$) bei mesophilen Randbedingungen ($T = 37\text{ °C}$). Der Effluentstrom der thermophilen Hydrolysestufe wurde mit einem Mikrofilter aus Glasfasergewebe ($d_{Maschenw.} = 5\text{ }\mu\text{m}$) vorbehandelt. Diese Vorfiltration diente neben dem Biomasserückhalt auch der Verhinderung einer Feststoffanreicherung im nachfolgenden AnMBR, wodurch sich die Autoren eine Reduktion des Membranfoulingpotentials versprachen. Die Membran wurde in dieser Studie durchschnittlich nur alle 22 Tage für lediglich eine Stunde bei einem maximalen Fluss von $J_{Permeat} \approx 8\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ über einen Gesamtzeitraum von etwa 420 Tagen betrieben. Bei dieser begrenzten Intervallbetriebsweise konnte die transmembrane Druckdifferenz Δp in den ersten 5 Monaten konstant unter 10 mbar gehalten werden, bevor eine vermehrte Foulingbildung zu einem signifikanten Druckanstieg von $\Delta p \geq 100\text{ mbar}$ führte.

Wie bereits angeklungen, setzten Saddoud et al. (2007) und Saddoud und Sayadi (2007) im zweistufigen Biogasprozess nicht nur als erste Membranen im Nebenstromverfahren ein, sondern waren auch die ersten und bisher einzigen, die in dieser Konstellation den Cross-Flow Betrieb untersuchten. Bei beiden Publikationen wurde die Membranapplikation im mesophilen Bereich betrieben ($T = 37\text{ °C}$). Während in der ersten

Studie nur Filtrationsversuche über maximal $t_{Filtr.} = 50$ min durchgeführt wurden, erzielten die Autoren in der zweiten Abhandlung einen Membranfluss von $J_{Permeat} \approx 2,5$ L/(m²·h) bei einer mittleren CSB-Zulaufkonzentration von etwa 15,8 g/L. Ergänzend seien noch die Publikation von Yoo et al. (2012) und Bae et al. (2013) erwähnt, die zweistufige Systeme zur Behandlung kommunaler Abwässer einsetzten. Aufgrund der niedrigen Zulaufkonzentrationen ($\beta_{CSB} \leq 0,2$ g/L) und dem damit einhergehenden geringerem Foulingpotential gegenüber dem Hydrolysereaktoreffluent sind jedoch nicht die Ergebnisse sondern lediglich die Experimentkonfiguration auf die zweistufige Biogasproduktion übertragbar.

Die vorliegende Arbeit zielt unter Voraussetzung der vorgestellten Studien, die alle einen stark unterkritischen Fluss ($J_{Permeat} \ll J_{krit,2}$) für die Membranfiltration bei zweistufigen Prozessführungen ansetzten, auf die Bestimmung eines kritischen bzw. nachhaltigen Flusses für die Behandlung hochbelasteter wässriger Lösungen ($\beta_{CSB} \gg 1$ g/L) sowohl für den Cross-Flow als auch den Semi-Dead-End Betrieb im anaeroben Milieu ab. Zudem wird die Membraneinheit nicht zum Zweck einer möglichst hohen CSB-Elimination sondern zum Rückhalt der partikulären Fracht eingesetzt, wohingegen die gelösten organischen Inhaltsstoffe die Membranfiltrationsstufe möglichst verlustfrei passieren sollen. Die Anforderungen an eine derartige Fest-Flüssig-Trennung sind komplex, da der niedrige Rückhalt des Separationsschrittes bezüglich der gelösten organischen Inhaltsstoffe ein Permeat mit einem hohen Foulingpotential generiert, welches ein verfahrenstechnisches Ausschlusskriterium darstellen kann.

3 Material und Methoden

In diesem Kapitel werden alle verwendeten und zum Verständnis der Arbeit notwendigen Systeme und analytischen Methoden beschrieben. Beginnend mit dem Hydrolysereaktor, dessen Effluent (Hydrolysat) die Basis für den Betrieb der Membranfiltrationsanlagen bildete, werden anschließend die analytischen Instrumente und Methoden, die zur Charakterisierung des Hydrolysats und Permeats verwendet wurden, beschrieben. Nachfolgend werden dann die beiden MF-Membrananlagen im Cross-Flow und Semi-Dead-End Betrieb sowie die für die Langzeitexperimente verwendeten Membranen detailliert vorgestellt. Darauf aufbauend wird das Konzept des gekoppelten Gesamtsystems, bestehend aus Hydrolysereaktor und den beiden Mikrofiltrationsstufen, erläutert. Im Anschluss daran werden die Membranreinigungsprotokolle, Filtrationswiderstandsmessungen und die Vorgehensweise zur Bestimmung des kritischen Flusses in seiner schwachen Form $J_{krit,2}$ dargelegt (vgl. Kap. 2.2.2 - 2.2.4). Abschließend werden die zur Analyse der Membranoberfläche sowie der Foulingdeckschicht eingesetzten optischen Verfahren thematisiert.

3.1 Hydrolysereaktor

Der verwendete Hydrolysefermenter ist ein horizontaler Rührkesselreaktor aus einem Edelstahlrohr (DN 400), der ein Gesamtvolumen von 124 L und ein Arbeitsvolumen von ca. 115 L aufweist. Der Hydrolysereaktor ist durch zwei Lochsiebplatten ($d_{Sieblöcher} = 5 \text{ mm}$) in ein Feststoff- ($V_{Fest} \approx 100 \text{ L}$) und ein Flüssigkeitssegment ($V_{Flüssig} \approx 24 \text{ L}$) aufgeteilt (vgl. Abb. 3.1).

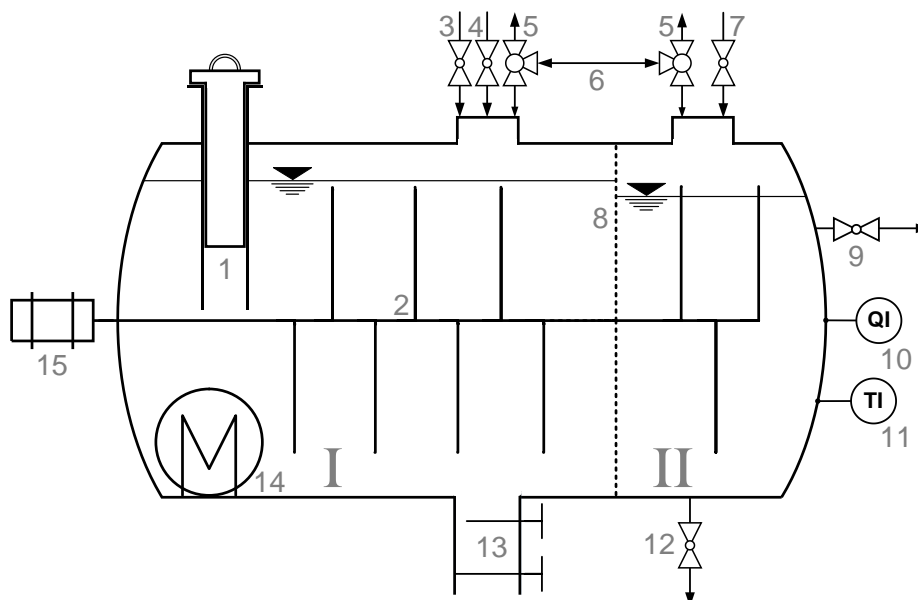


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Hydrolysereaktors: Gasdom bzw. Feststoffsegment (I), Flüssigsegment (II), Feststoffeintragsstutzen inkl. Verschlussstopfen (1), Haspelrührwerk (2), Rückführung von Permeat (3) und Konzentrat (4), Auslassventile für das Hydrolysegas (5), Druckausgleich zwischen Feststoff- und Flüssigsegment (6), Rücklauf vom Vorlagebehälter (7), Lochsiebplatten mit eingespannter $100 \mu\text{m}$ Gaze (8), Kugelventil für Probenahme (9), pH-Sonde (10), Thermometer (11), Auslassventil zum Saugstutzen der Pumpe zur Förderung des Hydrolysats in den Hochbehälter (12), Schleuse für den Feststoffaustrag (13), Reaktorheizung (14), Rührwerkmotor (15)

Zwischen den Lochsiebplatten wurde zum besseren Rückhalt von Gärresten und grober Hydrolysatbestandteile des Feststoffsegments eine Gaze aus Edelstahl ($d_{\text{Maschenw.}} = 100 \mu\text{m}$) gespannt. Die Biomasse wurde über einen Anschlussflansch bzw. Stutzen (DN 100) in das Feststoffsegment, den sog. Gasdom, eingetragen. Dieser Stutzen wurde als Tauchrohr konzipiert, das in den Fermenter ragt, um einen Gasaustritt bei der Fütterung zu vermeiden. Zwischen den Fütterungsintervallen wurde der Stutzen durch einen Kunststoffstopfen verschlossen. Im Vorfeld der Fütterung mussten die Gärreste manuell über zwei Plattenschieber (Fa. VAG) eines Schleusenflansches (DN 100, $V_{\text{Schleuse}} \approx 1,4 \text{ L}$) abgezogen werden. Die beiden weiteren Stutzen auf der oberen Seite des HRs waren durch Plexiglasscheiben verschlossen, die als Kontrollscheiben fungierten und für Wartungsarbeiten abgeschraubt werden konnten. Zudem waren dort mehrere Kugelhahnventile eingeschraubt, über die zum einen das Hydrolysegas abgeführt sowie zum anderen Konzentrat und Permeat zurückgeführt wurde. Zur Durchmischung war ein horizontales Haspelrührwerk, das über einen Gleichstrommotor ($P_{\text{max}} = 450 \text{ W}$, $M_{\text{max}} = 9,7 \text{ Nm}$, Fa. unite motor) im Intervall ($t_{\text{on}} = 60 \text{ s}$, $t_{\text{off}} = 180 \text{ s}$) angetrieben wurde, installiert (Lindner et al., 2015). Auf der Seite des Gasdoms wurden am Ende der Rührwerkswelle zwei Bürsten befestigt, die die Lochsiebplatte reinigen und somit eine vollständige Verblockung des Siebs inkl. der Gaze durch Feststoffe verhindern sollten. Der Hydrolysereaktor war isoliert und wurde mithilfe von acht elektrischen Heizfolien (Fa. thermo Flächenheizungs GmbH) mit einer Gesamtleistung von $P = 1600 \text{ W}$ auf $T = 55 \text{ °C}$ beheizt. Im Flüssigkeitssegment waren eine pH-Stabsonde (Orbisint CPS11D, Fa. Endress+Hauser) und ein Widerstandsthermometer mit Anschlusskopf (PT 100, Fa. JUMO) installiert.

Zur Inbetriebnahme wurde der HR mit 80 L Wasser, 20 L Dünngülle, 190 g Essigsäure (60 %), 140 g Milchsäure (90 %), 2 kg Maissilage und 1 kg Gärrest befüllt (s. Tab. 3.1). Die Dünngülle weist eine hohe Pufferkapazität auf, woraus sich verfahrenstechnische Vorteile ergeben. Zum einen dient sie, in Verbindung mit den Gärresten, als Inokulum für den HR, zum anderen als Pufferlösung für das Hydrolysat.

Tab. 3.1: Protokoll zur Befüllung des Hydrolysereaktors bei Inbetriebnahme mit Silage, im Speziellen mit Maissilage

Parameter	Masse [kg]	Volumen [L]
Leitungswasser		80
Dünngülle		20
Essigsäure (60 %)	0,19	($\cong 0,18$)
Milchsäure (90 %)	0,14	($\cong 0,12$)
Maissilage	2	
Gärreste	1	

Das pH-Wert Optimum für die thermophile Hydrolyse bewegt sich im Bereich von $\text{pH} \approx 5,7 - 6,0$ (vgl. Kap. 2.4.1). Da in der vorliegenden Arbeit kein Methanreaktor zum Einsatz kam und somit die Pufferkapazität des MR-Effluents, das bei einem Gesamtkonzept (HR + MF + MR) kontinuierlich zur pH-Wert Anhebung in den HR zurückgeführt wird, wegfiel, musste auf in Leitungswasser gelöstes Natriumcarbonat-Decahydrat (Fa. Merck) zurückgegriffen werden, wenn der pH-Wert des Hydrolysereaktors auf ein zu niedriges Niveau ($\text{pH} \leq 5,4$) sank. Der Hydrolysereaktor wurde mit Maissilage gefüttert, sobald der pH-Wert die Randbedingung $\text{pH} > 5,9$ überschritt. Dabei variierten die Fütterungsintervalle in der Regel zwischen

ein- bis zweimal täglich, wobei die Silagemenge in der Regel 1 kg pro Tag betrug. Falls der pH-Wert nach kurzen Stillstandzeiten zu stark angestiegen war, konnte dieser durch die Zugabe von Zucker ($m_Z \leq 100$ g) effektiv und schnell gesenkt werden, da letzterer von den Mikroorganismen des Hydrolysereaktors ohne Zwischenschritte direkt in organische Säuren verstoffwechselt wird (Acidogenese, vgl. Abb. 2.9).

3.2 Analysierte Parameter des Hydrolysats und Permeats

Durch den Einsatz einer Membranfiltrationsstufe wird die Zusammensetzung des Hydrolysereaktoreffluents (Hydrolysat) auf verschiedene Weisen alterniert. Zur Dokumentation der Auswirkungen des spezifischen Separationsschrittes wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit mehrere wichtige Parameter der Hydrolysat- bzw. Permeatlösungen analysiert. Im Folgenden werden die verwendeten Methoden, die für eine Charakterisierung der wässrigen Hydrolysat- und Permeatproben notwendig sind, beschrieben.

3.2.1 TC, TOC und DOC

Durch die Analyse der Summenparameter TC (total carbon), TIC (total inorganic carbon), TOC (total organic carbon) und DOC (dissolved organic carbon) können Rückschlüsse auf die Konzentrationen organischer Bestandteile einer Probe getroffen werden. Zwischen TC, TIC und TOC besteht folgender Zusammenhang,

$$TC = TIC + TOC \quad \left[\frac{g}{L} \right] \quad (3.1)$$

wobei bei diesem Differenzverfahren zuerst der gesamte organische Kohlenstoff (TC) und anschließend in einem zweiten Schritt der anorganische Kohlenstoff (TIC) einer Probe bestimmt wird. Anhand von Gl. 3.1 kann dann der TOC-Gehalt berechnet werden. Zu den anorganischen Kohlenstoffverbindungen, die zum TC beitragen, zählen u. a. Carbonat, Hydrogencarbonat, Kohlenstoffdioxid (CO_2) und elementarer Kohlenstoff (Memminger, 2007). Der TOC-Gehalt kann allerdings auch im Direktverfahren als nicht ausblasbarer organischer Kohlenstoff (NPOC = non-purgeable organic carbon) bestimmt werden, wofür die Probe zunächst angesäuert werden muss. Dabei wird der anorganische Kohlenstoff der zu analysierenden Probe in CO_2 umgewandelt und anschließend mit einem Inertgas ausgeblasen. Durch dieses Verfahren werden allerdings auch leicht flüchtige organische Substanzen und Säuren ausgetragen.

Der DOC-Gehalt umfasst im Gegensatz zum TOC nicht die Gesamtheit aller organischen Verbindungen einer Probe sondern nur die, die in gelöster Form vorliegen. Die Abgrenzung zwischen partikulären und gelösten Stoffen ist analytisch festgelegt und erfolgt durch Filtration der Probe über einen Polymere Membranfilter mit einer Porengröße von $0,45 \mu m$ (vgl. Kap. 2.2). Inhaltstoffe, die diesen $0,45 \mu m$ Filter passieren, gelten per Definition als gelöst (Höll & Niessner, 2010). Die Rückstände auf dem Polymerfilter werden als ungelöste, partikuläre oder suspendierte Substanzen bezeichnet (Gujer, 2006). Dabei sind TC, TIC, TOC und DOC Summenparameter, die den in organischen Verbindungen vorliegenden Kohlenstoff einer Probe charakterisieren, jedoch keine Aussage über die Art der organischen Verbindungen zulassen. Die TOC-Analyseverfahren basieren für gewöhnlich auf der vollständigen Oxidation des organischen Kohlenstoffs. Dies kann entweder thermisch durch Verbrennung oder nasschemisch durch ein Oxidationsmittel in Kombination mit UV-Licht geschehen. Das dabei entstandene CO_2 wird durch ein Trägergas zu einem Detektor

geleitet. Die Messungen zur Bestimmung der TOC- und DOC-Konzentrationen wurden in der vorliegenden Arbeit mit dem Shimadzu Total Carbon Analyzer TOC-5000 vorgenommen. Das Funktionsprinzip des Messgerätes beruht auf der Oxidation der vorhandenen organischen Kohlenstoffverbindungen zu CO_2 bei $680\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Verbrennungsrohr. Das entstehende CO_2 wird mithilfe von N_2 (Trärgas) einem nicht-dispersiven Infrarotsensor (NDIRS) zugeführt und dort detektiert. Der NDIRS gibt ein analoges Signal aus, dessen Peakfläche mittels Software in die TOC-Konzentration umgerechnet wird. Das Gerät weist zwei Messbereiche von $0 - 20\text{ mg/L}$ und $20 - 100\text{ mg/L}$ auf. Sowohl der TOC- als auch der DOC-Gehalt von Hydrolysat und Permeat lagen weit über dieser Bestimmungsgrenze, sodass die Proben nur stark verdünnt ($1:100 - 1:1000$) gemessen werden konnten. Zur Analyse der DOC-Konzentrationen wurden die Proben vor der Verdünnung mit einem $0,45\text{ }\mu\text{m}$ Spritzenfilter aus Polyethersulfon (Hersteller: VWR und MN) vorgefiltert. Wird im Folgenden von gelösten Inhaltsstoffen gesprochen, wurden die Proben vor der Analyse immer mit dieser Art von PES-Spritzenfilter ($d_{\text{poren}} = 0,45\text{ }\mu\text{m}$) der genannten Hersteller vorbereitet.

3.2.2 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) stellt neben den TOC- bzw. DOC-Messungen einen weiteren Standardparameter zur Bestimmung der organischen Belastung einer wässrigen Lösung dar. Der CSB gibt dabei die Menge an Sauerstoff (O_2) an, die für die Totaloxidation der organischen Stoffe benötigt würde, wenn O_2 das Oxidationsmittel wäre. Für die Analyse des chemischen Sauerstoffbedarfs wird Kaliumdichromat als Oxidationsmittel eingesetzt und der Verbrauch von diesem in O_2 umgerechnet (Grohmann et al., 2011). Folglich ist der CSB ein Maß zur Bestimmung aller oxidierbaren Stoffe. Zu beachten ist, dass diese Methode nicht nur die oxidierbaren organischen Bestandteile, sondern auch die anorganischen Verbindungen, wie Bromid- oder Sulfitionen, erfasst. Generell sind diese aber bei Abwässern und Hydrolysat auf Basis von Silage zu vernachlässigen. Der CSB kann u. a. mit Küvettenschnelltests ermittelt werden. Zur Bestimmung der CSB-Konzentration auf Basis solcher Schnelltests wird die vorgegebene Probenmenge mit einer definierten Menge Kaliumdichromat als Oxidationsmittel und Silbersulfat als Katalysator bei $148\text{ }^\circ\text{C}$ gekocht. Im Anschluss daran wird das nicht verbrauchte Kaliumdichromat photometrisch bestimmt und darüber die CSB-Konzentration der Probe errechnet (Imhoff et al., 2009).

In der vorliegenden Arbeit wurde der CSB-Gehalt von Hydrolysat- und Permeatproben auf Grundlage der Küvettentests LCK 915 (Messbereich: $5 - 60\text{ g/L}$) sowie LCK 014 ($1 - 10\text{ g/L}$) bestimmt. Dafür musste in Abhängigkeit des Schnelltests entweder eine Vorverdünnung stattfinden oder die Probe konnte direkt in die jeweilige Küvette pipettiert werden. Danach wurden die Proben in einem Trockenthermostat (Fa. Hach Lange, LT200) für zwei Stunden auf $148\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Schließlich wurden die CSB-Konzentrationen der abgekühlten Proben durch ein Spektralphotometer (Fa. Hach Lange, DR3900) erfasst und berechnet.

3.2.3 Analyse der Kationen

Für die Charakterisierung des Hydrolysats wurden die Konzentrationen der Kationen mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES = inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy) bestimmt. Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) deshalb, weil die für die Zündung und Aufrechterhaltung des Plasmas notwendige Energie induktiv erzeugt wird (Adinolfi et al., 2000). Das

induktiv erzeugte Plasma ($T_{max} \approx 8000$ K) ist ein im Hochfrequenzfeld ionisiertes Gas (meist Argon), das die in der Probe enthaltenen Metallkationen atomisiert, teilweise auch ionisiert, und die Atome anregt, sodass diese ein charakteristisches Lichtspektrum emittieren, das dann optisch (OES) detektiert wird (Adinolfi et al., 2000). Die ICP-OES ist eine Vergleichsmethode, was bedeutet, dass die Ermittlung des Gehalts der Elemente in der Probelösung im Vergleich zu einer Bezugslösung erfolgt. Letztere muss aus Standards mit einer hohen Reinheit hergestellt sein, da das Plasma die Spektren aller in der Probe vorhandenen Elemente gleichzeitig emittiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Vista-PRO CCD (Fa. Varian) verwendet. Alle Proben wurden mit einem Prozent Salpetersäure (65 %) angesäuert, wobei der Verdünnungseffekt für die Auswertung vernachlässigt wird. Ungefilterte Proben mussten vor der Messung mit Säure aufgeschossen werden. Lediglich die Ammonium-Ionenkonzentrationen (NH_4^+) wurden nicht mittels ICP-OES sondern anhand eines Ionenaustauschchromatographen detektiert (vgl. Kap. 3.2.5).

3.2.4 Analyse der Anionen

Die Anionenkonzentrationen des Hydrolysats bzw. Permeats wurden mittels Ionenaustauschchromatographie (IC) analysiert. Bei diesem Verfahren erfolgt die Trennung der mobilen Phase durch Ionenaustausch an einer stationären Phase mit geladenen funktionellen Gruppen. Folglich ist der wichtigste Bestandteil des Ionenaustauschchromatographen die analytische Trennsäule mit den geladenen funktionellen Gruppen (Trägermaterial), die in Abhängigkeit des nachzuweisenden Analyten reversibel Gegenanionen (z. B. Anionen beim Anionenaustauscher) gebunden haben. Durch die simultane Injektion eines Eluenten mit Gegenionen, die sich in der Nähe der funktionellen Gruppen befinden, können diese gegen die in der mobilen Phase befindlichen Analytionen ausgetauscht werden. Dabei treten die Analytionen mit der stationären Phase in Wechselwirkung. Durch ihre unterschiedliche Affinität zur stationären Phase werden die verschiedenen Ionenarten voneinander getrennt. Die Detektion der Zielanalyten erfolgt dann über die elektrische Leitfähigkeit (Grohmann et al., 2011).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Quantifizierung der Anionenkonzentrationen im Hydrolysats und Permeat das Ionenchromatographiesystem 790 Personal IC (Fa. Metrohm) eingesetzt. Zur chromatographischen Trennung wurde eine Metrosep A Supp 5 Anionenaustauschersäule (100 mm · 4 mm) eingesetzt. Als Eluent diente eine Carbonat-Mixtur auf Basis einer Natriumhydrogencarbonatkonzentration von 1,0 mmol/L und einer Natriumcarbonatkonzentration von 3,2 mmol/L. Da die Trennsäule sehr feine Kapillaren aufweist, mussten zum einen die ungefilterten Proben des Hydrolysats vor der Analyse stark verdünnt und zum anderen die Messungen derselben auf ein Minimum reduziert werden.

3.2.5 Analyse der organischen Säuren

Die Analyse der org. Säuren und von NH_4^+ erfolgte, wie bei der Bestimmung der Konzentration der Anionen, mittels IC. Zur chromatographischen Trennung wurde das Gerät 881 Compact IC pro (Fa. Metrohm) mit einer Metrosep Organic Acids Kationenaustauschersäule (250 mm · 7,8 mm) betrieben. Zum Schutz der Säule vor Verunreinigungen wurde zusätzlich der Metrosep Organic Acids Guard/4.6 (Fa. Metrohm) in das System eingesetzt. Die Suppression erfolgte mit Lithiumchlorid bei einer Konzentration von 30 mmol/L. Trotz der Installation des Trennsäulenschutzes mussten für die Messungen der organischen

Säuren die ungefilterten Proben (Hydrolysat) stark verdünnt werden. Um die Belastung für den IC so gering wie möglich zu halten, wurden auch diese Messungen auf ein Minimum reduziert. Unter anderem durch das Aufstellen einer Ionenbilanz wurde festgestellt, dass im Mittel nur etwa 50 - 70 % des gemessenen DOCs auf die analysierten Parameter von IC und ICP zurückzuführen waren. Um diese Lücke hinsichtlich der gemessenen Säuren schließen zu können, wurde parallel zur Analyse mit dem IC die Summe der organischen Säuren als Essigsäureäquivalent mit den Küvettestests LCK365 (Fa. Hach Lange) gemessen.

3.2.6 Ionenbilanz und Dissoziationsgrad

Zur Überprüfung, ob durch die oben beschriebenen Messmethoden (IC und ICP) alle Ladungsträger bzw. Ionen erfasst wurden, musste eine Ionenbilanz aufgestellt werden. Dazu wurden sowohl die Konzentrationen der Kationen als auch die der Anionen von der jeweiligen Massenkonzentration β_i [mg/L] in das dazugehörige Milliäquivalent [meq/L] umgerechnet. Dies erfolgte gemäß

$$c_{\text{eq}} = z \cdot c = z \cdot \frac{n}{V} \Leftrightarrow \beta_{\text{eq}} = z \cdot \beta = z \cdot \frac{m}{V} \Rightarrow c_{\text{eq}} = z \cdot \frac{m}{V \cdot M} = z \cdot \frac{\beta}{M} \quad \left[\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right] \quad (3.2),$$

wobei n die Stoffmenge [mmol], c die Stoffmengenkonzentration [mmol/L], V das Volumen [L], m die Masse [mg], z die Ladungszahl [meq/mmol] und M die molare Masse [mg/mmol] darstellen. Für das Beispiel eines Ca^{2+} Kations, das in einer Probe mit einer Massenkonzentration von $\beta_{\text{Ca}^{2+}} = 900$ mg/L vorliegt, würde sich somit

$$c_{\text{eq, Ca}^{2+}} = z \cdot \frac{\beta}{M} = 2 \left[\frac{\text{meq}}{\text{mmol}} \right] \cdot \frac{900 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{40,08 \left[\frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right]} = 44,9 \left[\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right] \quad (3.3)$$

ergeben. Zur Berechnung einer Ionenbilanz muss allerdings der pH-Wert berücksichtigt werden, da organische Säuren bei einem pH-Wert von $\text{pH} \leq 5,9$ nicht vollständig dissoziiert vorliegen (Binnewies et al., 2015). In Wasser kann der Dissoziationsgrad α einer einprotonigen Säure HA mit der Ausgangskonzentration c_0 nach dem Konzept von Brønsted und Lowry über die Gleichgewichtsreaktion



mit

$$c_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \leftrightarrow c_0 = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-) \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \quad (3.5)$$

wie folgt

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c_0} \quad [-] \quad (3.6)$$

beschrieben werden. Der Anteil nicht dissoziierter Säure α^* kann demnach zu

$$\alpha^* = \frac{[\text{HA}]}{c_0} = 1 - \alpha \quad [-] \quad (3.7)$$

bestimmt werden. Die Gleichgewichtskonstante K_S

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \quad (3.8)$$

der Reaktionsgleichung (Gl. 3.4) wird auch als Säurekonstante bezeichnet, wobei der pK_S -Wert

$$pK_S = -\log_{10} \left(\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \right) = -\log_{10} \left(K_S \cdot \frac{\text{L}}{\text{mol}} \right) \quad [-] \quad (3.9)$$

den negativen dekadischen Logarithmus des Zahlenwerts der Säurekonstante und somit die Säurestärke beschreibt (Binnewies et al., 2015). Dementsprechend ist eine Säure umso stärker, je geringer ihr pK_S -Wert ist. Durch die Kombination von Gl. 3.8 und der Massenerhaltung der Säure in der Lösung aus Gl. 3.5 kann der Dissoziationsgrad α folgendermaßen

$$\alpha = \frac{K_S}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_S} \quad [-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_S \cdot \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \quad (3.10)$$

umgeformt werden (Christian et al., 2013). Aus dieser Gleichung kann gefolgert werden, dass der Dissoziationsgrad α einer bestimmten einprotonigen Säure mit bekanntem pK_S -Wert nur vom pH-Wert

$$\text{pH} = pK_S + \log_{10} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) \quad [-] \Rightarrow \alpha = \frac{10^{\text{pH} - pK_S}}{10^{\text{pH} - pK_S} + 1} \quad [-] \quad (3.11)$$

der wässrigen Lösung abhängt (Binnewies et al., 2015). Die anhand von Gl. 3.11 berechneten Dissoziationsgrade der organischen Säuren müssen für die Ionenbilanz mit den gemessenen Konzentrationen und dem jeweiligen pH-Wert der wässrigen Lösung korreliert werden. In Tab. 3.2 sind die Dissoziationsgrade von verschiedenen organischen Säuren beispielhaft für einen mittleren pH-Wert von 5,75 berechnet worden, wobei die pK_S -Werte ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) Riedel (2010) entnommen sind.

Tab. 3.2: Berechnung des Dissoziationsgrades α für die im Hydrolysat gemessenen organischen Säuren bei einem mittleren pH-Wert von 5,75

Säure	pK_S	pH	α
Ameisensäure (C_1)	3,77	5,75	0,99
Essigsäure (C_2)	4,76	5,75	0,91
Propionsäure (C_3)	4,87	5,75	0,88
Buttersäure (C_4)	4,82	5,75	0,89
Isobuttersäure (C_4)	4,86	5,75	0,89
Milchsäure (C_3)	3,90	5,75	0,99
Valeriansäure (C_5)	4,84	5,75	0,89

Die in Tab. 3.2 aufgelisteten organischen Carbonsäuren werden als mittelstarke Säuren klassifiziert (Binnewies et al., 2015). Umso niedriger der pH-Wert einer wässrigen Lösung ist, desto größer ist der Anteil einer mittelstarken Säure, der undissoziiert vorliegt. Im Vergleich dazu kann eine sehr starke Säure, wie z. B. Salzsäure (HCl) mit einem pK_S -Wert von -7, bereits bei einem pH-Wert von 1 vollständig dissoziiert sein (Riedel, 2010).

3.2.7 Bestimmung von Feststoffgehalten im Hydrolysat (TR, oTR, VS)

Zur Bestimmung von Feststoffen im Hydrolysat wurden der Trockenrückstand (TR), der organische Trockenrückstand (oTR) sowie die festen aber flüchtigen Bestandteile (VS = volatile solids) gemessen. Dabei gibt der Trockenrückstand, auch Abdampfrückstand oder Gesamttrockenrückstand (TDS = total dissolved solids), den Massenanteil aller gelösten suspendierten Feststoffe einer Probe an. Der Trockenrückstand erfasst dabei alle nichtflüchtigen organischen und anorganischen Rückstände, während durch den Filtrattrockenrückstand (TSS = total suspended solids) nur die gelösten Inhaltsstoffe gemessen werden (vgl. Abb.

3.3). Für die Messung des Trockenrückstands wird eine genau definierte Probenmenge in einem Trockenschrank bei $T = 105 \text{ °C}$ verdampft. Die Analyse erfolgt dabei gravimetrisch in drei Schritten, indem zuerst der leere Keramiktiegel, anschließend der Tiegel inkl. Probenmenge vor und abschließend nach der Trocknung gewogen wird. Über die Gewichts Differenz kann dann der TR-Gehalt

$$\text{TR} = \frac{m_P - m_W}{m_P} \left[\frac{\text{kgTS}}{\text{t}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{gTS}}{\text{kg}} \right] \Leftrightarrow \text{TR} = \frac{m_P - m_W}{V_P} \left[\frac{\text{kgTS}}{\text{m}^3} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{gTS}}{\text{L}} \right] \quad (3.12)$$

bestimmt werden, wobei m_P bzw. V_P die Masse respektive das Volumen der Probe sowie m_W die Masse des verdampften Wassers abbilden. Der Trockenrückstand kann in den in Gl. 3.12 angegebenen Einheiten bezogen auf die Trockensubstanz (TS) oder aber auch in Massenprozent angegeben werden (Gujer, 2006). Im Anschluss an die Bestimmung des Trockenrückstands kann der organische Trockenrückstand (oTR), auch Glühverlust (GV) genannt, anhand der bereits getrockneten Probe bestimmt werden. Dazu wird die getrocknete Probe (m_{TR}) der TR-Messung bei $T \geq 550 \text{ °C}$ verglüht und anschließend gewogen (m_{GR}). Über die Differenz von Trocken- und Glührückstand können oTR bzw. Glühverlust

$$\text{oTR} = \text{GV} = \frac{m_{TR} - m_{GR}}{m_{TR}} \cdot 100 \quad [\% \text{ oTS}] \quad (3.13)$$

berechnet werden, wobei das Ergebnis in der Regel in Massenprozent bezogen auf die Trockensubstanz als oTS (organische Trockensubstanz) angegeben wird. Während oTR bzw. GV dem organischen Anteil der Probe entsprechen, gibt der Glührückstand (GR) die Menge der anorganischen Substanzen an. Bei der Analyse ist allerdings zu beachten, dass beim Verglühen einer Probe auch chemisch gebundenes Wasser in die Bilanzierung einfließt. Die festen aber flüchtigen Bestandteile (VS) können mithilfe von Gl. 3.14

$$\text{VS} = \frac{m_{TR} - m_{GR}}{m_P} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.14)$$

bestimmt werden. Für die Berechnung des VS-Gehalts wird also die durch das Glühen erhaltene Differenz nicht auf die Masse des Trockenrückstands, sondern auf die Gesamtprobenmasse m_P bezogen. Das Ergebnis liefert die in der Probe suspendierten flüchtigen Stoffe und wird in Massenprozent angegeben (Spellman, 2014).

3.2.8 Analyse des Methanbildungspotentials

Da die implementierte Mikrofiltrationsstufe eine möglichst geringe bzw. bestenfalls keine Auswirkung auf die Methanbildung von Hydrolysat und Permeat haben sollte, mussten Batchversuche zur Messung des biochemischen Methanpotentials durchgeführt werden. Für die Bestimmung des Methanpotentials bei der anaeroben Vergärung existieren mehrere Messmethoden (Jingura & Kamusoko, 2017). Zur Analyse von Hydrolysat- und Permeatproben wurde in der vorliegenden Arbeit auf eine Erweiterung des konventionellen biochemischen Methanpotentialtests (BMP) zurückgegriffen. Die Akkumulation des produzierten Methanvolumens über die Zeit wurde dabei mithilfe des automatisierten Methanpotentialtestsystems AMPTS II (Fa. Bioprocess Control AB) erfasst. Der idealisierte Aufbau des Systems inkl. Batchreaktor ($V_{ges} = 500 \text{ mL}$) und Methandetektor ist in Abb. 3.2 skizziert. Das Gesamtsystem hat eine maximale Kapazität von fünfzehn Reaktoren, die parallel betrieben werden können. Jeder Reaktor wird durch ein Wasserbad ($T = 37 \text{ °C}$) kontinuierlich beheizt und ist mit einem Rührwerk ausgestattet, das im Rahmen der Arbeit

diskontinuierlich ($t_{on} = 60$ s, $t_{off} = 120$ s) betrieben wurde. Im Gegensatz zum standardisierten BMP-Test wird bei dieser Versuchskonfiguration nicht das gesamte Biogas, sondern lediglich die CH_4 Produktion gemessen. Dafür wird das in den einzelnen Batchreaktoren gebildete Biogas über eine NaOH Lösung ($c_{\text{NaOH}} = 3$ mol/L) geleitet und dort absorbiert. Saures Gas, v. a. CO_2 , löst sich in der basischen Lösung, sodass im nachgeschalteten Detektor, dessen Messprinzip auf einer Verdrängungs- und Auftriebsmethode beruht, nur der Methananteil des produzierten Biogases erfasst wird. Die detektierten Gasmengen werden simultan an einen Computer übertragen, dort aufgezeichnet und können z. B. als akkumuliertes Methanvolumen über die Zeit ausgegeben werden.

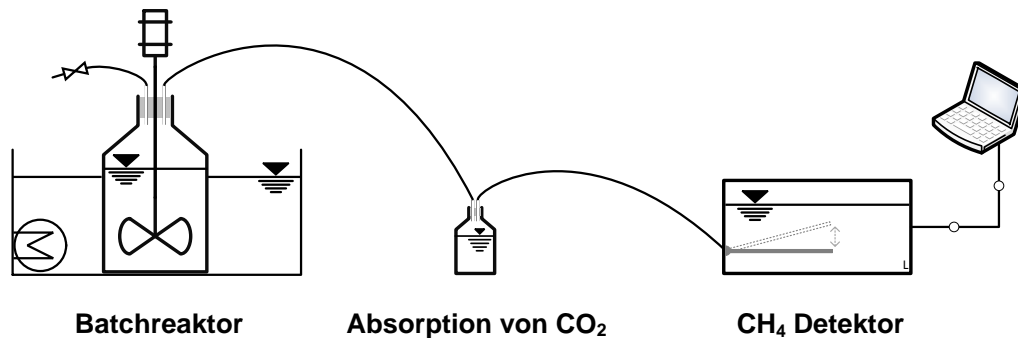


Abb. 3.2: Vereinfachte Darstellung des Versuchsaufbaus (AMPTS II) zur Messung des Methanpotentials von Hydrolysat und Permeat

Zur Messung des Methanpotentials von Hydrolysat bzw. Permeat wurden die Proben ($V_{\text{Probe, ges}} = 400$ mL) in den Batchreaktoren mit Faulschlamm (FS) im Verhältnis 3:1 inokuliert, d. h. 300 mL FS (V_{FS}) wurden mit 100 mL Hydrolysat ($V_{\text{Hydr.}}$) bzw. Permeat ($V_{\text{Perm.}}$) gemischt. Reiner Faulschlamm ($V_{\text{FS}} = 400$ mL) diente dabei als Referenzmessung. Zur Gewährleistung anaerober Bedingungen wurden die befüllten Batchreaktoren vor dem Start eines Experiments mit Stickstoff (N_2) für $t_{\text{N}_2} = 2$ min begast. Um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit zu garantieren, wurden alle Proben einer Versuchsreihe in dreifacher Ausführung gemessen.

3.2.9 Elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert

Die elektrische Leitfähigkeit σ beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes bzw. einer Lösung elektrischen Strom zu leiten. Dabei tragen in wässrigen Lösungen alle Anionen und Kationen zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Verschiedene Ionen weisen eine unterschiedliche spezifische Leitfähigkeit auf, was auf deren Beweglichkeit, Ladung und der Temperatur der Lösung beruht. Die elektrische Leitfähigkeit σ [$\text{S/m} \triangleq 1/(\Omega \cdot \text{m})$] ist definiert als der reziproke Wert des spezifischen elektrischen Widerstands. Elektrische Leitfähigkeitsmessungen von wässrigen Lösungen basieren auf Widerstandsmessungen eines hochfrequenten Wechselstroms, der die Polarisation der Ladungsträger an den Elektroden verhindert (Höll & Niessner, 2010). Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit dem Multimeter WTW Multi 350i (Fa. Xylem) und der Leitfähigkeitsmesszelle WTW TetraCon 325 (Fa. Xylem) erfasst. Die Trübung einzelner Hydrolysat- und Permeatproben wurde mit dem Turbidimeter Ratio/XR (Fa. Hach Lange) bestimmt.

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwerts der Konzentration hydratisierter H_3O^+ - bzw. H^+ -Ionen

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\text{mol} \cdot \text{L}} \right) = -\log_{10} \left(\frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol} \cdot \text{L}} \right) \quad [-] \quad (3.15)$$

und damit ein Maß für die Säure/Base-Eigenschaften einer wässrigen Lösung (Binnewies et al., 2015). Der pH-Wert kann über die Potentialdifferenz mittels einer Elektrode gemessen werden. In der Regel werden dafür Glaselektroden verwendet, die aus einer Glasmembran, einer gesättigten Silberchloridlösung (Referenzelektrode) und einem Puffer (Phosphatpuffer) bestehen (Ender, 2014). Üblicherweise wird der Stromkreis über ein Diaphragma mit zusätzlichem Elektrolyt (z.B. KCl-Lösung) geschlossen, welches in Kontakt mit der zu messenden Lösung steht (Kenkel, 2013). Bei der Messung des pH-Wertes bildet sich in Abhängigkeit der H^+ -Ionen ein elektrisches Potential an der Glasmembran aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen von innerer und äußerer Lösung aus. Das entstehende Potential ist direkt proportional zum pH-Wert der Lösung, in die der pH-Sensor eingetaucht wird (Kenkel, 2013). Die pH-Werte der Hydrolysat- und Permeatproben wurden mit dem oben genannten Multimeter und der pH-Elektrode WTW SenTix 41 (Fa. Xylem) bestimmt.

3.3 Membranen und Membrananlagen

Im folgenden Kapitel werden zum einen der Versuchsaufbau für die Vorfiltrationsversuche sowie zum anderen die für die Langzeitversuche implementierten Membrananlagen (Cross-Flow und Semi-Dead-End) inkl. der verwendeten Membranen detailliert beschrieben.

3.3.1 Vorfiltrationsversuche mit Polymermembranen

Das Permeat der Vorfiltrationsversuche zur Bestimmung der optimalen Porengröße für die in den Langzeitexperimenten zu verwendenden Membranen wurde mithilfe von Polymermembranen durch Vakuumfiltration generiert. Unter Verwendung von Polymermembranen (Filterpapier) mit einem Porendurchmesser von $0,45 \mu\text{m}$ wird der in Abb. 3.3 dargestellte Versuchsaufbau in der kommunalen Abwasseranalytik in der Regel zur Trennung von gelösten und ungelösten Inhaltsstoffen eingesetzt (vgl. Kap. 3.2).

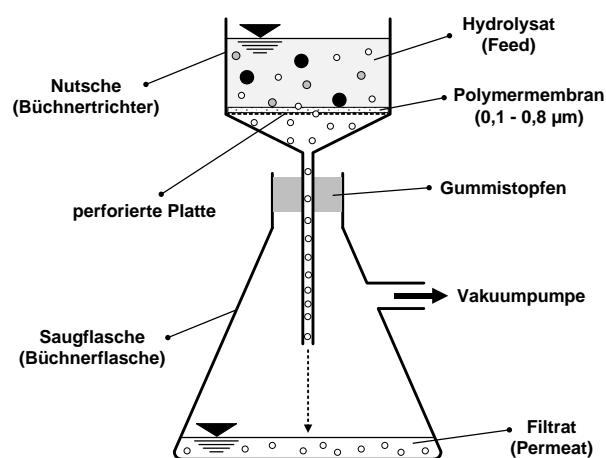


Abb. 3.3: Versuchsaufbau für die Vorfiltrationsversuche mit Polymermembranen zur Bestimmung der optimalen Trenngrenze der Membranen für die Langzeitversuche

Der Versuchsaufbau für die Unterdruckfiltration besteht aus einer Nutsche bzw. einem Büchnertrichter und einer Saugflasche, deren seitliche Öffnung mit einer Vakuumpumpe verbunden ist (s. Abb. 3.3). Die Nutsche weist eine offene Filterkammer auf, in die das Probenvolumen geschüttet wird, und hat im Gegensatz zu einem Trichter einen flachen Boden (perforierte Platte). Die perforierte Platte wurde mit verschiedenen Polymermembranen mit Porengrößen von 0,1 - 0,8 μm abgedeckt. Die dafür verwendeten Polymermembranen aus Polyethersulfon (PES, Fa. Membrana) und Celluloseacetat (CA, Fa. Sartorius) sind in Tab. 3.3 aufgelistet.

Tab. 3.3: Zusammenstellung der für die Unterdruckfiltration verwendeten Polymermembranen inkl. Porengröße und Membranmaterial

d_{Poren} [μm]	Membranmaterial	Membrantyp
0,8	PES	MicroPES 8F
0,45	CA	11106-100
0,2	CA	11107-100
0,1	PES	MicroPES 1F PH

Zur Vermeidung von Kurzschlussströmen und für Reinigungszwecke wurde die Filterkammer vor Versuchsbeginn mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt und die Membran gespült. Der durch die Pumpe erzeugte Unterdruck bringt die für die Filtration notwendige treibende Kraft auf und bewirkt zudem, dass die Polymermembran gegen den perforierten Trichterboden gesaugt wird und diesen dadurch abdichtet (Sutherland, 2008). Nach diesem Spülvorgang wird das demineralisierte Wasser in der Saugflasche verworfen und es wird erneut ein Vakuum in der leeren Flasche erzeugt. Das Vakuum muss zur Gewährleistung der Abdichtung vor dem Befüllen der Filterkammer angelegt werden. Anschließend wird die offene Filterkammer mit der zu filtrierenden Suspension, in diesem Fall dem Hydrolysat, befüllt. Während des Filtrationsvorgangs passieren die gelösten Stoffe die Membran, wohingegen sich die Feststoffe an der Membranoberfläche absetzen und einen Filterkuchen bilden, der zu einem schnellen Abfall des Membranflusses führt. Die Trenngrenze der Filtration ist dann zudem filterkuchenbestimmt, wodurch das Ergebnis verfälscht werden kann (vgl. Dead-End Prozessführung in Kap. 2.1.2).

3.3.2 Laboranlage für den Cross-Flow Betrieb

Das idealisierte Fließbild der verwendeten Cross-Flow Membrananlage zur Aufbereitung von Hydrolysat ist Abb. 3.4 zu entnehmen. Das Hydrolysat gelangt aus einem Hochbehälter (HB, vgl. hierzu Abb. 3.8) über ein freies Gefälle in den Vorlagebehälter (VB) der Cross-Flow Anlage. Der Vorlagebehälter ($V_{VB} \approx 16 \text{ L}$) wird mit einem Füllstandssensor überwacht, der den Zulauf des Hydrolyats aus dem Hochbehälter ($V_{HB} \approx 10 \text{ L}$, s. Abb. 3.8) mithilfe eines pneumatischen Ventils (V-7) reguliert. Das im Vorlagebehälter bereitgestellte Hydrolysat, der sog. Feed, wird mit einer horizontalen Kreiselpumpe (P-1, 2HM7/A, Fa. Lowara) zur Membran gefördert. Vor der Membran erfasst ein digitaler Drucksensor (P1, Fa. PKP) den Eingangsdruck des Feedstroms vor dem Membranmodul (MF). Das Modul mit installierter keramischer Rohrmembran (s. Kap. 3.3.4) ist vertikal in der Anlage verbaut und wird von unten nach oben durchströmt. Am oberen Ende des Moduls gibt es einen Auslass auf der Innenseite der Membran, durch den der Retentat- bzw. Konzentratstrom zurück in den Vorlagebehälter geführt wird. Auf der Außenseite der Membran, also

der Permeatseite, befindet sich ein weiterer Flansch im Membranmodul, durch den das Permeat im freien Gefälle in den Permeatbehälter (PB, $V_{PB} \approx 20$ L) gelangt. Da sich der Feedstrom auf der Innenseite und das Permeat auf der Außenseite der Rohrmembran befinden, wird bei dieser Prozessführung auch von einer Inside-out Filtration gesprochen. Ein weiterer Sensor (P2, Fa. PKP) erfasst den Druck des Retentats. Die Differenz von P1 und P2 ergibt somit den reibungsbedingten Druckverlust des Feedvolumenstroms über die Membranmodullänge.

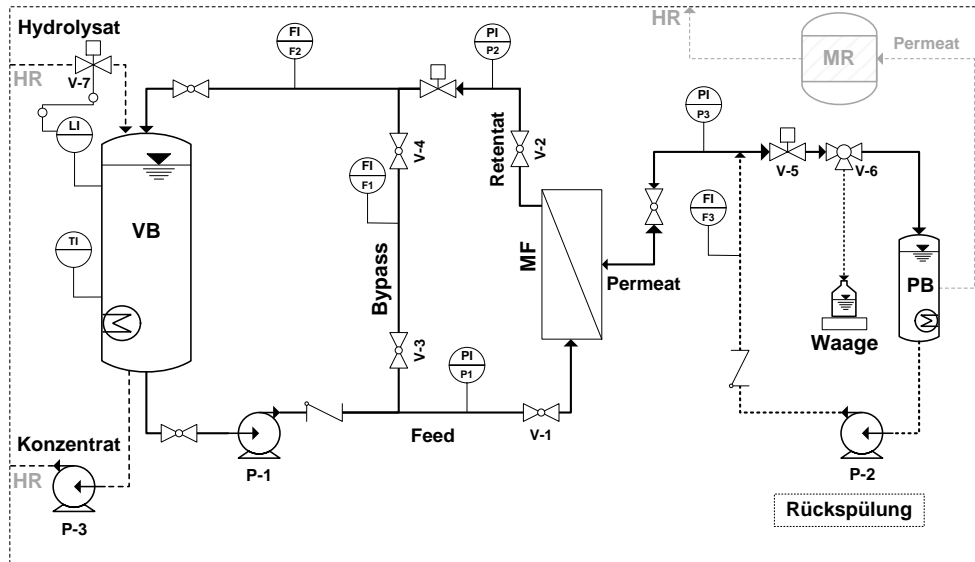


Abb. 3.4: Idealisertes Fließbild der keramischen Cross-Flow Membrananlage mit Bypass, Vorlagebehälter (VB), Permeatbehälter (PB) und angedeutetem Methanreaktor (MR)

Der Druck des Feedstroms am Moduleingang kann über den parallel geschalteten Bypass manuell über die Ventile V-3 und V-4 geregelt werden. Zur Ermittlung der Ausbeute der Membran werden der Volumenstrom des Bypasses (F_1 , Fa. Bürkert) und die Summe des Gesamtrückflusses (F_2 , Fa. Bürkert) aus Retentat und Bypass mit digitalen Durchflussmessern erfasst und bilanziert. Das Filtrat bzw. Permeat wird über ein freies Gefälle im Permeatbehälter gesammelt und für die Rückspülung bereitgehalten. Zur Berechnung der transmembranen Druckdifferenz TMP_{CF} bzw. Δp_{CF}

$$TMP_{CF} = \Delta p_{CF} = \frac{P1 + P2}{2} - P3 \quad [\text{bar}] \quad (3.16)$$

befindet sich permeatseitig zwischen Membranmodul und Permeatbehälter ein weiterer, allerdings analoger, Drucksensor (P3, Fa. PKP). Da der Durchflussmesser F3 die geringen Permeatvolumenströme unzuverlässig erfasste, erfolgte die Bestimmung des Durchflusses bezogen auf die spezifische Membranfläche A_M , der sog. Membranfluss J [$L/(m^2 \cdot h)$], gravimetrisch durch einen zeitlich definierten Zulauf ($t_1 = 120$ s, $t_2 = 60$ s oder $t_3 = 30$ s) in einen externen Behälter (z. B. Becherglas) mithilfe eines Dreiwegeventils (V-6). Zur Berechnung der Permeabilität P_{CF}

$$P_{CF} = \frac{m_i}{\rho_i \cdot A_M \cdot t_i \cdot \Delta p_{CF}} = \frac{J_i}{\Delta p_{CF}} \left[\frac{L}{m^2 \cdot h \cdot \text{bar}} \right] \quad (3.17)$$

musste während der Messphase das analoge Manometer P3 ausgelesen werden und vom gemittelten Druckverlust über das Modul subtrahiert werden (s. Gl. 3.16). Zur Wartung oder zum Ausbau des Membranmoduls mussten die Ventile V-1 und V-2 geschlossen werden. Das Konzentrat aus dem VB wurde mit einer

magnetgetriebenen Kreiselpumpe (P-3, 13MD, Fa. Iwaki) diskontinuierlich ($t_{on} = 10$ s, $t_{off} = 300$ s) zurück in den Hydrolysereaktor geführt.

Im beheizbaren PB wird das Permeat zur Rückspülung der Membran gesammelt und vorgehalten. Bei Einleitung der Rückspülung schließt sich das Magnetventil V-5 (Fa. Bürkert) automatisch, damit die horizontale Kreiselpumpe (P-2, 2HM4/A, Fa. Lowara) den für die Rückspülung nötigen Druck aufbauen kann. Während des Rückspülzyklus wird das Permeat invers durch die Membran gedrückt und fließt über die Konzentratrückführung wieder in den Vorlagebehälter zurück. Die Rückspülung kann nur eingeleitet werden, wenn die Cross-Flow Pumpe inaktiv ist, wobei letztere beim Rückspülungszyklus aus ist. Neben dem *TMP* kann auch die die Cross-Flow Geschwindigkeit v_{CF} über den Bypass mithilfe der Ventile V-3 bzw. V-4 sowie anhand des Durchflussmessers F1 respektive Manometers P1 eingestellt und reguliert werden. Durch die stetige Wärmezufuhr der Cross-Flow Pumpe muss die Anlage über eine Wärmetauscherspirale, an die ein Kryo-Thermostat (Fa. Julabo) angeschlossen ist, gekühlt werden. Die Membrananlage wird mittels der Automatisierungssoftware Zenon (Fa. Copa-Data) über einen integrierten Computer, welcher simultan auch die Werte der digitalen Sensoren aufzeichnet und speichert, betrieben.

3.3.3 Laboranlage für den Semi-Dead-End Betrieb

Neben der Cross-Flow Anlage wurde auch eine Semi-Dead-End Prozessführung untersucht. Das vereinfachte Fließschema dieses Membransystems inkl. externem Membranbehälter ist in Abb. 3.5 skizziert. Im Gegensatz zu den verwendeten Rohrmembranen bei der Querstromfiltration wurde beim Semi-Dead-End Betrieb permeatseitig ein Unterdruck mithilfe einer Membranpumpe P-4 (NF 1.10, Fa. KNF) angelegt.

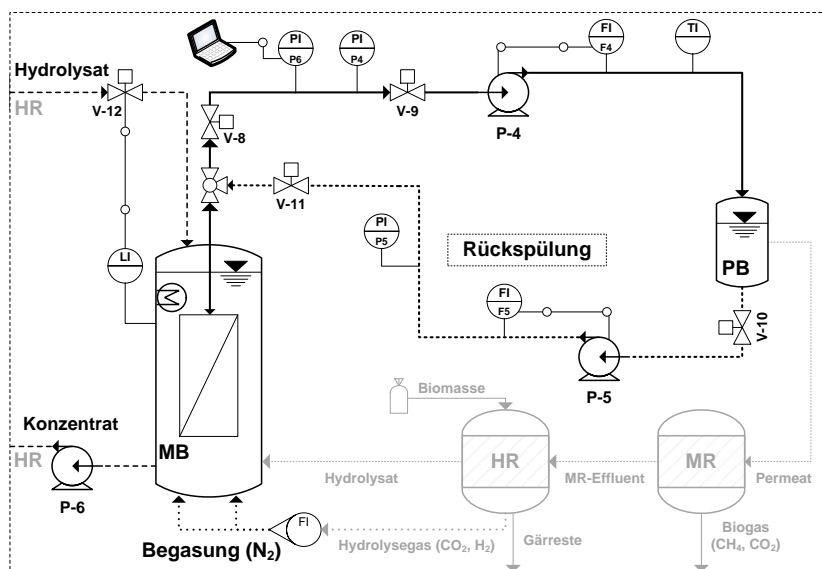


Abb. 3.5: Vereinfachtes Fließschema des Semi-Dead-End Systems mit Membranbehälter (MB), Permeatbehälter (PB) und angedeuteter geschlossener Wertschöpfungskette inkl. Hydrolyse- (HR) und Methanationsreaktor (MR)

Die Pumpe generiert die für die Filtration benötigte Druckdifferenz und stellt unter Vernachlässigung des hydrostatischen Drucks die einzige treibende Kraft zur Berechnung von Δp_{SDE} dar, wobei diese Annahme nur aufgrund des relativ flachen Membranbehälters ($H_{MB} \leq 16$ cm, $V_{MB} \leq 4,5$ L) zulässig war. Da der Unterdruck permeatseitig auf der Innenseite der keramischen Flachmembran (vgl. Kap. 3.3.4) angelegt wird

und sich die Feedlösung außerhalb der Membran befindet, wird diese Art der Prozessführung auch als Outside-in Filtration bezeichnet. Für die Filtration des Hydrolysats im dargestellten Semi-Dead-End Betrieb müssen lediglich die Ventile V-8 und V-9 geöffnet werden. Über die bereits erwähnte Membranpumpe P-4 wird dann ein permeatseitiger Unterdruck generiert, sodass das Filtrat auf die Innenseite der Membran gelangt und schließlich im Permeatbehälter (PB, $V_{PB} \leq 1$ L) aufgefangen wird. Durchfluss, Temperatur und Dichte des Permeats werden mithilfe eines Coriolis-Massendurchflussmessers F4 (M14, Fa. Bronkhorst) erfasst. Der Massendurchflussmesser regelt zudem den von P-4 generierten Volumenstrom, sodass ein konstanter Permeatfluss J unabhängig von der Deckschichtbildung über die gesamte Versuchsdauer aufrechterhalten werden kann. Die transmembrane Druckdifferenz, in diesem Fall der generierte Unterdruck, wurde über den Drucksensor P4 (Fa. Huba Control) und zusätzlich über das externe Manometer P6 (Fa. ACS-Control-System) erfasst. Letzteres wurde installiert, da Foulingprobleme innerhalb des Systems aufgetreten sind, die die permeatseitige Unterdruckmessung beeinträchtigt haben. Der externe Drucksensor P6 wurde über einen separaten Computer inkl. LabVIEW Software und Messkarte (USB-6008, Fa. NI) ausgewertet. Unter Vernachlässigung des hydrostatischen Drucks p_{hydro} errechnet sich die transmembrane Druckdifferenz TMP_{SDE} bzw. Δp_{SDE} während eines Filtrationszyklus damit zu

$$\Delta p_{SDE,1} = p_{hydro} - P4 \Rightarrow \Delta p_{SDE,1} = |P4| \Leftrightarrow \Delta p_{SDE,2} = |P6| \quad [\text{bar}] \quad (3.18),$$

wobei der generierte Unterdruck in Abhängigkeit des Foulingpotentials der zu filtrierenden Feedlösung und der damit einhergehenden Deckschichtbildung über die Zeit mehr oder weniger stark ansteigt. Um die Deckschichtbildung bestmöglich zu kontrollieren, wurde die Membran von unten mit Stickstoff (N_2) über in den Boden des Membranbehälters eingelassene poröse Aluminiumplatten ($d_{Poren} = 5 - 10 \mu\text{m}$) begast. Das einströmende Gasvolumen wurde analog über einen externen Durchflussmesser (Fa. Kobold) geregelt.

Die Füllstandüberwachung ist für die Semi-Dead-End Prozessführung elementar, da die Membran immer vollständig in dem Prozessmedium eingetaucht sein muss. Daher war der beheizbare Membranbehälter zur Gewährleistung einer vollständigen und kontinuierlichen Membranbedeckung mit einem Pegelsensor (Reedschalter) ausgestattet, der das pneumatische Ventil V-12 in Abhängigkeit des Füllstands öffnen oder schließen konnte, sodass dadurch der Feedstrom aus dem Hochbehälter (HB, vgl. Abb. 3.8) reguliert werden konnte. Die magnetgetriebene Kreiselpumpe P-6 (13MD, Fa. Iwaki) führte das Konzentrat diskontinuierlich ($t_{on} = 4$ s, $t_{off} = 180$ s) aus dem Membranbehälter zurück in den Hydrolysereaktor. Daraus resultierte eine hydraulische Verweilzeit von $\tau_{MB} \approx 12$ min, sodass eine zu starke Aufkonzentrierung im MB vermieden wurde. Zudem sollte die kurze Verweilzeit eine Methanbildung im Membranbehälter inhibieren.

Um die Rückspülung einzuleiten, mussten zum einen die Ventile V-10 und V-11 geöffnet sowie zum anderen das Ventil V-8 geschlossen werden. Im Anschluss daran konnte die installierte Flachmembran mithilfe der Membranpumpe P-5 (NF 1.60, Fa. KNF), deren Volumenstrom über den Durchflussmesser F5 (Fa. Titan Atrato) geregelt wurde, rückgespült werden. Simultan erfasste der Drucksensor P5 (Fa. Huba Control) den bei der Rückspülung aufgebauten Druck. Sowohl die Steuerung als auch die Datenerfassung der Membrananlage erfolgte über einen integrierten Computer mit LabVIEW Software. Da sowohl Permeat- (P-4) als auch Rückspülpumpe (P-5) mit einem nachgeschalteten Volumenstromregler rückgekoppelt waren, konnte für beide Zyklen ein exakter und kontinuierlicher Volumenstrom eingestellt bzw. geregelt

werden. Aufgrund dessen waren mit dem Semi-Dead-End System im Gegensatz zu der Cross-Flow Anlage gezielte Versuche zur Ermittlung eines kritischen Membranflusses $J_{krit,2}$ möglich (vgl. Kap. 4.3).

3.3.4 Verwendete Membranen

Neben dem Foulingverhalten der Membranen hat vor allem die Temperaturbeständigkeit im thermophilen Bereich (50 - 60 °C) bei der Vorauswahl der Module Probleme bereitet. Die meisten kommerziell verfügbaren Membranmodule sind für Betriebstemperaturen von $T_{max} = 40$ °C, im Extremfall bis zu $T_{max} = 50$ °C, ausgelegt. Aufgrund der hohen Hydrolysattemperatur ($T \geq 55$ °C) mussten die in den oben beschriebenen Anlagen installierten Membranen eine höhere Temperaturbeständigkeit aufweisen, sodass herkömmliche Membranmodule nicht für den Einsatz geeignet waren. Da Polymermembranen in der Regel nur bis $T \leq 40$ °C betrieben werden können, wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich keramische Rohr- und Flachmembranen verwendet. Die keramischen Rohrmembranen, die für die Cross-Flow Filtration zum Einsatz kamen, wurden in einem Edelstahlgehäuse ($d_{Modul} \approx 25$ mm, $L_{Modul} \approx 1000$ mm) fixiert. Die technischen Daten der verwendeten Membranen sind in Tab. 3.4 zusammengefasst. Die eingesetzten Rohrmembranen der Fa. *inopor* wurden auf Basis von Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), einer Modifikation von Aluminiumoxid (Al_2O_3), hergestellt.

Tab. 3.4: Technische Daten der verwendeten keramischen Rohrmembranen vom Typ 31 KR, NKR und SKR (Fa. inopor)

Rohrmembran		31 KR	NKR	SKR
A_M	[m ²]	0,315	0,209	0,132
d_{Poren}	[μm]	0,2 u. 0,8	0,2 u. 0,8	0,2
$d_{M,au\beta en}$	[mm]	25	25	25
L_M	[mm]	1000	1000	1000
Anzahl der Kanäle		31	19	7
d_{Kanal}	[mm]	3	3,5	6
Membranmaterial		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Die Membranen des Typs 31 KR und NKR standen jeweils mit den Porengrößen 0,2 μm und 0,8 μm zur Verfügung, allerdings wurden für die Langzeitversuche nur die Ausführungen mit $d_{poren} = 0,8$ μm verwendet. Der Membrantyp SKR wurde exklusiv mit einer Porengröße von $d_{poren} = 0,2$ μm untersucht. Ein optischer Vergleich der Anströmflächen und Kanalausbildungen der drei eingesetzten Cross-Flow Membrantypen ist Abb. 3.6 zu entnehmen.



Abb. 3.6: Gegenüberstellung der verwendeten keramischen Rohrmembranen vom Typ 31 KR (l), NKR und SKR (r.)

Im Gegensatz zum Cross-Flow System wurde in der Semi-Dead-End Anlage lediglich ein Membrantyp vom Hersteller *ceraflo* mit einer Trenngrenze von $d_{Poren} = 0,5 \mu\text{m}$ getestet. Die technischen Daten und Abmessungen der installierten Flachmembranen sind in Tab. 3.5 aufgelistet. Da aufgrund der zu geringen Temperaturbeständigkeit von Dichtungen und Klebern keine fertigen Module zur Filtration des Hydrolysats eingesetzt werden konnten, musste auf einen Laborbausatz mit Einzelmembranen zurückgegriffen werden.

Tab. 3.5: Technische Daten des Laborbausatzes der verwendeten keramischen Flachmembranen (Fa. *ceraflo*) beim Semi-Dead-End Betrieb

Flachmembran		Einzelmembran
A_M	[m ²]	0,107
d_{Poren}	[μm]	0,5
B_M	[mm]	486
H_M	[mm]	110
T_M	[mm]	3
Membranmaterial		Al ₂ O ₃

Infolge des fehlenden Moduls, mussten die Einzelmembranen des Laborbausatzes separat in einem speziell konstruierten Membranbehälter aus Kunststoff (POM-C) fixiert werden. Der Membranbehälter war beheizbar, konnte über in den Boden eingelassene poröse Aluminiumplatten mit N₂ begast werden und war mit einem Kontrollfenster aus Plexiglas ausgestattet. Zur Veranschaulichung des Begasungskonzepts ist in Abb. 3.7 der Membranbehälter inkl. Membran während der Bestimmung einer Reinwasserkennlinie (PWL) mit demineralisiertem Wasser zum einen ohne und zum anderen mit eingeschalteter Stickstoffzufuhr dargestellt.

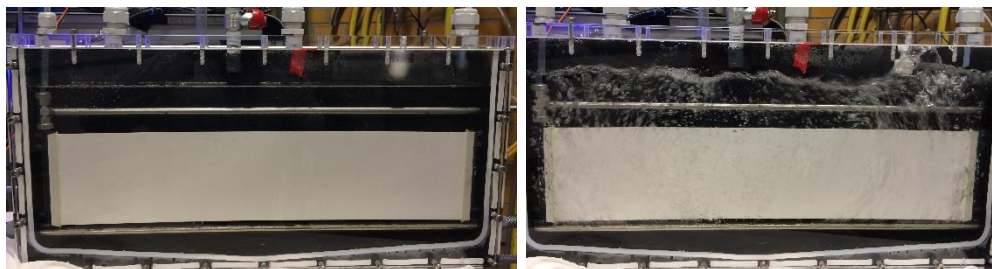


Abb. 3.7: Darstellung einer verwendeten keramischen Flachmembran im Membranbehälter ohne (l.) und mit Begasung (r.) bei einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von $u_G = 65 \text{ m/h}$

3.4 Versuchsdurchführung

Im Vorfeld zur Bestimmung des kritischen Flusses in seiner schwachen Form $J_{krit,2}$ sowie zur Durchführung von Langzeitversuchen musste der Hydrolysereaktor mit den Membrananlagen gekoppelt werden. In Abb. 3.8 ist eine vereinfachte Verfahrensskizze der in Kap. 3.3 beschriebenen Semi-Dead-End bzw. Cross-Flow Anlage mit gekoppeltem Hydrolysereaktor dargestellt. Der Effluent des Flüssigsegments (Hydrolysats) des Hydrolysereaktors wurde über eine Magnetkupplungspumpe P-7 (13MD, Fa. Iwaki) kontinuierlich von unten in den Hochbehälter (HB, $V_{HB} \approx 10 \text{ L}$, $Niveau_{HB} \approx 2,5 \text{ m}$) gefördert. Von diesem Hochbehälter wurden die beiden Membrananlagen im freien Gefälle gespeist. Wie in Kap. 3.3.2 und 3.3.3 bereits beschrieben, verfügten beide Membrananlagen über Füllstandsensoren, die die Zuleitung des Hydrolysats mithilfe von

pneumatischen Ventilen (V-7 u. V-12) regelten. Zur Reduzierung der hydraulischen Verweilzeit im HB ($\tau_{HB} \leq 2$ min) lief das abundante Hydrolysat über einen Überlauf permanent im freien Gefälle zurück in den HR. Das Konzentrat der Cross-Flow respektive der Semi-Dead-End Anlage wurde über die magnetgetriebenen Kreiselpumpen P-3 bzw. P-6 (13MD, Fa. Iwaki) zurück in den Hydrolysereaktor geführt. Da Abb. 3.8 nur die elementarsten Stoffströme bezüglich der Membranfiltration aufzeigt, wurden der Feststoffstutzen zum Eintrag von Biomasse sowie die Schleuse für den Austrag der Gärreste (vgl. Abb. 3.1) nicht in das Schaubild integriert.

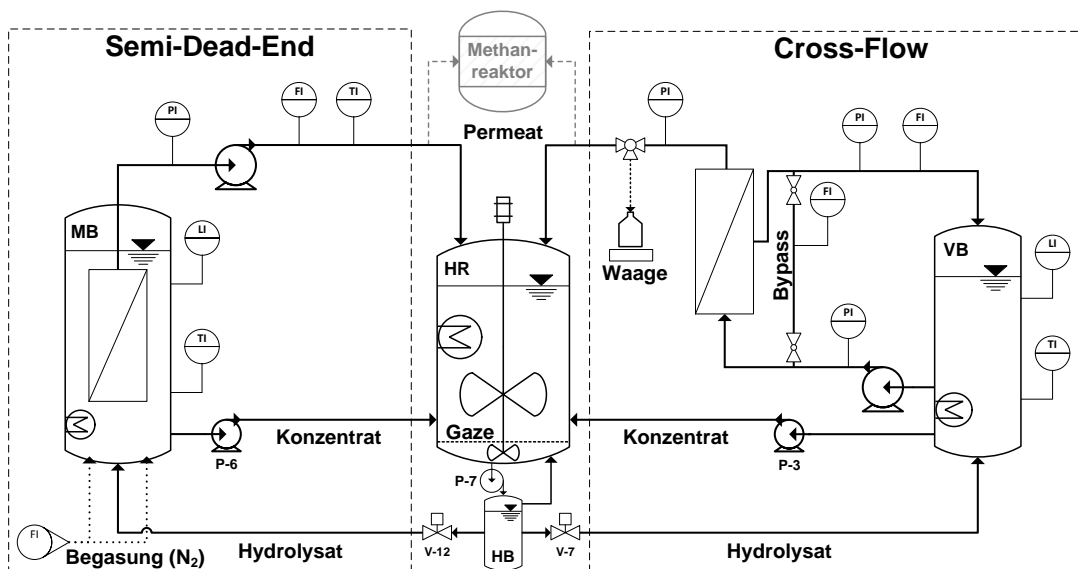


Abb. 3.8: Darstellung vom vereinfachten Verfahrensschema des Semi-Dead-End (l.) bzw. des Cross-Flow Systems (r.) mit Hochbehälter (HB) und Membranbehälter für die getauchte Membran (MB) respektive Vorlagebehälter für das Cross-Flow System (VB) in Kombination mit dem Hydrolysereaktor (HR) und angedeutetem Methanreaktor

Im Folgenden wird zunächst die angewandte Methode zur Bestimmung des kritischen Flusses $J_{krit,2}$ (Critical Flux) beschrieben. Darauf aufbauend werden die wichtigsten Parameter der durchgeführten Langzeitexperimente, die angewendeten Membranreinigungsmethoden sowie die Berechnungsbasis zur Identifizierung der spezifischen Membranwiderstände R_i beschrieben. Abschließend werden kurz die zur Foulinganalyse der Membranoberfläche herangezogenen mikroskopischen Verfahren vorgestellt.

3.4.1 Methoden zur Bestimmung des kritischen Flusses (Critical Flux)

Die Definition des kritischen Flusses (Critical Flux) in eine starke bzw. schwache Form wurde bereits in Kap. 2.2.4 thematisiert. Wie dort erwähnt, stellt die starke Form des kritischen Flusses $J_{krit,1}$ für die Filtration von hochbelasteten Abwässern eine utopische Kenngröße dar, sodass im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich die schwache Form $J_{krit,2}$ bestimmt wurde (vgl. Abb. 2.6).

Für das Semi-Dead-End System kamen zur Ermittlung von $J_{krit,2}$ zwei unterschiedliche Methoden zum Einsatz, die anschließend miteinander verglichen wurden. Zuerst wurde die sog. *Fluss-Schritt* (flux-step) Methode nach Le-Clech et al. (2003) zur Bestimmung von $J_{krit,2}$ verwendet, bei der der Membranfluss J schrittweise erhöht und für ein bestimmtes Zeitintervall konstant gehalten wird (vgl. Abb. 3.9 (a)). Simultan wird die transmembrane Druckdifferenz Δp_{SDE} bzw. die Entwicklung derselben über die Zeit aufgezeichnet und

nach Beendigung des Experiments ausgewertet. Aus der Messung der transmembranen Druckdifferenz (Δp_{SDE} bzw. TMP_{SDE}) über die Zeit können verschiedene Parameter wie z. B. die Foulingrate

$$\text{Foulingrate} = \frac{dTMP_{SDE}}{dt} \left[\frac{\text{mbar}}{\text{min}} \right] \quad (3.19)$$

oder der Mittelwert vom Druckverlauf (TMP_{MW}) eines jeden Flussschrittes bestimmt werden. Die Auswertung des kritischen Flusses über die Foulingrate $dTMP/dt$ erfolgte über eine lineare Näherung der aufgezeichneten Druckwerte des jeweiligen Flussschrittes ($t_{int} = \Delta t = 10 \text{ min}$). Anhand der linearen Trendlinie wurde auch der durchschnittliche Druck $TMP_{MW,i}$ durch Berechnung des Mittelwerts zu Beginn und am Ende des spezifischen Intervalls i ($\Delta t_i = 10 \text{ min}$) ermittelt. Da die Permeatpumpe des Semi-Dead-End Systems eine gewisse Zeit brauchte um die Zielgröße (\dot{V}_{Pumpe}) zu erreichen, wurden für die Berechnung die Werte der ersten 30 s ($\Delta t_i \leq 30 \text{ s}$) direkt nach Erhöhung eines Flussschrittes nicht berücksichtigt. Zwischen jedem Flussschritt wurde ein Rückspülzyklus ($t_{BW} = 30 \text{ s}$) initiiert, um möglichst nur irreversibles Fouling in die Berechnung einfließen zu lassen.

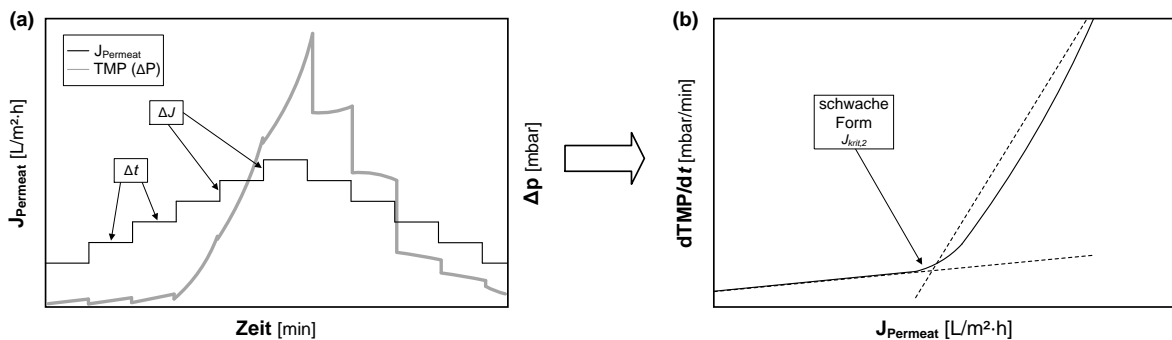


Abb. 3.9: Idealisierte Darstellung der *Fluss-Schritt* Methode (a) nach Le-Clech et al. (2003) und der daraus resultierenden Analyse (b) des Wertes für den kritischen Fluss $J_{krit,2}$ anhand der Foulingrate $dTMP/dt$

Neben dieser Methode zur Bestimmung des kritischen Flusses wurde noch eine modifizierte Version der *Fluss-Schritt* Vorgehensweise untersucht. Diese von Wu et al. (1999) vorgestellte Variante beruht ebenfalls auf einer schrittweisen Erhöhung des Membranflusses J , allerdings wird vor der Erhöhung auf den nächst höheren Flussschritt immer ein Rückschritt auf den vorherigen Volumenstrom eingeschoben. Dadurch kann die zeitliche Entwicklung bei gleichem Fluss vor und nach einer Schritterhöhung verglichen werden. Weichen die Druckwerte der gleichen Flussschritte voneinander ab, deutet dies auf eine irreversible Foulingbildung beim dazwischenliegenden Flussschritt hin. In Tab. 3.6 sind die fünf durchgeführten Experimente zur Bestimmung des kritischen Flusses $J_{krit,2}$ aufgelistet. Alle Versuche wurden unter thermophilen Bedingungen ($T = 45 \text{ °C}$) und bei Gasleerrohrgeschwindigkeiten von $u_G = 65 \text{ m/h}$ ($\approx 2,3 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) durchgeführt. Abgesehen von Experiment IV, bei dem die modifizierte Variante nach Wu et al. (1999) zum Einsatz kam, wurden alle anderen Bestimmungen des kritischen Flusses auf Basis der *Fluss-Schritt* Methode nach Le-Clech et al. (2003) ermittelt. Wie Tab. 3.6 zu entnehmen ist, wurden der Volumenstrombereich \dot{V}_{Pumpe} und die Schritthöhen ΔJ zwischen den jeweiligen Versuchen variiert bzw. angepasst, während die Schrittweiten ($\Delta t = 10 \text{ min}$) immer konstant geblieben sind. Die Anpassung des Volumenstrombereichs sowie der

Schritthöhe waren notwendig, da sich der kritische Fluss des Semi-Dead-End Systems niedriger als antizipiert herausstellte und $J_{krit,2}$ nur durch eine starke Eingrenzung dieser Parameter ohne Überschätzung bestimmt werden konnte.

Tab. 3.6: Parameter der durchgeführten Versuche mit dem Semi-Dead-End System zur Bestimmung des kritischen Flusses in seiner schwachen Form $J_{krit,2}$ nach der sog. Fluss-Schritt Methode von Le-Clech et al. (2003) und bei Experiment IV mit der modifizierten Variante nach Wu et al. (1999)

Experiment	\dot{V}_{Pumpe} [L/h]	Schrittweite Δt [min]	Schritthöhe $\Delta \dot{V}$ [L/h]	Schritthöhe ΔJ [L/(m ² ·h)]
I	0,6 - 3,0	10	0,2	1,87
II	0,5 - 1,8	10	0,1	0,94
III	0,4 - 1,2	10	0,1	0,94
IV	0,5 - 1,2	10	0,1	0,94
V	0,5 - 1,1	10	0,05	0,47

Da die Pumpe der Cross-Flow Anlage nicht mit einem Durchflussmesser rückgekoppelt war, konnte für dieses System keine Bestimmung des kritischen Flusses anhand der *Fluss-Schritt* Methode erfolgen. Allerdings konnte der transmembrane Druck Δp_{CF} bzw. TMP_{CF} über die Ventile des Bypasses reguliert werden, sodass eine Messung des kritischen Flusses über die sog. *Druck-Schritt* (pressure-step) Methode nach Espinasse et al. (2002) möglich war. Die prinzipielle Vorgehensweise ist vergleichbar mit der *Fluss-Schritt* Methode, basiert jedoch auf einer sukzessiven Erhöhung des transmembranen Druckes TMP_{CF} auf ein stabiles Niveau während eines definierten Zeitschritts Δt . Die *Druck-Schritt* Methode baut dabei allerdings auf der modifizierten Variante von Wu et al. (1999) auf, d. h. nach jeder Druckerhöhung wird der Druck wieder auf das vorangegangene Niveau reduziert. Da aufgrund technischer Schwierigkeiten und durch die fehlende Rückkopplung von Drucksensoren und Pumpe beim Cross-Flow System nur ein einziges zeitlich konstantes Druckprofil zu erstellen war, konnten die Versuche keine exakten Werte für einen kritischen Fluss liefern. Allerdings konnte anhand der *Druck-Schritt* Methode der Rückschluss gezogen werden, dass das Hydrolysat zur Minimierung der Foulingbildung bei möglichst niedrigem transmembranen Druck TMP_{CF} filtriert werden muss. Im Fall des vorgestellten Cross-Flow Systems bedeutet das also, dass die Langzeitversuche möglichst mit geöffneten Bypassventil V-3 durchgeführt werden sollten.

3.4.2 Langzeitexperimente

Da die Bestimmung eines kritischen Flusses für die Cross-Flow Membranen aufgrund der beschriebenen Problematik nur einen unpräzisen Rückschluss auf die Deckschichtbildung zuließen, wurden alle Cross-Flow Versuche mit geringstmöglichen TMP_{CF} gestartet. Dies entspricht bei vollständig geöffnetem Bypass in Abhängigkeit der verwendeten Membran einer transmembranen Druckdifferenz von $TMP_{CF} \approx 200$ mbar und einer Cross-Flow Geschwindigkeit von $v_{CF} \geq 1,5$ m/s. Bei komplett geschlossenem Bypass stellte sich bei der Filtration von Hydrolysat eine maximale Druckdifferenz von $TMP_{CF} \approx 1800$ mbar ($v_{CF} \geq 6,8$ m/s) ein. Der erste Langzeitversuch wurde unter mesophilen Bedingungen ($T_{VB} = 35$ °C) und ohne Rückspülung durchgeführt, wobei für diese Versuchsreihe der Membrantyp NKR mit einem charakteristischen Porendurchmesser von $d_p = 0,8$ μm (vgl. Kap. 3.3.4) zum Einsatz kam. Das zweite Experiment wurde bei thermophilen Bedingungen ($T_{VB} = 50$ °C) gestartet und auch der Membrantyp wurde ausgetauscht (Typ 31 KR), der Porendurchmesser jedoch nicht verändert. Zudem wurde diskontinuierlich filtriert, d. h. jedem fixierten

Filtrationsintervall ($t_{Filtr.} = 900$ s) folgten Rückspülzyklen ($t_{BW} = 10 - 30$ s) mit Permeat. Bedingt durch die erzielten Erkenntnisse wurden beim anschließenden dritten Versuch sowohl der Membrantyp (SKR) als auch der Porendurchmesser ($d_P = 0,2$ μm) modifiziert, allerdings wurden die Rückspülzyklen beibehalten. Demgegenüber wurden für die Langzeitexperimente 4 und 5 die Auswirkungen einer kontinuierlichen Filtration, also ohne Rückspülintervalle, untersucht.

Tab. 3.7: Gegenüberstellung der eingesetzten Rohrmembrantypen (Fa. inopor), der Laufzeit und der Betriebstemperatur bei den Langzeitexperimenten mit der Cross-Flow Anlage

Experiment	Membrantyp	d_{Poren} [μm]	T_{VB} [$^{\circ}\text{C}$]	Laufzeit [d]	Rückspülung
E1	NKR	0,8	35 ± 5	43	-
E2	31 KR	0,8	50 ± 2	23	x
E3	SKR	0,2	50 ± 2	15	x
E4	SKR	0,2	50 ± 2	14	-
E5	SKR	0,2	50 ± 2	100	-

Im Anschluss an die Versuche zur Bestimmung eines kritischen Flusses wurden ebenfalls fünf Langzeitexperimente mit dem Semi-Dead-End System durchgeführt. Die wichtigsten operationellen Parameter dieser Versuche sind in Tab. 3.8 aufgelistet. Im ersten Langzeitversuch mit den getauchten Membranen (Exp. 6) wurde ein unterkritischer Membranfluss ($J_{Permeat} < J_{krit,2}$) getestet. Anschließend wurden Versuche mit kritischen ($J_{Permeat} = J_{krit,2}$) und überkritischen ($J_{Permeat} > J_{krit,2}$) Flussbedingungen durchgeführt und die Foulingbildung analysiert. Des Weiteren wurde die Auswirkung verschiedener Begasungsraten untersucht. Dafür wurden Gasleerrohrgeschwindigkeiten von $u_{G,1} = 65$ m/h, $u_{G,2} = 30$ m/h und $u_{G,3} = 0$ m/h eingestellt, was einem normierten Wert von maximal $2,3 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bezogen auf die begaste Membranoberfläche A_M entspricht.

Tab. 3.8: Wichtige operationelle Parameter inkl. Gasleerrohrgeschwindigkeit u_G der durchgeführten Langzeitexperimente mit den getauchten keramischen Flachmembranen (Fa. ceraflo, $d_{Poren} = 0,5$ μm)

Experiment	T_{MB} [$^{\circ}\text{C}$]	$J_{Permeat}$ [$\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]	u_G [m/h]	Laufzeit [d]	Rückspülung
E6	45 ± 1	$4,7 \pm 0,2$	65 ± 1	11	x
E7	45 ± 1	$6,9 \pm 0,3$	65 ± 1	90	x
E8	45 ± 1	$9,3 \pm 0,3$	65 ± 1	25	x
E9	45 ± 1	$6,9 \pm 0,3$	-	8	x
E10	45 ± 1	$6,9 \pm 0,3$	30 ± 1	9	x

Für alle Experimente mit dem Semi-Dead-End System wurden fixe Filtrationsintervalle ($t_{Filtr.} = 10$ min), Relaxationszeiten ($t_{Relax.} = 10$ s) und Rückspülzyklen ($t_{BW} = 30$ s) eingestellt.

3.4.3 Membran- und Systemreinigungsmethoden

Die keramischen Rohrmembranen des Cross-Flow Systems wurden zum einen physikalisch sowie zum anderen chemisch gereinigt. Alle Membranreinigungsschritte wurden bei Raumtemperatur ($T \approx 25$ $^{\circ}\text{C}$) durchgeführt. Die physikalische Reinigung des Cross-Flow Systems wurde anhand einer Rückspülung ($t_{BW} = 60 - 600$ s) mit demineralisiertem Wasser vollzogen. Neben dieser physikalischen Variante kamen bei der Cross-Flow Anlage zwei verschiedene chemische Reinigungskonzepte zum Einsatz.

Die erste Methode, die untersucht wurde, war eine in situ Reinigung (CIP = cleaning in place), bei der die Anlage um eine externe Schlauchpumpe (323 S, Fa. Watson-Marlow) erweitert wurde. Die externe Schlauchpumpe war beim CIP notwendig, um die Anlage inkl. der Peripherie bestmöglich vor Korrosion zu schützen. Für die Vermeidung von letzterer musste gewährleistet werden, dass vorzugsweise nur das Membranmodul und die Membran selbst mit dem Reinigungsmittel in Kontakt kamen. Aus diesem Grund konnte die Anlage auch nicht im normalen Betrieb mit stark alkalischen Lösungen zur Membranreinigung betrieben werden. Beim CIP wurde über die externe Schlauchpumpe das Reinigungsmittel aus einem Sammelbehälter invers, vergleichbar mit der physikalischen Rückspülung mit demineralisiertem Wasser, in das Membranmodul geleitet, sodass sich der Filterkuchen auf der Membranoberfläche auflockern bzw. ablösen konnte. Das benutzte Reinigungsmittel wurde über das Feedausslassventil des Membranmoduls wieder in dem Sammelbehälter aufgefangen. Als alkalisches Reinigungsmittel wurde Natronlauge (NaOH) mit einem pH-Wert von $\text{pH} \approx 11$ gewählt, weil eine Vielzahl von Bakterien bereits bei einem pH-Wert von 10,5 bei einer Einwirkzeit von drei Stunden abgetötet werden (NRC, 1980). Da die externe Schlauchpumpe mit einem Volumenstrom von $\dot{V} \approx 96 \text{ L/h}$ deutlich unter dem Wert der internen Kreiselpumpe (P-2, $\dot{V} \approx 3000 \text{ L/h}$) des Cross-Flow Systems lag, wurde eine Rückspüldauer von $t_{BW,CIP} = 4 \text{ h}$ gewählt. Die Auswirkungen verschiedener Rückspülgeschwindigkeiten auf die Effektivität von Membranreinigungsstrategien wurden u. a. genauer von Akhondi et al. (2014) untersucht.

Die zweite chemische Reinigungsmethode für die keramischen Rohrmembranen der Cross-Flow Anlage basierte auf einer externen Reinigung. Diese Methode hat gegenüber der CIP Variante den Vorteil, dass keine Korrosionsprobleme auftreten können. Zur Durchführung der Reinigung wurde die Membran aus dem Edelstahlmodul ausgebaut und in einem mit Blindstopfen abgedichteten externen Kunststoffrohr in das Reinigungsmittel eingetaucht. Als alkalisches Reinigungsmittel kam ebenfalls NaOH zum Einsatz, allerdings bei einem vom Membranhersteller *inopor* maximal empfohlenen pH-Wert von 13,2. Die verwendete Natronlauge der externen Methode war somit gegenüber der Lauge vom CIP Verfahren über hundertmal stärker. Lim und Bai (2003) verwendeten eine ähnliche Methode und empfahlen eine externe Behandlungsdauer von $t_{ext} = 12 \text{ h}$. Für die durchgeführten Reinigungsversuche mit den keramischen Rohrmembranen wurde die Einwirkzeit auf $t_{ext} = 18 \text{ h}$ erhöht. Eine Übersicht der durchgeführten Methoden zur Reinigung der Rohrmembranen des Cross-Flow Systems kann Tab. 3.9 entnommen werden.

Tab. 3.9: Gegenüberstellung der physikalischen und chemischen Reinigungsmethoden zur Permeabilitätsregeneration der Rohrmembranen des Cross-Flow Systems

Methode	Rückspülmedium / Reinigungsmittel	pH-Wert	T [° C]	$t_{BW,CIP}$ [min]	t_{ext} [min]	\dot{V}_{BW} [L/h]
physikalisch (CIP)	demineralisiertes Wasser	≤ 7	25 ± 2	1 - 10	-	~ 3000
chemisch (CIP)	Natronlauge	$\geq 10,8$	25 ± 2	240	-	~ 96
chemisch (extern)	Natronlauge	≥ 13	25 ± 2	-	1080	-

Die physikalische Reinigung der Flachmembranen des Semi-Dead-End Systems wurde genau wie bei der Rohrmembran der Cross-Flow Anlage mit demineralisiertem Wasser durchgeführt. Allerdings wurden die

groben Ablagerungen im Vorfeld der physikalischen Rückspülung durch mehrmaliges Spülen der Membranoberfläche inkl. des Membranbehälters mechanisch entfernt und abgetragen. Für die chemische Reinigung wurde ein kombiniertes Konzept verwendet, das aus einer Rückspülphase ($t_{BW,CIP} = 12$ min, $\dot{V} \approx 18$ L/h) und einer anschließenden Einwirkzeit im Membranbehälter ($t_{MB} = 18$ min) mit einem alkalischen (NaOH) bzw. sauren (HCl) Reinigungsmittel bestand. Im Gegensatz zu den Rohrmembranen wurden also neben alkalischen auch saure Lösungen zur Reinigung der Membran untersucht. Da die gesamte Anlagenperipherie des Semi-Dead-End Systems in Kontakt mit den Reinigungsmitteln kam, wurde anfänglich ein maximaler pH-Wert von 12 eingestellt. Zum einen aufgrund der kurzen Rückspülzeit ($t_{BW,CIP} \leq 12$ min) und zum anderen weil die chemische Reinigung keine negativen Auswirkungen auf das System hatte, wurden die folgenden alkalischen Lösungen zehnfach stärker (pH = 13) angesetzt. Im Anschluss an die chemische Reinigung mit Natronlauge wurde die gesamte Anlage inkl. Membran und Membranbehälter mit demineralisiertem Wasser so lange gespült, bis der pH-Wert des Permeats wieder neutral war. Während dieser Phase wurde der Feedstrom ständig erneuert und das Permeat verworfen. Nach Erreichen des Abbruchkriteriums ($\text{pH}_{\text{Permeat}} = \text{pH}_{\text{Feed}}$) konnte die chemische Reinigung mit der sauren Lösung gestartet werden. Dabei wiesen alle verwendeten Reinigungslösungen aus Salzsäure einen pH-Wert von 2 auf. Nachdem die Rückspülung ($t_{BW,CIP} = 12$ min) mit anschließender Einwirkzeit ($t_{MB} = 18$ min) abgeschlossen war, wurde wiederum das gesamte System inkl. Membran und Membranbehälter (MB) solange gespült, bis das genannte Abbruchkriterium ($\text{pH}_{\text{Permeat}} = \text{pH}_{\text{Feed}}$) erfüllt war.

Tab. 3.10: Gegenüberstellung der physikalischen und chemischen Reinigungsmethoden zur Permeabilitätsregeneration der Flachmembranen des Semi-Dead-End Systems

Methode	Rückspülmedium / Reinigungsmittel	pH-Wert	T [° C]	$t_{BW,CIP}$ [min]	t_{MB} [min]	\dot{V}_{BW} [L/h]
physikalisch (CIP)	demineralisiertes Wasser	≤ 7	25 ± 2	10 - 15	-	~ 18
chemisch (CIP)	Natronlauge	≥ 12	25 ± 2	12	-	~ 18
chemisch (MB)	Natronlauge	≥ 12	25 ± 2	-	18	-
chemisch (CIP)	Salzsäure	≤ 2	25 ± 2	12	-	~ 18
chemisch (MB)	Salzsäure	≤ 2	25 ± 2	-	18	-

Nach Beendigung eines Langzeitversuchs musste, neben der chemischen Reinigung der Membranen, auch die Anlagenperipherie des Semi-Dead-End Systems, d. h. die Pumpen und Schläuche, gereinigt und vom starken Biofouling befreit werden. Dafür wurden zum einen der Membranreiniger Genesol 703 (Fa. Genesys International) und zum anderen das Biozid Mem-30 (Fa. Dr. Nähring) verwendet. Die Reinigung erfolgte dabei in sieben aufeinanderfolgenden Schritten. Zunächst wurde die Membran inkl. MB von der restlichen Anlage abgekoppelt und anschließend das verbliebene Kernsystem mit demineralisiertem Wasser bei maximalen Durchfluss von $\dot{V}_{max} \approx 6$ L/h für mindestens eine halbe Stunde gespült, wobei der Effluentstrom verworfen wurde. Danach erfolgte die erste Spülung mit Genesol 703 (2,5 %) über einen Zeitraum von $t_{Genesol,1} \geq 300$ min. Im Anschluss daran wurde die Anlage wiederum mit demineralisiertem Wasser gespült und im vierten Schritt mit dem Biozid Mem-30 (0,05 %) für $t_{Biozid} = 30$ min gereinigt.

Hinterher wurde das System mit Wasser gespült und im sechsten Schritt noch einmal mit Genesol 703 (2 %) für $t_{\text{Genesol},2} \geq 240$ min gereinigt. Um sicherzustellen, dass keine Rückstände des Membranreinigers und Biozids im System verblieben sind, wurde die Anlage abschließend solange mit demineralisiertem Wasser durchgespült, bis der pH-Wert vom Zulaufstrom dem des Effluentstroms ($\text{pH}_{\text{ein}} = \text{pH}_{\text{aus}}$) entsprach. Demzufolge wurde bei allen Reinigungsschritten mit demineralisiertem Wasser der Effluentstrom während der Spülphase verworfen und nicht zirkuliert.

3.4.4 Bestimmung der Filtrationswiderstände mithilfe der Reinwasserkennlinie

Die Bestimmung der in Kap. 2.2.2 beschriebenen Membranwiderstände R_{Ges} , R_m , R_{fk} , R_{org} , R_{an} und R_{irr} erfolgte im Anschluss an eine Versuchsreihe. Allerdings konnten die verschiedenen Filtrationswiderstände R_i nur an den Membranen gemessen werden, an denen keine weiteren Fouling- und Deckschichtuntersuchungen vorgenommen wurden (vgl. Kap. 3.4.5). Die prinzipielle Vorgehensweise zur Bestimmung der Filtrationswiderstände R_i beruht auf der Messung einer Reinwasserkennlinie (PWL = pure water line oder auch CWF = clean water flux) der neuen, gefoulten und physikalisch bzw. chemisch gereinigten Membran. Die Berechnung der Einzelwiderstände R_{Ges} , R_m , R_{fk} , R_{org} , R_{an} und R_{irr} basiert wiederum auf einer Differenzbildung und erfolgt im Anschluss an alle vollzogenen Reinigungsschritte inkl. analysierter Reinwasserkennlinie. Zur Übersicht ist das schematische Vorgehen zur Bestimmung der einzelnen Membranwiderstände R_i in Abb. 3.10 dargestellt.

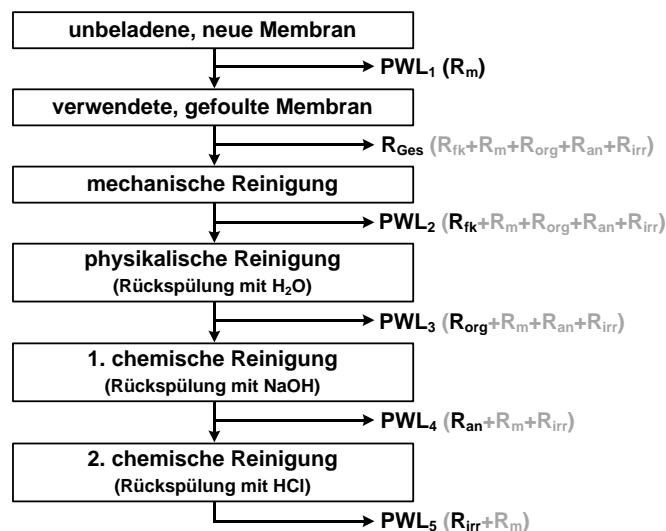


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der Definition und Bestimmung von den verschiedenen Membranfiltrationswiderständen R_i der Flachmembranen über Differenzbildung

Wie Abb. 3.10 zu entnehmen ist, wird der intrinsische Membranwiderstand R_m vor dem Start eines neuen Experiments anhand der Reinwasserkennlinie ermittelt. Die Bestimmung der Reinwasserkennlinie von Rohr- und Flachmembranen erfolgte nach dem gleichen Prinzip, allerdings mit variierten Betriebsparametern (vgl. Tab. 3.11). Wird die Reinwasserkennlinie für eine Referenztemperatur von $T_R = 25$ °C angegeben, wird auch von der normalisierten Form der PWL bzw. des CWFs gesprochen (Jornitz et al., 2007). Die Bestimmung der Reinwasserkennlinie erfolgte beim Cross-Flow System über die gravimetrische Erfassung des spezifischen Permeatflusses $J_{CF,PWL}$ während eines definierten Zeitraums ($t_{CF,PWL} = 120$ s). Zur Berech-

nung einer linearen Näherungsfunktion wurde eine temperaturabhängige Vierpunktmessung bei konstantem transmembranen Druck $\Delta p_{CF,PWL}$ bzw. $TMP_{CF,PWL}$ durchgeführt. Beginnend mit dem niedrigsten Wert $T_{CF,PWL-1} = 25 \text{ °C}$ wurde die Temperatur des demineralisierten Wassers im Vorlagebehälter (VB) während des Versuchs sukzessive in 10 °C Schritten ($\Delta T_{CF,PWL} = 10 \text{ °C}$) auf $T_{CF,PWL-4} = 55 \text{ °C}$ erhöht. Des Weiteren wurden zur Abbildung der Druckabhängigkeit des spezifischen Permeatvolumenstroms $J_{CF,PWL}$ die temperaturabhängigen Reinwasserkennlinien der Rohrmembranen bei drei unterschiedlichen Drücken ($\Delta p_{CF,PWL-1} = 1 \text{ bar}$, $\Delta p_{CF,PWL-2} = 2 \text{ bar}$, $\Delta p_{CF,PWL-3} = 3 \text{ bar}$) aufgenommen.

Die Experimente zur Bestimmung der Reinwasserkennlinien von den Flachmembranen des Semi-Dead-End Systems wurden bei einem konstanten Pumpenvolumenstrom von $\dot{V}_{SDE,PWL} = 0,8 \text{ L/h}$ bzw. Permeatfluss $J_{SDE,PWL} = 7,5 \text{ L/(m}^2\cdot\text{h)}$ durchgeführt. Daher wurde in diesem Fall nicht der spezifische Membranfluss $J_{SDE,PWL}$, sondern die Entwicklung der transmembranen Druckdifferenz $\Delta p_{SDE,PWL}$ über die Zeit analysiert. Das Temperaturspektrum betrug im Fall der Semi-Dead-End Anlage ebenfalls $T_{min} = 25 \text{ °C}$ und $T_{max} = 55 \text{ °C}$, wobei die Schrittweite ($\Delta T_{SDE,PWL} = 5 \text{ °C}$) im Vergleich zum Cross-Flow System halbiert wurde. Der zeitliche Verlauf des transmembranen Drucks $\Delta p_{SDE,PWL}$ während eines Temperaturplateaus wurde für eine Zeitspanne von mindestens fünf Minuten ($\Delta t_{SDE,PWL} \geq 300 \text{ s}$) aufgezeichnet und ausgewertet.

Tab. 3.11: Filtrationsparameter zur Bestimmung der Reinwasserkennlinie (PWL) von demineralisiertem Wasser sowohl bei der Cross-Flow Anlage als auch beim Semi-Dead-End System

System	T_{PWL} [° C]	ΔT_{PWL} [° C]	Δt_{PWL} [min]	Δp_{PWL} [bar]	$\dot{V}_{Pumpe,PWL}$ [L/h]	J_{PWL} [L/(m ² ·h)]
Cross-Flow	25 - 55	10	2 - 5	1 → 2 → 3	~ 3600	variabel
Semi-Dead-End	25 - 55	5	5 - 10	variabel	0,8	~ 7,5

Durch die auf Basis der Reinwasserkennlinienbestimmung generierten Daten konnten die unterschiedlichen Membranwiderstände R_{Ges} , R_m , R_{fk} , R_{org} , R_{an} sowie R_{irr} anhand von Gl. 2.17 und Gl. 2.18 berechnet werden. Der intrinsische Membranwiderstand R_m entsprach dabei der ermittelten Reinwasserkennlinie einer neuen bzw. unbenutzten Membran, wobei diese PWL immer vor einem Versuchsbeginn aufgezeichnet wurde. Der Gesamtmembranwiderstand R_{Ges} ($+ R_m + R_{fk} + R_{org} + R_{an} + R_{irr}$) konnte nach Beendigung eines Langzeitversuchs mithilfe der letzten aufgezeichneten Werte der transmembranen Druckdifferenz Δp definiert werden. Bedingt durch die Inside-out Filtration der Rohrmembranen konnten für das Cross-Flow System lediglich R_{Ges} , R_m und R_{irr} unterschieden werden. Die folgenden Ausführungen zu den anderen Membranwiderständen R_{fk} , R_{org} und R_{an} ($R_{fk} + R_{org} + R_{an} = R_{rev}$) beziehen sich somit nur auf die Flachmembranen der Semi-Dead-End Anlage. Der Widerstand des Filterkuchens R_{fk} ($+ R_m + R_{org} + R_{an} + R_{irr}$) wurde nach mehrmaligen Waschen der Membran inkl. Membranbehälter mit demineralisiertem Wasser bestimmt. Erst im Anschluss an die mechanische Entfernung der groben Ablagerungen auf der Membranoberfläche (v. a. Schlamm) wurde die Reinwasserkennlinie aufgezeichnet. Im nächsten Schritt wurde die Membran für $t_{BW} = 12 \text{ min}$ mit demineralisiertem Wasser rückgespült. Die auf diese physikalische Reinigung folgende Bestimmung der Reinwasserkennlinie diente zur Ermittlung von R_{org} ($+ R_m + R_{an} + R_{irr}$). Nach der physikalischen Reinigung erfolgte die erste chemische Reinigung mit Natronlauge (s. Kap. 3.4.3), wobei aus der folgenden Aufzeichnung der PWL R_{an} ($+ R_m + R_{irr}$) resultierte. Abschließend wurde die Membran ein zweites Mal chemisch gereinigt, diesmal mit Salzsäure, sodass die ermittelte Reinwasserkennlinie R_{irr} ($+ R_m$)

ergab. Da sowohl R_m als auch R_{Ges} bekannt waren, konnten die restlichen Membranwiderstände R_{fk} , R_{org} , R_{an} und R_{irr} sukzessive über Differenzbildung berechnet werden.

3.4.5 Verfahren zur Visualisierung der Deckschicht (REM, CLSM, OCT)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die im Folgenden vorgestellten Verfahren ausschließlich zur Charakterisierung bzw. Visualisierung der Deckschicht der Flachmembranen (Outside-in Filtration) eingesetzt, da die Membranoberflächen der Rohrmembranen (Inside-out Filtration) nicht direkt zugänglich waren und durch die starken mechanischen Beanspruchungen bei der Extraktion keine intakten Strukturen für gezielte Aufnahmen zurückblieben.

Zum einen wurde die unbeladene Membranoberfläche und zum anderen die durch die Filtration entstandene Deckschicht mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (**REM**) untersucht. Das REM zeichnet sich vor allem durch Schärfentiefe und eine hohe Auflösung im Nanometerbereich aus. Allerdings können mit dem Elektronenmikroskop nur leitende Oberflächen dargestellt werden, sodass isolierende Objekte durch Aufdampfen eines Films z. B. aus Kohlenstoff (C) oder Platin (Pt) vorbehandelt werden müssen. Des Weiteren konnte neben der Topographie der Membranoberfläche bzw. Deckschicht anhand von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX = energy dispersive X-ray spectroscopy) die Elementverteilung letzterer semiquantitativ analysiert werden. Die Messungen wurden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM, KIT) mit dem Gerät LEO Gemini 1530 (Fa. Carl Zeiss) und der Software SmartSEM durchgeführt.

Neben den Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurde die Deckschicht der gefaulten Membran auch optisch mit einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (**CLSM** = confocal laser scanning microscope) untersucht, um biologisches Fouling nachzuweisen. In der Deckschicht akkumulierte Mikroorganismen und extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) können durch Fluoreszenzfarbstoffe markiert werden. EPS-Glykokonjugate wurden mit einem Aleuria Aurantia Lectin Fluorescein-Isothiocyanat Konjugat (AAL FITC, Fa. Linaris) und Nukleinsäuren mit SYTOTM 60 (Fa. Thermo Fisher) grün respektive rot nach dem Protokoll von Lawrence und Neu (1999) eingefärbt. Zur Visualisierung der markierten Proben wurde das konfokale Laser-Scanning-Mikroskop LSM 700 (Fa. Carl Zeiss) mit einem eintauchbaren Objektiv (W Plan-Apochromat, Fa. Carl Zeiss) und der Software ZEN eingesetzt. AAL FITC und SYTOTM 60 wurden von dem Laser bei einer Wellenlänge von $\lambda_i = 488$ nm bzw. $\lambda_{ii} = 639$ nm angeregt. Für die Bildverarbeitung der generierten Dateien wurden die Open Source Software ImageJ (NIH) bzw. Fiji verwendet.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Verfahren mussten die zu analysierenden Membranproben für die optische Kohärenztomographie (**OCT** = optical coherence tomography) nicht präpariert oder zugeschnitten werden, sodass die Flachmembranen in situ direkt im Membranbehälter auch während eines laufenden Experiments untersucht werden konnten. Die optische Kohärenztomographie wurde von Huang et al. (1991) entwickelt und ist eine nicht-destruktive sowie nichtinvasive Methode, die vornehmlich in der Medizin eingesetzt wird (Kitchens et al., 2005; Tsuboi et al., 2005). Allerdings kann OCT auch zur Untersuchung von Biofilmformationen, -strukturen und -deformationen auf Membranoberflächen eingesetzt werden (Dreszer et al., 2014; Wagner & Horn, 2017). Die Aufnahmen der Membranoberflächen wurden mit dem OCT Ganymede I (Fa. Thorlabs) in situ und Ganymede II (Fa. Thorlabs) ex situ durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Hydrolysereaktor und Charakterisierung des Feedstroms

Für die Charakterisierung des Feedstroms wurden alle wichtigen Parameter zur Analyse von wässrigen Lösungen während der gesamten Reaktoroperationszeit ermittelt. Dazu zählten die Standardparameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit (σ) sowie der CSB- und TOC- bzw. DOC-Gehalt. Des Weiteren wurden die Massenkonzentrationen (β_i) aller Kationen und Anionen sowie der signifikanten organischen Säuren analysiert. Um Redundanzen zu vermeiden, ist eine vollständige Analyse des Hydrolysats inkl. sämtlicher Ionen allerdings nur in Anhang A.1 im Rahmen einer Ionenbilanz aufgeführt.

4.1.1 Hydrolysereaktorbetrieb

Die Zusammensetzung des Hydrolysereaktoreffluents, das sog. Hydrolysat, wurde über die gesamte Laufzeit von $t_{HR} \approx 1150$ d analysiert. In Abb. 4.1 ist die Entwicklung von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit dargestellt. Im Zeitraum von der Inbetriebnahme (S) bis zur Stilllegung (E) wurde der Hydrolysereaktor (HR) aufgrund von Wartungsarbeiten dreimal komplett entleert und grundgereinigt. Im Anschluss an die Reparatur- bzw. Wartungsarbeiten musste der Reaktor neu gestartet werden, wobei diese Neustarts (1 - 3) und die durchgeführten Experimente (E1 - E10) chronologisch in Abb. 4.1 hinterlegt sind.

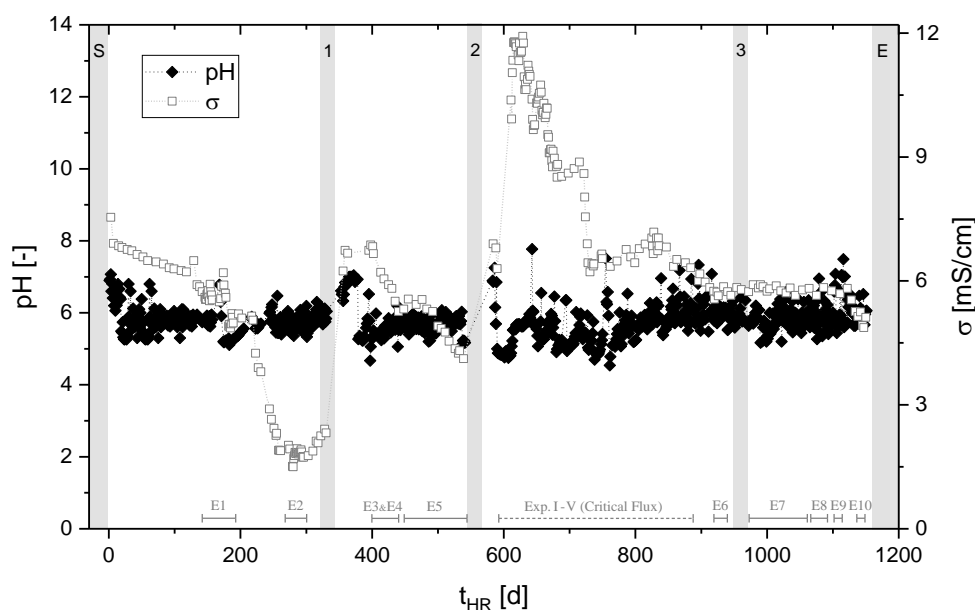


Abb. 4.1: Entwicklung von pH-Wert sowie elektrischer Leitfähigkeit des Hydrolysereaktors über den gesamten Versuchszeitraum von der ersten Inbetriebnahme (S) bis zur Stilllegung (E). Neben den drei zwischenzeitlichen Neustarts des Hydrolysereaktors (1 - 3) sind die Langzeitexperimente mit den beiden Membransystemen (E1 - E10) sowie die Messungen des kritischen Membranflusses (Critical Flux, Exp. I - V) chronologisch hinterlegt.

Wie Abb. 4.1 zu entnehmen ist, konnte der pH-Wert über den gesamten Zeitraum relativ stabil auf einem Niveau von $\text{pH} \approx 5,8$ gehalten werden. Größere Schwankungen des pH-Wertes wurden nur direkt nach der Inbetriebnahme (S) bzw. einem Neustart (1 - 3) beobachtet, da zu diesen Zeitpunkten die acidogene Phase zeitversetzt angelaufen ist (vgl. Kap. 2.4). Schwankungen der Zusammensetzung des Hydrolysats werden

allerdings durch die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit σ indiziert. An letzterer sind auch die ersten größeren Schwierigkeiten während der Hydrolysereaktoroperation nach etwa 200 Versuchstagen abzulesen. Durch den Ausfall des Rührwerks bei gleichzeitiger Beendigung des ersten Langzeitexperiments musste ein Großteil des Hydrolysats verworfen und mit Leitungswasser substituiert werden. Dieses Szenario führte zu dem starken Einbruch der elektrischen Leitfähigkeit von $\sigma \geq 5$ mS/cm auf $\sigma \leq 2$ mS/cm. Zur Reparatur vom Gegenlager des Haspelrührwerks war eine vollständige Entleerung des Hydrolysereaktors notwendig, sodass anschließend der erste Neustart (1) durchgeführt werden musste. Nach $t_{HR} \approx 550$ d traten Leckagen an der Gaze sowie der Stopfbuchse des Rührwerks auf, weshalb zum zweiten Mal größere Wartungsarbeiten nötig waren. Nach dem erneuten Start des HRs (2) wurde eine andere Charge Maissilage für den Nachschub der Biomasse eingesetzt. Durch anfängliche Schwierigkeiten mit der pH-Wert Regulierung musste die Raumbelastung BR_{VS} auf über 6 kg/(m³·d) erhöht werden, was sich in einem deutlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit ($\sigma \geq 10$ mS/cm) niederschlug. Der dritte Neustart (3) war notwendig, weil ein Ausfall der Reaktorheizung einen plötzlichen Einbruch der Feedkonzentrationen zur Folge hatte.

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit kein Methanreaktor zur Verfügung stand, konnte auch keine Fermentationsflüssigkeit zur pH-Wert Anhebung in den Hydrolysereaktor zurückgeführt werden. Dieser Umstand führte zu längeren Fütterungspausen, in denen keine Biomasse nachgeführt werden konnte. Die Hydrolysatzusammensetzung, die aus der beschriebenen Reaktoroperation resultiert, wird im folgenden Kapitel thematisiert.

4.1.2 Hydrolysatzusammensetzung

Die Hydrolysatzusammensetzung während der gesamten Versuchslaufzeit des Hydrolysereaktors wurde anhand verschiedener Parameter überwacht. In Tab. 4.1 sind arithmetisches Mittel (\bar{x}) und empirische Standardabweichung (s) von den relevanten Summenparametern sowie den wichtigsten organischen Säuren des Hydrolysats begleitend zu den Langzeitversuchen sowohl mit der Cross-Flow als auch der Semi-Dead-End Anlage dargestellt.

Tab. 4.1: Darstellung der Summenparameter und signifikanter organischer Säuren im Hydrolysat begleitend zu den Langzeitversuchen mit dem Cross-Flow sowie dem Semi-Dead-End System über die gesamte Versuchsdauer von $t_{HR} \approx 1150$ d

Parameter		$\bar{x}_{Hydrolysat} \pm s$
pH	[-]	5,8 ± 0,5
elektrische Leitfähigkeit	[mS/cm]	6,5 ± 2,7
CSB	[g/L]	24,7 ± 6,7
TOC	[g/L]	6,2 ± 3,1
TR	[gTS/L]	19,1 ± 7,5
BR_{VS}	[kg/(m ³ ·d)]	5,1 ± 1,2
Essigsäure	[g/L]	2,5 ± 1,1
Propionsäure	[g/L]	0,8 ± 0,2
Buttersäure	[g/L]	1,5 ± 1,3

Wie bereits angedeutet und sowohl Abb. 4.1 als auch Tab. 4.1 zu entnehmen ist, konnte der pH-Wert als operationelle Zielgröße über den gesamten Versuchszeitraum relativ konstant in einem Bereich von

pH \approx 5,8 gehalten werden. Durch die fehlende Möglichkeit die Fermentationsflüssigkeit eines Methanreaktors zur Anhebung des pH-Wertes in den HR zurückzuführen, variierten die anderen Parameter in Abhängigkeit der Raumbelastung BR_{VS} mehr oder weniger stark. Der Reaktor konnte nur bei pH-Werten \geq 5,9 gefüttert werden, was ohne die Rückführung der Fermentationsflüssigkeit zu längeren Intervallen ohne Biomassezufuhr ($t_{Biomasse,int} \geq 3$ d) führte. Dieser Umstand resultierte in niedrigeren Raumbelastungen BR_{VS} , was wiederum eine Absenkung der CSB- bzw. TOC-Konzentrationen im Hydrolysat zur Folge hatte. Diese operationellen Bedingungen trugen u. a. zu den hohen Standardabweichungen der genannten Summenparameter bei. Die mittlere Raumbelastung BR , gemessen als BR_{VS} , schwankte zwischen Werten von $BR_{VS,min} \leq 3$ kg/(m³·d) und $BR_{VS,max} \geq 6$ kg/(m³·d). Der Trockenrückstand im Flüssigsegment des Hydrolysereaktors wies in Abhängigkeit von BR_{VS} sowie der Integrität der Schweißnähte der Lochsiebplatten inkl. der installierten Gaze Mittelwerte im Bereich von $TR \approx 19,1$ gTS/L auf. Die DOC-Konzentrationen wurden hauptsächlich von organischen Säuren beeinflusst, zu denen neben Essig-, Butter- und Propionsäure auch Valerian- und Isobuttersäure zählten. Allerdings wurden die beiden letzteren immer in Massenkonzentrationen unterhalb von 0,4 g/L detektiert, sodass diese der Übersichtlichkeit halber nicht in Tab. 4.1 aufgelistet sind. Die Konzentrationen von sowohl Essig- als auch Buttersäure konnten hingegen immer in Größenbereichen von über 1 g/L nachgewiesen werden, während Propionsäure bei einer mittleren Massenkonzentration von etwa 0,8 g/L vorlag. Für Essig- und Buttersäure wurden maximale Konzentrationen von $\beta_{max} \approx 3,5$ g/L respektive $\beta_{max} \approx 2,8$ g/L gemessen. Die maximalen CSB- und TOC-Gehalte direkt nach einem Reaktorstart betrugen mehr als 35 g/L bzw. 10 g/L, im Mittel allerdings $\beta_{CSB} \approx 24,7$ g/L sowie $\beta_{TOC} \approx 6,2$ g/L. Dabei lag das CSB- zu TOC-Verhältnis in einem Bereich von 2,8 - 4,5, wobei sich über mehrere Messungen ein durchschnittlicher Faktor von $MW_{CSB/TOC} \approx 3,9$ ergab. Dieser Wert liegt damit leicht über dem empirischen Erwartungswert ($CSB/TOC \approx 2,5 - 3,5$) kommunaler Abwässer (Janke, 2008).

4.1.3 Carbonsäuren und Ionenbilanz

Zur Klassifikation des Einflusses der analysierten Carbonsäuren auf den Gehalt des gesamten organischen Kohlenstoffs wurde der durchschnittliche Kohlenstoffanteil dieser Säuren in Relation zu den mittleren TOC- bzw. DOC-Werten berechnet. Die Ergebnisse können Tab. 4.2 entnommen werden und gelten für TOC- respektive DOC-Referenzwerte von 6,2 g/L bzw. 3,9 g/L.

Tab. 4.2: Durchschnittlicher Kohlenstoffanteil der analysierten Carbonsäuren am TOC- bzw. DOC-Gehalt über die Gesamtlauzeit des Hydrolysereaktors von $t_{HR} \approx 1150$ d

Parameter		$\bar{x}_{Hydrolysat}$	$\bar{x}_{gelöst}$
Ameisensäure	[mg C/L]	< LOD	< LOD
Essigsäure	[mg C/L]	1018	906
Propionsäure	[mg C/L]	409	357
Buttersäure	[mg C/L]	843	746
Isobuttersäure	[mg C/L]	164	139
Milchsäure	[mg C/L]	N/A	N/A
Valeriansäure	[mg C/L]	176	155
Summe	[mg C/L]	2610	2303
Anteil am TOC bzw. DOC	[%]	42	59

Wie Tab. 4.2 zu entnehmen ist, lag die Ameisensäurekonzentration über dem gesamten Versuchszeitraum unterhalb der Nachweisgrenze (LOD = limit of detection) des ICs ($\beta_i < 1 \text{ mg/L}$) bzw. konnten im Fall der Milchsäure gar nicht nachgewiesen werden (N/A = not available). Von den restlichen analysierten organischen Säuren zeichneten sich vor allem Essig-, Butter- und Propionsäure für den Anteil des organischen Kohlenstoffs im Hydrolysat verantwortlich, wohingegen Isobutter- und Valeriansäure nie in Konzentrationen über 0,4 g/L nachgewiesen werden konnten. In der Summe trugen die genannten Säuren durchschnittlich mit 42 % zum TOC- bzw. mit 59 % zum DOC-Gehalt der gemessenen Proben bei. Die Messung der organischen Säuren als Essigsäureäquivalent ergab Konzentrationen von über 7,2 g/L, wodurch ca. 48 % des TOC-Gehalts abgedeckt wären.

Lindner et al. (2015) sowie Lemmer et al. (2015) wiesen im Hydrolysat für saure pH-Werte ($\text{pH} \leq 5,5$) Milchsäurekonzentrationen von bis zu 3 g/L mithilfe von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Messungen (HPLC = high performance liquid chromatography) nach. Selbst bei einer hypothetischen Berücksichtigung dieser hohen Milchsäurekonzentrationen läge die Differenz zum TOC-Gehalt noch bei knapp 40 %, die zum gelösten organischen Kohlenstoff bei 15 %. Der geringe Anteil der analysierten Carbonsäuren am TOC-Gehalt kann neben den organischen Feststoffen demnach auch auf andere Inhaltsstoffe wie Hydroxycarbonsäuren, Aminosäuren, Gluconsäure, Ethanol und Fructose zurückgeführt werden. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit neben der Berechnung des Anteils der organischen Säuren am TOC- respektive DOC-Gehalt zudem durch die Aufstellung einer Ionenbilanz die Genauigkeit bzw. Vollständigkeit der durchgeführten Analytik überprüft (vgl. dazu Anhang A.1).

4.2 Filtrationsversuche zur Bestimmung der optimalen Trenngrenze

Die Filtrationsexperimente mit Polymermembranen dienten zur Vorauswahl geeigneter Membranen und zur Bestimmung der optimalen Trenngrenze für die im Anschluss durchgeführten Langzeitversuche mit keramischen Rohr- bzw. Flachmembranen. Das Ziel dieser Vorfiltrationsversuche war die Ermittlung des spezifischen Rückhalts unterschiedlicher Porengrößen, da die gelöste Phase des Permeats inkl. der wichtigen organischen Säuren die Membran während der Langzeitversuche möglichst vollständig passieren sollte. Demzufolge basieren die im Folgenden präsentierten Analysen von Hydrolysat und Permeat auf Messungen vor dem Start von Langzeitversuchen ($t_{HR} = 50 \text{ d}$). Der Versuchsaufbau bestand aus einem Büchnertrichter inkl. einer Vakuumpumpe und ist in Kap. 3.3.1 genauer beschrieben (s. Abb. 3.3). Zum Einsatz kamen ausschließlich Polymermembranen (PES, CA) im Porengrößenbereich von $d_{Poren,min} = 0,1 \text{ }\mu\text{m}$ bis $d_{Poren,max} = 0,8 \text{ }\mu\text{m}$ (vgl. Tab. 3.3). Aufbauend auf den Einflüssen der Filtration hinsichtlich relevanter organischer Summenparameter werden anschließend die Auswirkungen auf die signifikanten Carbonsäuren sowie die anorganischen Bestandteile thematisiert.

4.2.1 Auswirkungen der Filtration auf relevante organische Summenparameter

Die Auswirkungen der Filtration auf die organischen Summenparameter TC, TOC, DOC und CSB fielen unterschiedlich stark aus. In Abb. 4.2 sind sowohl die Messergebnisse der genannten Summenparameter des Hydrolysats als auch der unterschiedlich generierten Permeate ($d_{Poren,i} = 0,1 - 0,8 \text{ }\mu\text{m}$) dargestellt. Da

die Versuche kurz nach dem ersten Reaktorstart durchgeführt wurden, stellen die gemessenen Konzentrationen der organischen Summenparameter CSB, TC und TOC im Vergleich zu ihren Mittelwerten (vgl. Tab. 4.1) relativ hohe Belastungen dar.

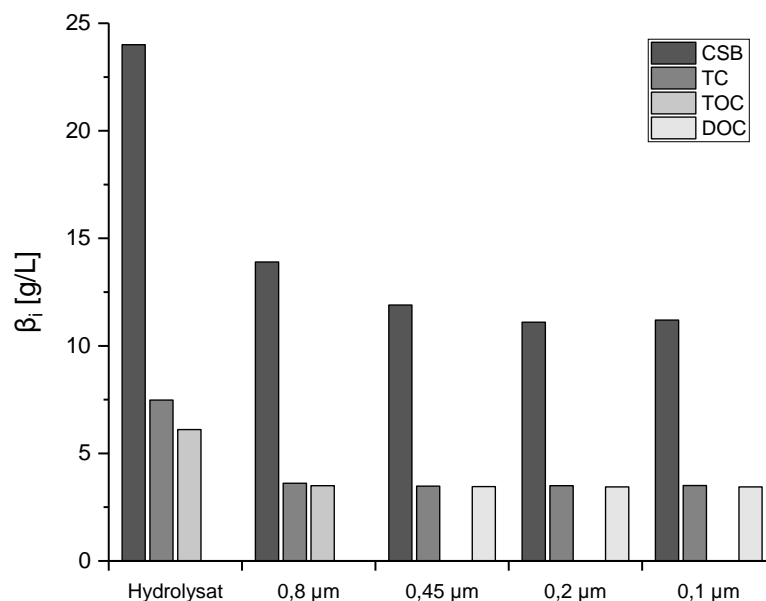


Abb. 4.2: Auswirkungen der Vorfiltrationsversuche mit Polymere Membranen im Porengrößenbereich von 0,1 - 0,8 µm auf die organischen Summenparameter CSB, TC und TOC bzw. DOC von Hydrolysat sowie Permeat

Die CSB- bzw. TOC-Konzentrationen von Hydrolysat- gegenüber Permeatproben werden durch die Filtration mit einer 0,8 µm Membran um etwa 42 % respektive 43 % reduziert. Allerdings ist anhand der präsentierten spezifischen Permeatkonzentrationen nur ein geringer Einfluss auf die TOC- bzw. DOC-Elimination beim Vergleich der verschiedenen Porengrößen im betrachteten Spektrum erkennbar. Im Gegensatz dazu wird der CSB-Gehalt durch eine Verringerung der Porengröße von 0,8 µm auf 0,45 µm stärker beeinflusst, was sich in einer zusätzlichen Reduktion von ca. 15 % manifestiert. Dieser Effekt ist allerdings nicht bzw. in nur geringen Teilen der reduzierten Porengröße oder einer Kuchenbildung bei der Dead-End Filtration mit dem Büchnertrichter geschuldet, sondern vielmehr auf Messungenauigkeiten durch Verdünnungseffekte bei der Analytik zurückzuführen.

4.2.2 Auswirkungen der Trenngrenze auf den Rückhalt von Carbonsäuren

Die organischen Säuren sind von besonderer Bedeutung für die Biogasproduktion und sollten die Membranstufe daher möglichst vollständig passieren. Aus Abb. 4.3 können die Konzentrationen der signifikanten organischen Säuren des Hydrolyсата und Permeats der Vorfiltrationsversuchsreihe ($t_{HR} = 50$ d) entnommen werden. Die fünf dominierenden Säuren sind Essig-, Butter-, Propion-, Valerian- und Isobuttersäure, wohingegen Ameisen- und Milchsäure unterhalb der Detektionsgrenze lagen respektive gar nicht erfasst wurden. Aufgrund dieser Analyse ist ersichtlich, dass hauptsächlich kurzkettige Carbonsäuren ($C \leq 6$) von den Mikroorganismen im Hydrolysereaktor produziert werden. Als Zwischenprodukte der anaeroben Vergärung konnten Milch- und Ameisensäure nicht bzw. nur selten oberhalb der Bestimmungsgrenze des ICs

(≥ 1 mg/L) detektiert werden. Da methanogene Archaeen in erster Linie nur Wasserstoff oder Kohlenstoffverbindungen mit einem Kohlenstoffatom (CO_2 , Ameisensäure) respektive zwei Kohlenstoffatomen (Essigsäure) direkt verwerten können, müssen die restlichen organischen Säuren über Zwischenschritte durch syntrophe Bakterien zu diesen Produkten verstoffwechselt werden (Schieder et al., 2010). Im Gegensatz zu den Mittelwerten aller Proben (s. Tab. 4.1) ist auffällig, dass eine höhere Propion- als Buttersäurekonzentration vorliegt. Für eine optimale Methanausbeute sollte die Propionsäureproduktion im Hydrolysereaktor möglichst gehemmt werden bzw. im Hydrolysat nur in geringen Konzentrationen vorliegen (Wang et al., 2009). Die relativ hohe Propionsäurekonzentration deutet demnach auf einen nicht optimalen Reaktorbetrieb am Anfang der Versuchsreihe ($t_{HR} \leq 50$ d) hin. Allerdings konnte dieser Effekt über die Gesamtlauzeit besser kontrolliert bzw. inhibiert werden (vgl. Tab. 4.2). Unabhängig von den schwankenden Säurekonzentrationen im Gesamtprozess bewegte sich die mittlere Eliminationsrate der gemessenen Säuren in den Vorfiltrationsversuchen bis zu einer Porengröße von einschließlich $0,2 \mu\text{m}$ im Bereich von 14 - 19 %. Durch die Filtration von Hydrolysat mit Membranen im Trenngrenzenspektrum von $0,1 \mu\text{m}$ steigerte sich die Gesamtelimination bezüglich der einzelnen Carbonsäuren auf 25 - 31 %.

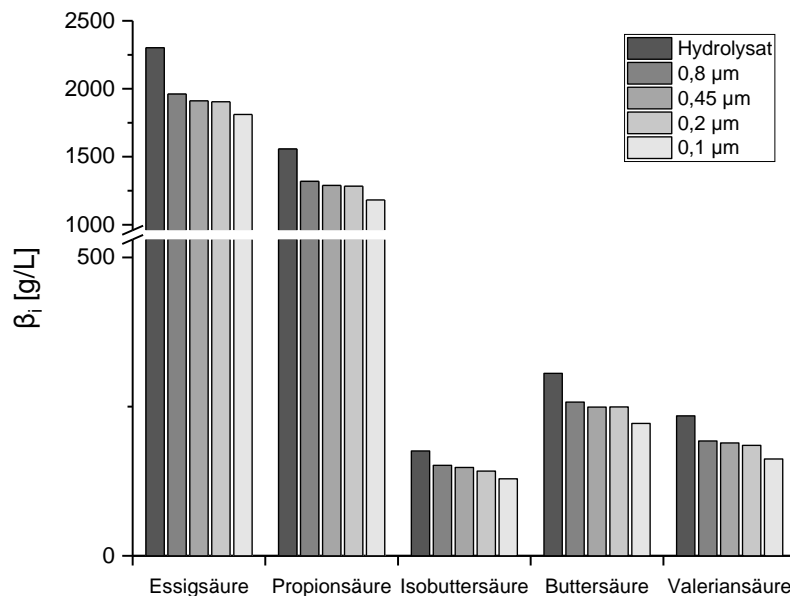


Abb. 4.3: Auswirkungen der Vorfiltrationsversuche mit Polymermembranen im Trenngrenzenbereich von $0,1 - 0,8 \mu\text{m}$ auf den Rückhalt einiger organischer Säuren des Hydrolysats

Theoretisch wäre im gesamten getesteten Trenngrenzenbereich von $0,1 - 0,8 \mu\text{m}$ aufgrund der Porengröße im Verhältnis zur Molekülgröße der analysierten organischen Säuren mit gar keinem bzw. nur einem marginalen Rückhalt der letzteren zu rechnen gewesen. Die beobachtete Reduktion der organischen Säuren lässt sich vor allem auf den Rückhalt von Partikeln, an denen die Carbonsäuren anhaften, zurückführen. Auf die Elimination von partikulären Bestandteilen und Silageresten (faserige Feststoffe) des Hydrolysats lässt sich auch der höhere Membranrückhalt, bezogen auf die organischen Summenparameter CSB bzw. TOC, gegenüber den analysierten Carbonsäuren zurückführen. Da nur die Säuren, die durch Adsorptionsprozesse an die Feststoffe gebunden sind, die Filtrationsstufe nicht passieren, ist der prozentuale Rückhalt der Carbonsäuren weniger stark ausgeprägt als die Reduktion der Summenparameter, die die gesamten organischen Inhaltsstoffe inkl. partikulärer Bestandteile erfassen.

4.2.3 Auswirkungen der Filtration auf anorganische Inhaltsstoffe

Der Rückhalt der anorganischen Stoffe variierte für die spezifischen Komponenten deutlich stärker als bei den organischen Summenparametern oder den organischen Säuren. Das Gesamtspektrum lag dabei in einem Bereich von 10 - 94 %. In Abb. 4.4 sind alle anorganischen Inhaltsstoffe des Hydrolysats, die während der Vorfiltrationsversuche in Massenkonzentrationen $\beta_{i,Hydr} \geq 10 \text{ mg/L}$ vorlagen, dargestellt. Analog zu den vorherigen Abbildungen sind die dazugehörigen Permeate, die mit den Polymermembranen im Trenngrenzenbereich von 0,1 - 0,8 μm erzeugt wurden, ebenfalls in der Graphik integriert. Einige analysierte Kationen, u. a. Titan (Ti^{2+}), Chrom (Cr^{2+}), Kupfer (Cu^{2+}), Zink (Zn^{2+}) sowie Molybdän (Mo^{3+}), sind auf die Legierungen bzw. den Abrieb des Rührwerks inkl. Peripherie zurückzuführen und aufgrund der geringen Konzentrationen vernachlässigbar. Die Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) erfasst auch die Elementkonzentrationen von Schwefel (S) und Phosphor (P), wobei sowohl Schwefel- als auch Phosphorverbindungen essentielle Bestandteile von Pflanzen und Mikroorganismen sind. Allerdings liegen nur Anteile dieser Elemente als Sulfate respektive Phosphate in den analysierten Hydrolysatlösungen vor.

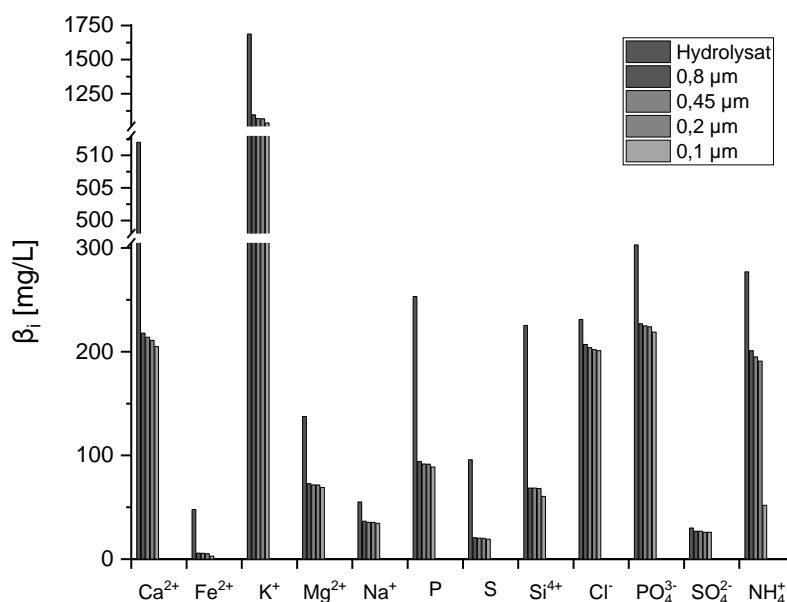


Abb. 4.4: Gegenüberstellung der anorganischen Inhaltsstoffe von Hydrolysat und Permeat mit Massenkonzentrationen von $\beta_{i,Hydr} \geq 10 \text{ mg/L}$ während der Vorfiltrationsversuche

Wie Abb. 4.4 zu entnehmen ist, wirkt sich der Einfluss der Membranfiltration unterschiedlich stark auf die in den Proben enthaltenen Kationen und Anionen aus und hält diese zu verschiedenen Anteilen zurück. Der höchste mittlere Rückhalt bei einer Porengröße von $d_{Poren} = 0,2 - 0,8 \mu\text{m}$ ergab sich wie zu erwarten mit 89 % für Eisen (Fe^{2+}). Durch die Filtration mit der 0,1 μm Membran steigerte sich dieser sogar auf 94 %. Der durchschnittliche Rückhalt von Schwefel und Silicium (Si^{4+}) lag bei 80 % bzw. 70 %. Die Elimination von Phosphor, Calcium (Ca^{2+}) sowie Magnesium (Mg^{2+}) lag bei Größenordnungen von 64 %, 59 % und 49 %. Bis auf Kalium (K^+) und Natrium (Na^+), deren mittlere Rückhalte 38 % bzw. 36 % betragen, wurden die anderen anorganischen Inhaltsstoffe in Größenbereichen von 10 - 30 % reduziert.

Zur Veranschaulichung der Auswirkungen einer Filtrationsstufe auf die Zusammensetzung des Hydrolysereaktoreffluents sind in Abb. 4.5 sowohl eine Hydrolysat- als auch Permeatprobe dargestellt. Das dunkelbraune, partikuläre und stark trübe Hydrolysat wird durch die Mikrofiltration zu einer klareren, gelblichen Flüssigkeit. Die Trübung kann in NTU (Nephelometric Turbidity Unit) angegeben werden und betrug für das Hydrolysat durchschnittlich über 4000 NTU, während sie beim Permeat im Mittel unter 50 NTU lag.

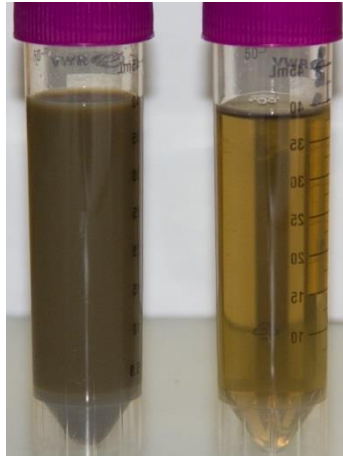


Abb. 4.5: Visuelle Veränderung von Hydrolysat (l.) zu Permeat (r.) bei den Vorfiltrationsversuchen mit Polymermembranen ($d_{Poren} = 0,8 \mu\text{m}$)

Aufgrund der Ergebnisse der Vorfiltrationsversuche wurden die anschließenden Langzeitversuche mit keramischen Rohr- bzw. Flachmembranen mit Porengrößen von $0,2 - 0,8 \mu\text{m}$ durchgeführt. Auf Versuche mit Membranen im Porengrößenbereich $d_{Poren} \leq 0,1 \mu\text{m}$ wurde wegen der festgestellten gesteigerten Eliminationsrate in diesem Trenngrößenbereich verzichtet.

4.3 Ermittlung vom kritischen Membranfluss (Critical Flux)

4.3.1 Bestimmung des kritischen Membranflusses beim Cross-Flow System

Die Ermittlung des kritischen Flusses in seiner schwachen Form $J_{krit,2}$ erforderte aufgrund der Anlagenkonzepte von Cross-Flow und Semi-Dead-End System unterschiedliche Methoden. Vor allem die Bestimmung eines kritischen Flusses für die Rohrmembranen gestaltete sich aufgrund der Cross-Flow Anlage (vgl. Kap. 3.3.2) im Verhältnis zu den Flachmembranen des Semi-Dead-End Systems deutlich schwieriger. Im Gegensatz zu letzterem konnte daher nicht die *Fluss-Schritt* Methode, sondern lediglich die modifizierte *Druck-Schritt* Variante nach Espinasse et al. (2002) angewendet werden. Dafür wurden mithilfe des Bypassventils V-3 (s. Abb. 3.4) drei Druckstufen $TMP_{CF,1} \approx 0,5$ bar, $TMP_{CF,2} \approx 0,9$ bar und $TMP_{CF,3} \approx 1,5$ bar für $t_{int} = 15$ min eingestellt, wobei $TMP_{CF,1}$ bzw. $TMP_{CF,3}$ den transmembranen Drücken bei einem vollständig geöffneten respektive vollständig geschlossenen Bypass entsprachen. Vor dem Start von Langzeitversuchen mit dem Cross-Flow System wurde nur ein repräsentativer Versuch zur Bestimmung eines kritischen Flusses $J_{krit,2}$ unter Verwendung des Rohrmembrantyps NKR ($d_{Poren} = 0,8 \mu\text{m}$) durchgeführt. Das Resultat dieses Experiments bezüglich des gravimetrisch ermittelten Membranflusses J_{CF} in Abhängigkeit des durchschnittlichen transmembranen Drucks $TMP_{MW,i}$ der spezifischen Druckniveaustufen ist Abb. 4.6 zu entnehmen.

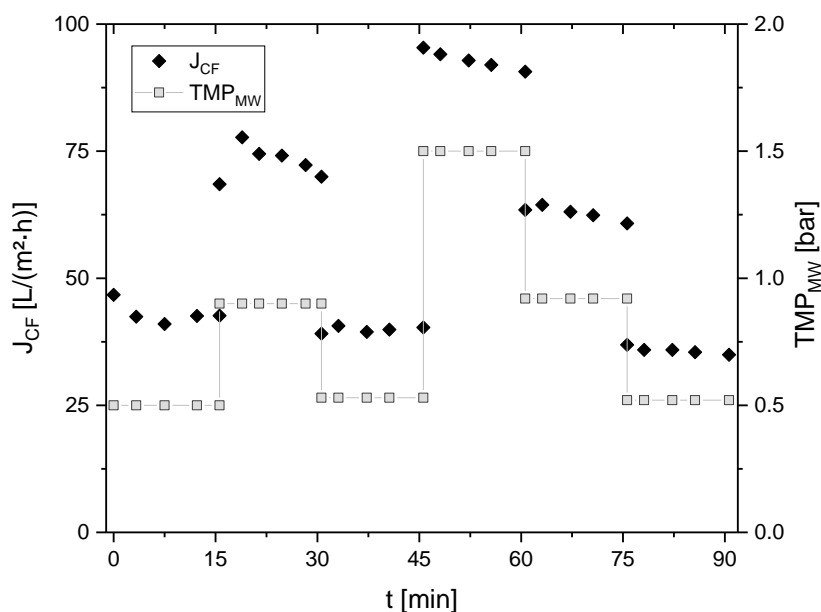


Abb. 4.6: Anwendung der *Druck-Schritt* Methode nach Espinasse et al. (2002) zur Bestimmung des kritischen Membranflusses $J_{krit,2}$ beim Cross-Flow System

Wie bereits erwähnt, baut die *Druck-Schritt* Methode zur Bestimmung eines kritischen Flusses nach Espinasse et al. (2002) dabei auf der modifizierten Variante von Wu et al. (1999) auf, d. h. nach jeder Druckerhöhung wird der $TMP_{CF,i}$ wieder auf das vorangegangene Druckniveau gesenkt. Dadurch lassen sich die Membranflüsse gleicher Druckniveaus TMP_i und TMP_i^* direkt miteinander vergleichen, was die Versuchsauswertung signifikant erleichtert. Durch die zwischenzeitliche Erhöhung des transmembranen Drucks auf $TMP_{CF,2}$ verringerte sich der mittlere Membranfluss $J_{CF,1}$ zu $J_{CF,1}^*$ um mehr als 7 %. Das Kriterium $J_{CF,1}^* < J_{CF,1}$ erfüllt die Bedingung, dass im Zwischenschritt bereits Fouling aufgetreten sein muss

(Bacchin et al., 2006). Durch eine weitere Erhöhung des transmembranen Druckniveaus auf $TMP_{CF,3}$ wurde ein weiterer Flussrückgang von mehr als 10 % bezüglich $J_{CF,1}^*$ respektive eine Gesamtreduktion von ca. 14 % bezüglich $J_{CF,1}$ verzeichnet. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die folgenden Langzeitversuche mit den Rohrmembranen bei einem minimalen transmembranen Druck, d. h. mit vollständig geöffnetem Bypassventil V-3, durchgeführt.

4.3.2 Bestimmung des kritischen Membranflusses beim Semi-Dead-End System

Wie bereits erwähnt, wurde bei der Semi-Dead-End Anlage zur Bestimmung des kritischen Flusses in seiner schwachen Form $J_{krit,2}$ auf die *Fluss-Schritt* Methode zurückgegriffen. Durch direkte Rückkopplung des generierten Volumenstroms \dot{V}_{SDE} der Unterdruckpumpe P-4 mit dem Permeatfluss J_{SDE} ermöglichte das Semi-Dead-End System genauere Analysen zur Ermittlung des kritischen Membranflusses $J_{krit,2}$ als die Cross-Flow Anlage. Die Parameter Schrittweite Δt und Schritthöhe $\Delta \dot{V}$ wurden während der durchgeführten Experimente variiert bzw. angepasst, sodass eine exakte Bestimmung des kritischen Flusses möglich war. Zur Bestimmung von $J_{krit,2}$ werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit insgesamt fünf repräsentative Experimente (I - V, vgl. Tab. 3.6) mit den Flachmembranen des Semi-Dead-End Systems vorgestellt. Für jedes Experiment wurden die gleichen operationellen Parameter ($u_G = 65$ m/h, $T = 45$ °C, $t_{BW} = 30$ s) eingehalten und neue, unbeladene Membranen verwendet, um möglichst konstante Randbedingungen zu gewährleisten. In Abb. 4.7 sind die Fluss- bzw. Druckprofile begleitend zu den Critical Flux Experimenten III und IV dargestellt.

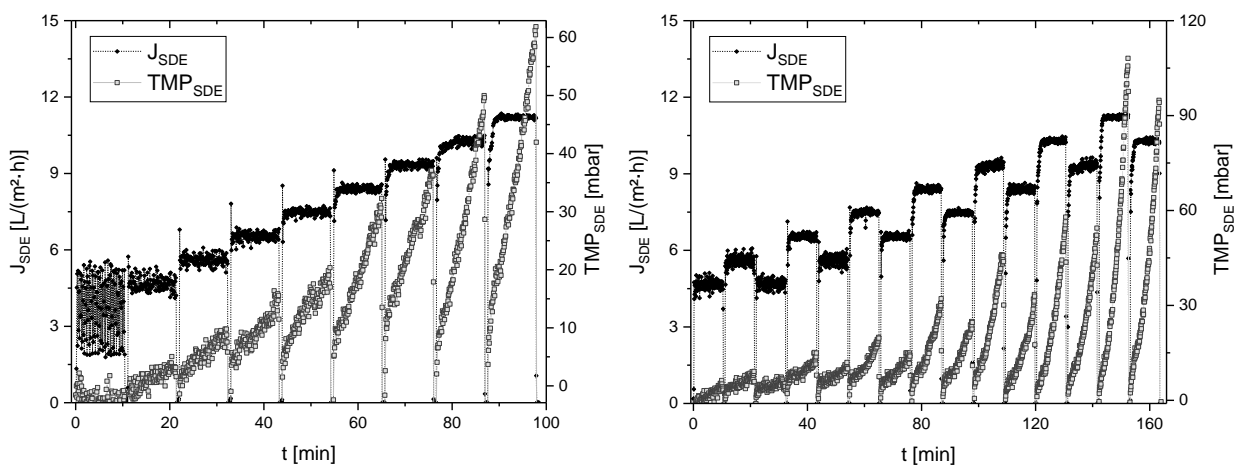


Abb. 4.7: Gegenüberstellung der Parameter J_{SDE} und TMP_{SDE} begleitend zu den Critical Flux Experimenten III und IV mit der *Fluss-Schritt* Methode (l.) nach Le-Clech et al. (2003) bzw. mit der modifizierten, zyklischen Variante (r.) nach Wu et al. (1999)

Die Critical Flux Experimente I und II wurden für Volumenstrombereiche von $\dot{V}_{Permeat} = 0,6 - 3,0$ L/h ($J_{SDE} \approx 5,6 - 28,1$ L/(m²·h)) bzw. $\dot{V}_{Permeat} = 0,5 - 1,8$ L/h ($J_{SDE} \approx 4,7 - 16,8$ L/(m²·h)) durchgeführt. Resultierend aus diesen vorangegangenen Versuchen wurde bei Experiment III ein Volumenstrombereich von $\dot{V}_{Permeat} = 0,4 - 1,2$ L/h bzw. Permeatflussspektrum von $J_{SDE} \approx 3,7 - 11,2$ L/(m²·h) analysiert. Allerdings führte diese Einstellung des Permeatflusses auf dem niedrigsten *Fluss-Schritt* Niveau von $\dot{V}_{Permeat,min} = 0,4$ L/h zu Regelungskomplikationen mit der Membranpumpe P-4. Diese Problematik ist gut in der linken Graphik

von Abb. 4.7 zu erkennen, da das minimalste Permeatflussniveau $J_{SDE,min} \approx 3,7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ starke Schwankungen aufweist und die Unterdruckpumpe P-4 keine konstante Regelgröße ($\dot{V}_{\text{Sollwert}} = 0,4 \text{ L}/\text{h}$) erreicht. Aus diesem Grund wurde bei den folgenden Critical Flux Experimenten der minimale Sollwert des Volumestrombereichs auf $\dot{V}_{\text{Permeat},min} = 0,5 \text{ L}/\text{h}$ festgelegt. In der rechten Graphik von Abb. 4.7 ist das Critical Flux Experiment IV, das mit der zyklischen *Fluss-Schritt* Methode nach Wu et al. (1999) für einen Volumestrombereich von $\dot{V}_{\text{Permeat}} = 0,5 - 1,2 \text{ L}/\text{h}$ bzw. ein Permeatflussspektrum von $J_{SDE} \approx 4,7 - 11,2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ durchgeführt wurde, dargestellt. Das Grundprinzip dieser modifizierten *Fluss-Schritt* Variante ist mit dem Konzept der vorgestellten *Druck-Schritt* Methode des Cross-Flow Systems vergleichbar und wird dementsprechend über Differenzbildung der transmembranen Drücke TMP_i und TMP_i^* der jeweils gleichen Flussschrittniveaus $J_{SDE,i}$ bzw. $J_{SDE,i}^*$ ausgewertet. Im Volumestrombereich von $\dot{V}_{\text{Permeat}} \geq 0,5 \text{ L}/\text{h}$ erreichten die Fluss-Schritte aller Experimente einen konstanten Fluss, sodass die Auswertungen der korrelierenden transmembranen Drücke TMP_i bzw. TMP_i^* und damit die Bestimmung eines kritischen Flusses in diesem Spektrum eine maximale Aussagekraft haben.

Abgesehen von Experiment IV konnten die Critical Flux Versuche I - III sowie V nach dem gleichen Prinzip über die Analyse der Foulingrate $dTMP/dt$ ausgewertet werden (vgl. Abb. 3.9). Zur besseren Eingrenzung des tatsächlichen kritischen Flusses $J_{krit,2}$ wurde neben der Foulingrate auch der mittlere transmembrane Druck TMP_{MW} des jeweiligen *Fluss-Schritt* Niveaus berechnet. Aus Abb. 4.8 sind die Ergebnisse der Critical Flux Experimente I (l.) und II (r.) inkl. der Bestimmung von $J_{krit,2}$ anhand der Foulingrate $dTMP/dt$ bzw. auf Basis des durchschnittlichen Drucks TMP_{MW} zu entnehmen.

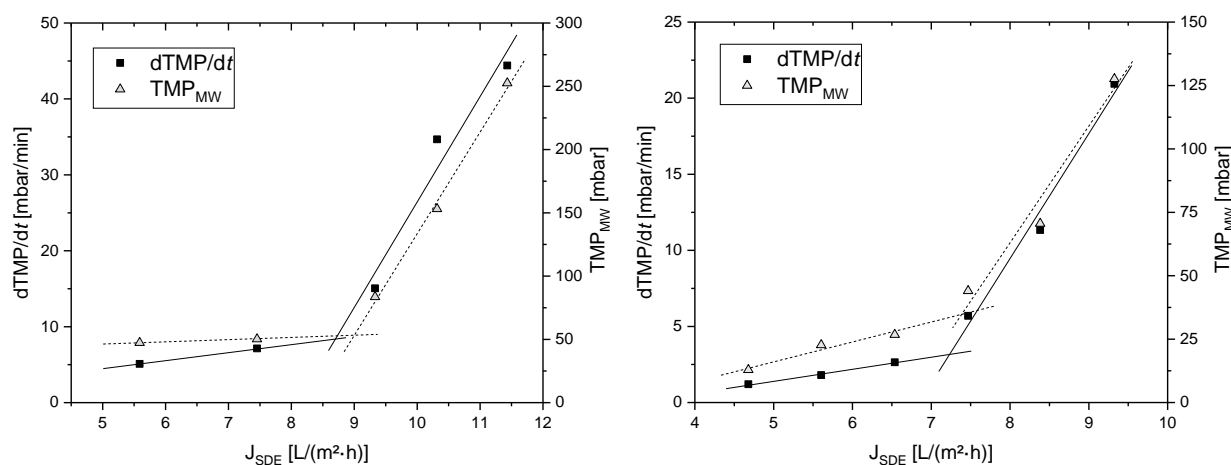


Abb. 4.8: Gegenüberstellung der Ermittlung des kritischen Flusses $J_{krit,2}$ bei einer Schritthöhe von $\Delta \dot{V} = 0,2 \text{ L}/\text{h}$ im Rahmen von Experiment I (l.) bzw. bei einer Schritthöhe von $\Delta \dot{V} = 0,1 \text{ L}/\text{h}$ im Rahmen von Experiment II (r.)

Die Ermittlung von $J_{krit,2}$ kann entweder graphisch oder mathematisch anhand von Schnittpunktberechnungen über Näherungsfunktionen erfolgen. Wie aus Abb. 4.8 (l.) und Tab. 4.3 gut zu entnehmen ist, lieferte die Ermittlung von $J_{krit,2}$ für eine Schritthöhe $\Delta \dot{V} = 0,2 \text{ L}/\text{h}$ im Rahmen von Experiment I höhere Werte für einen kritischen Fluss als Experiment II mit einer Schritthöhe von $\Delta \dot{V} = 0,1 \text{ L}/\text{h}$. Der Mittelwert $J_{krit,MW}$ von Experiment II, der zum einen aus der Foulingrate $dTMP/dt$ und zum anderen aus dem durchschnittlichen Druck TMP_{MW} berechnet wurde, lag fast 20 % unter dem Wert von Experiment I. Durch das Anpassen der

Schritthöhe konnte auf Grundlage der Critical Flux Experimente II - V ein mittlerer kritischer Fluss im Bereich von $J_{krit,MW} \approx 7,1 - 7,3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ eruiert werden.

Zur besseren Veranschaulichung der fünf Critical Flux Experimente sind sowohl der Volumenstrombereich \dot{V} , die Schritthöhe $\Delta\dot{V}$ sowie die berechneten kritischen Flüsse auf Basis der Foulingrate $d\text{TMP}/dt$ bzw. der durchschnittlichen Druckdifferenz TMP_{MW} in Tab. 4.3 gegenübergestellt. Da Foulingrate und TMP_{MW} unterschiedliche Werte für $J_{krit,2}$ lieferten bzw. eine gewisse Streuung aufwiesen, wurde der Mittelwert dieser zwei Parameter als tatsächlich realisierbarer kritischer Fluss unter $J_{krit,MW}$ zusammengefasst.

Tab. 4.3: Parameter und Ergebnisse der Critical Flux Messungen vor dem Start von Langzeitversuchen mit den Flachmembranen der Semi-Dead-End Anlage

Exp.	\dot{V} [L/h]	$\Delta\dot{V}$ [L/h]	$J_{krit,i}: d\text{TMP}/dt$ [L]/(m ² ·h)	$J_{krit,ii}: \text{TMP}_{MW}$ [L]/(m ² ·h)	$J_{krit,MW}$ [L]/(m ² ·h)
I ¹⁾	0,6 - 3,0	0,2	8,7	9,0	8,9
II ¹⁾	0,5 - 1,8	0,1	7,2	7,4	7,3
III ¹⁾	0,4 - 1,2	0,1	7,7	6,9	7,3
IV ²⁾	0,5 - 1,2	0,1	-	-	6,6 - 7,5
V ¹⁾	0,5 - 1,1	0,05	7,2	7,0	7,1

¹⁾: Fluss-Schritt Methode nach Le-Clech et al. (2003), ²⁾: modifizierte Fluss-Schritt Methode nach Wu et al. (1999)

Angesichts der Tatsache, dass die zyklische Fluss-Schritt Methode nach Wu et al. (1999) auf einem Vergleich der transmembranen Drücke TMP_i und TMP_i^* des gleichen Permeatflussniveaus vor bzw. nach einer Flussschritterhöhung beruht, können die Druckdifferenzen gleicher Stufen direkt miteinander verglichen werden. Werden beim gleichen Flussniveau $J_{SDE,i}$ vor bzw. $J_{SDE,i}^*$ nach einer Volumenstromerhöhung höhere transmembrane Drücke ($\text{TMP}_i^* > \text{TMP}_i$) gemessen, ist letztere Bedingung ein Indiz für irreversibles Fouling, welches durch den höheren Flussschritt hervorgerufen wurde. Aufgrund dessen wird bei dieser modifizierten Methode auf eine Analyse der Foulingrate verzichtet, was zwar die Versuchsauswertung beschleunigt, aber keine Bestimmung eines exakten Wertes zulässt. Allerdings konnte anhand des Experiments das Spektrum des tatsächlichen kritischen Flusses auf einen Bereich von $J_{krit,MW} \approx 6,6 - 7,5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ eingegrenzt werden, wodurch die Analysen der Critical Flux Versuche II und III bestätigt werden konnten. Um $J_{krit,2}$ abschließend bestimmen zu können, wurde im letzten Experiment eine Schritthöhe von $\Delta\dot{V} = 0,05 \text{ L}/\text{h}$ untersucht. Dadurch wurde die Anzahl von Messpunkten im kritischen Bereich zur Ermittlung der spezifischen Näherungsfunktionen von $d\text{TMP}/dt$ und TMP_{MW} verdoppelt. Dementsprechend variierten die Analysen der Foulingrate und des durchschnittlichen transmembranen Drucks weniger stark. Der Mittelwert dieser beiden Berechnungen ergab für Experiment V einen kritischen Fluss von $J_{krit,MW} \approx 7,1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Anhand der fünf vorgestellten Versuche lässt sich daher zusammenfassen, dass die keramischen Flachmembranen des Semi-Dead-End Systems im Langzeitbetrieb mit maximalen Flüssen von $7,1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ betrieben werden sollten.

4.4 Langzeitexperimente mit dem Cross-Flow System

4.4.1 Permeabilität der keramischen Rohrmembranen

Zur Untersuchung des Cross-Flow Systems wurden insgesamt fünf Langzeitversuche mit keramischen Rohrmembranen durchgeführt. Dabei kamen drei verschiedene Membrantypen (vgl. Tab. 3.4) mit Porengrößen von $d_{Poren} = 0,8 \mu\text{m}$ und $d_{Poren} = 0,2 \mu\text{m}$ zum Einsatz. Aufbauend auf dem Ergebnis des beschriebenen Critical Flux Versuchs wurden die Langzeitversuche mit der Cross-Flow Anlage bei geringstmöglichen transmembranen Druck ($TMP_{CF,min} \approx 200 \text{ mbar}$) und einer Cross-Flow Geschwindigkeit von $v_{CF} \geq 1,5 \text{ m/s}$ gestartet. Während der erste Versuch im mesophilen Bereich ($T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt wurde, fanden die folgenden vier Versuche bei thermophilen Bedingungen ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$) statt.

Für das erste Langzeitexperiment mit dem Cross-Flow System wurde der Membrantyp NKR mit einer Porengröße von $0,8 \mu\text{m}$ ohne Rückspülzyklen verwendet. Die Ergebnisse dieses ersten Langzeitversuchs (E1) inkl. CSB-Konzentrationen von Hydrolysat (CSB_H) und Permeat (CSB_P) sind Abb. 4.9 zu entnehmen. Im Gegensatz zu dem vorgestellten Critical Flux Versuch mit der *Druck-Schritt* Methode und den Ergebnissen der getauchten Membran werden die Ergebnisse der Langzeitversuche der Cross-Flow Anlage nicht anhand des Membranflusses J_{CF} , sondern über die Permeabilität P_{CF} dargestellt. Da durch den Aufbau der Cross-Flow Anlage kein konstanter, vom Fouling unabhängiger transmembraner Druck TMP_{CF} einstellbar war, wären die Ergebnisse durch die Darstellung des Flusses J_{CF} nicht direkt miteinander vergleichbar. Im Kontrast zum Membranfluss sind die Effekte von transmembranen Druckschwankungen bei der Illustration der Permeabilität zu vernachlässigen, sodass eine Vergleichbarkeit gewährleistet ist.

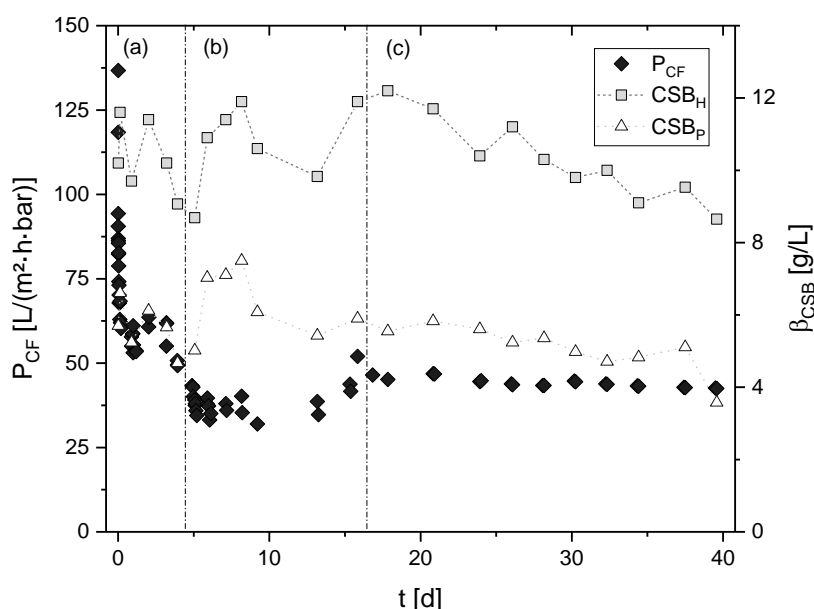


Abb. 4.9: Darstellung der erzielten Permeabilität P_{CF} beim ersten Langzeitexperiment (E1) mit dem Cross-Flow System inkl. den angedeuteten drei Stadien (a, b, c) der Querstromfiltration, durchgeführt mit dem Membrantyp NKR ($d_{Poren} = 0,8 \mu\text{m}$) unter mesophilen Bedingungen ($T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$)

Im Allgemeinen lässt sich das Langzeitverhalten einer Cross-Flow Filtration in drei Bereiche aufteilen (Song, 1998). Diese drei Stadien sind anhand von Abb. 4.9 gut zu erkennen und beschreiben die anfängliche, schnelle Flussabnahme (a), den darauf folgenden kontinuierlichen Flussrückgang über einen längeren

Zeitraum (b) sowie einen zeitunabhängigen, stationären Membranfluss (c). Die stark ausgeprägte Flussreduktion direkt nach Versuchsstart ist darauf zurückzuführen, dass zu Beginn der Filtration alle Poren der Membran frei sind, diese aber schnell durch die zurückgehaltenen Partikel und Substanzen verblocken. Diese anfängliche Flussabnahme ist umso ausgeprägter, je höher die Partikelfracht bzw. organische Belastung der zu filtrierenden Lösung ist. Aufgrund der Organik inkl. der partikulären Fracht des Hydrolysats ist das erste Stadium der Flussabnahme bei der Cross-Flow Filtration in diesem Fall besonders markant und führt zu einem Permeabilitätsverlust von über 60 % in den ersten 24 Stunden. Zur Berechnung der Mittelwerte und der Standardabweichung von P_{CF} , TMP_{CF} und Membranfluss J_{CF} fließen im Rahmen der vorliegenden Dissertation daher lediglich die Daten ab dem zweiten Cross-Flow Versuchstag ein.

Nach dem zu erwartenden starken Rückgang der Permeabilität während der Anpassungszeit am ersten Filtrationstag stabilisierte sich diese in den folgenden drei Tagen auf einem Niveau von $P_{CF} \approx 55 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Danach setzte ein stetiger, negativer Trend ein, der sich erst ab dem neunten Tag bei einer Permeabilität von $P_{CF} \approx 35 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ konsolidierte. Nach fünfzehn Versuchstagen wurde das Bypassventil V-3 für eine Minute komplett geschlossen, wodurch die Cross-Flow Geschwindigkeit kurzfristig vervierfacht wurde ($v_{CF} \geq 6,8 \text{ m/s}$). Infolgedessen wurden die Rohre der Membran durchgespült, sodass Verblockungen gelöst wurden und somit verlorene Filtrationsfläche zurückgewonnen werden konnte. Dieses Vorgehen hatte einen positiven Effekt auf die Filtrationsleistung der Membran, da eine Regeneration der Permeabilität auf einen Wert von über $50 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ beobachtet wurde. Nach $t \geq 20 \text{ d}$ stellte sich ein Fluss von $J_{CF} \approx 22 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bzw. eine mittlere Permeabilität von ca. $43 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ bei einem transmembranen Druck von $TMP_{CF} \approx 0,55 \text{ bar}$ ein, wobei diese Parameter konstant bis zur Beendigung des Experiments nach 40 Tagen aufrechterhalten blieben. Während des stationären Verlaufs der Permeabilität wurde eine Ausbeute von ca. 1 % bei einer Cross-Flow Geschwindigkeit von $v_{CF} \approx 1,7 \text{ m/s}$ im turbulentem Strömungsregime ($Re \approx 6700$) gemessen. Die Permeabilität und der Membranfluss betragen über die gesamte Versuchszeit $P_{CF} \approx 44 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ respektive $J_{CF} \approx 23 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Neben diesen Parametern wurde bei stark schwankenden Feed- und Permeatkonzentrationen ein durchschnittlicher CSB-Gehalt von $10,5 \text{ g/L}$ im Hydrolysat bzw. $5,6 \text{ g/L}$ im Permeat gemessen, sodass die Membran eine mittlere Eliminationsleistung von $CSB_{\text{Elim.}} \approx 46 \%$ erzielte.

Beim zweiten Langzeitversuch (E2) wurden im Gegensatz zum ersten Experiment sowohl thermophile Bedingungen ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$) als auch die Effekte von regelmäßigen Rückspülungen auf den Langzeitbetrieb untersucht. Für diesen diskontinuierlichen Filtrationsversuch kam der Membrantyp 31 KR mit einer Porengröße von $0,8 \text{ } \mu\text{m}$ zum Einsatz (vgl. Tab. 3.7). Auch die initiierten Rückspülzyklen ($t_{BW} = 15 \text{ s}$) nach jedem Filtrationsintervall ($t_{\text{Filtr.}} = 900 \text{ s}$) konnten die rapide Permeabilitätsabnahme in den ersten 24 Stunden nach Filtrationsstart nicht verhindern. In dieser Zeitspanne fiel die Permeabilität von über $230 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ um mehr als 60 % auf unter $100 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ ab (s. Abb. 4.10). In den folgenden vier Tagen konnte ein stetig abfallender Trend beobachtet werden, der nach fünf Versuchstagen letztendlich in einem Wert von etwa $55 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ resultierte und somit einer leichten Optimierung gegenüber der Betriebsweise ohne Rückspülzyklen entspricht.

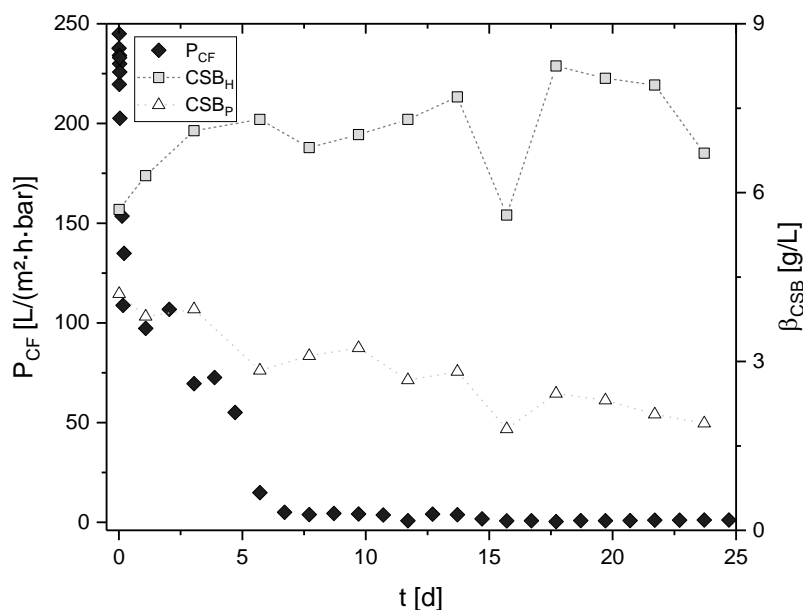


Abb. 4.10: Darstellung der Permeabilität P_{CF} beim zweiten Langzeitexperiment (E2) mit dem Cross-Flow System, durchgeführt mit dem Membrantyp 31 KR ($d_{Poren} = 0,8 \mu\text{m}$) unter thermophilen Randbedingungen ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$)

Allerdings wurde ab dem dritten Versuchstag ein vermehrtes Biomassewachstum im Rückspültank bzw. Permeatbehälter festgestellt. Die Akkumulation von suspendierter Biomasse im Rückspülmedium führte zu dem signifikanten Rückgang der Permeabilität, der ab dem fünften Tag zu beobachten war. Durch die Rückspülzyklen gelangte das kontaminierte Permeat an die Permeatseite der Membran, wo die Mikroorganismen optimale Wachstumsbedingungen vorfanden. Neben der Versorgung mit nährstoffreichen Permeat durch Filtration und Rückspülung wurde das Biofouling vor allem auch durch die niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten auf der Permeatseite des Moduls begünstigt, da das Permeat im verbauten Edelstahlmodul drucklos gesammelt und abgeführt wurde. Durch diese optimalen Wachstumsbedingungen bildete sich über die Versuchsdauer permeatseitig ein dichter Biofilm aus, der ein verfahrenstechnisches Ausschlusskriterium darstellte. Nach einigen Reinigungsversuchen musste das Experiment nach $t = 25 \text{ d}$ endgültig abgebrochen werden. Die durchschnittliche Permeabilität und der Membranfluss bis zum sechsten Tag betragen $P_{CF} \approx 69 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ bzw. $J_{CF} \approx 27 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bei einem mittleren Druck von $TMP_{CF} \approx 0,4 \text{ bar}$. Die CSB-Konzentrationen lagen in diesem Abschnitt im Mittel bei $6,6 \text{ g/L}$ im Hydrolysat respektive $3,7 \text{ g/L}$ im Permeat, was einem CSB-Rückhalt von etwa 43 % entspricht. Wird der gesamte Versuchszeitraum betrachtet, ergibt sich eine Permeabilität von weniger als $15 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ bei einem Druck von $TMP_{CF} \approx 0,51 \text{ bar}$ und einem Membranfluss von ca. $7,2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Durch die permeatseitige Biofoulingsschicht steigt die mittlere CSB-Elimination für den Gesamtversuch auf durchschnittlich 58 % an. Dies kann zum einen auf die Veränderung der Trenngrenze und zum anderen auf die direkte Verstoffwechslung von gelösten organischen Inhaltsstoffen des Permeats durch die Mikroorganismen des Biofilms zurückgeführt werden.

Aufgrund des Biomassewachstums im Permeatbehälter wurde im dritten Experiment (E3) eine neue Membran (Typ SKR) im Porengrößenbereich der Sterilfiltration ($d_{Poren} = 0,2 \mu\text{m}$) eingesetzt. Zudem wurde die gesamte Anlage inkl. Peripherie chemisch gereinigt, um etwaige Foulingrückstände aus dem System zu

entfernen. Da das vierte Experiment (E4) mit der chemisch gereinigten Membran aus dem dritten Versuch durchgeführt wurde, sind die Ergebnisse beider Experimente in Abb. 4.11 zusammengefasst.

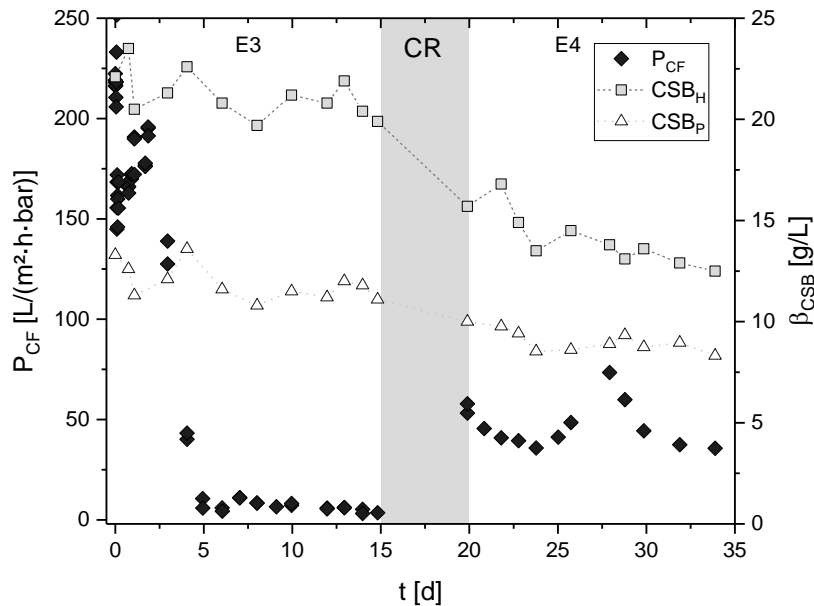


Abb. 4.11: Darstellung der Permeabilität P_{CF} beim dritten (E3) und vierten (E4) Langzeitexperiment mit dem Cross-Flow System vor bzw. nach chemischer Reinigung (CR), durchgeführt mit dem Membrantyp SKR ($d_{Poren} = 0,2 \mu\text{m}$) unter thermophilen Bedingungen ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$)

Analog zu den ersten beiden Langzeitversuchen wurde auch zu Beginn des dritten Experiments eine signifikante Flussabnahme verzeichnet, die im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen mit einer Reduktion von ca. 38 % aber geringer ausgeprägt war. Konsistent zu E2 konnte auch bei diesem Versuch bereits ab dem dritten Tag eine Biomasseakkumulation im Permeatbehälter beobachtet werden. Aus dem daraus resultierenden permeatseitigen Biofouling folgte eine plötzliche Flussabnahme um weitere 72 % respektive 82 % bezüglich des Startwerts. Am fünften Versuchstag brach die Permeabilität fast vollständig ein, bevor sie sich in den folgenden zehn Tagen auf einem stabilen Niveau von $P_{CF} \approx 14,7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ bzw. einem Fluss von $J_{CF} \approx 8,1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bei einem mittleren Druck von $TMP_{CF} \approx 0,5 \text{ bar}$ einpendelte. Da die Permeabilität der Membran nicht regeneriert werden konnte, wurde der Versuch nach fünfzehn Tagen abgebrochen. Anschließend wurde die Membran ausgebaut und in einem externen Natronlaugenbad ($\text{pH} \geq 13$) für sechzehn Stunden gereinigt. Des Weiteren wurde die gesamte Anlage inkl. Peripherie mit demineralisiertem Wasser, einer Tensidlösung, Natronlauge ($\text{pH} \leq 11$) und anschließend noch einmal mit demineralisiertem Wasser für mehrere Tage gereinigt. Als Konsequenz aus dem erneuten Biomassewachstum im Rückspültank trotz vermeintlicher Sterilfiltration wurde in den folgenden Versuchen auf Rückspülungen verzichtet.

Der positive Effekt der chemischen Membranreinigung (CR) auf die Permeabilität wird aus Abb. 4.11 ersichtlich. Die Maßnahme regenerierte die Permeabilität auf ein Niveau von über $58 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, was einer vollständigen Regeneration bzw. Anhebung des Membranflusses auf das Level vor dem Einsetzen der signifikanten permeatseitigen Biofilmbildung entspricht. In den folgenden zwei Wochen wurde eine durchschnittliche Permeabilität von $P_{CF} \approx 47,8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ bzw. ein Fluss von $J_{CF} \approx 14,7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bei einem mittleren transmembranen Druck von $TMP_{CF} = 0,3 \text{ bar}$ gemessen. Begleitend zu E3 wurden CSB-Konzentration von $21,2 \text{ g/L}$ im Hydrolysat respektive $11,9 \text{ g/L}$ im Permeat bei einer mittleren Eliminationsrate von

etwa 44 % erfasst. Im Zuge der Reinigung der Cross-Flow Anlage inkl. Peripherie musste eine größere Menge an Konzentrat und Permeat verworfen werden. Dies führte zu einem Einbruch der Feedkonzentration, sodass parallel zu E4 CSB-Gehalte von $CSB_H = 14,1 \text{ g/L}$ bzw. $CSB_P = 8,6 \text{ g/L}$ bei einem mittleren Rückhalt von ca. 39 % gemessen wurden.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der vorangegangenen Versuche wurde das fünfte Cross-Flow Langzeitexperiment (E5) unter thermophilen Bedingungen, ohne Intervallrückspülungen und mit einer keramischen Membran vom Typ SKR ($d_{\text{Poren}} = 0,2 \text{ }\mu\text{m}$) analog zu E4 durchgeführt. Die Ergebnisse des fünften Langzeitversuchs sind Abb. 4.12 zu entnehmen.

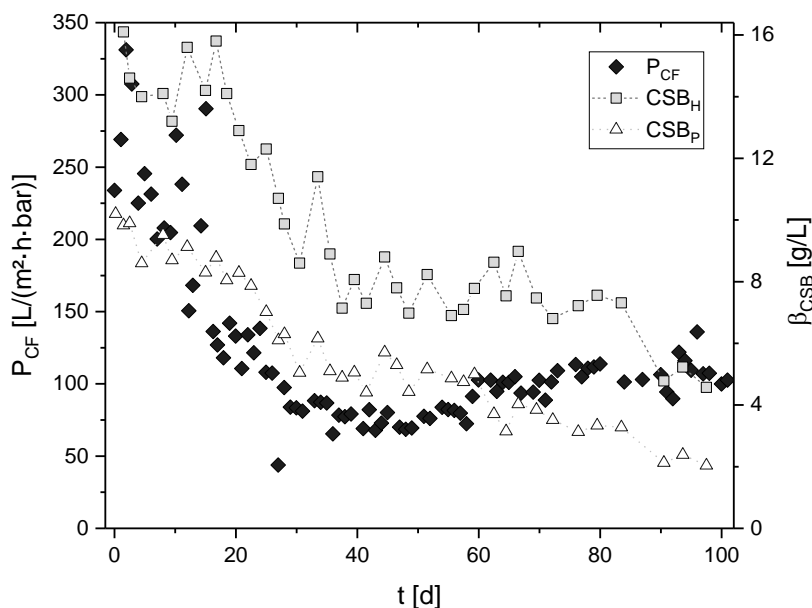


Abb. 4.12: Darstellung der Permeabilität P_{CF} beim fünften Langzeitexperiment (E5) mit dem Cross-Flow System, durchgeführt mit dem Membrantyp SKR ($d_{\text{Poren}} = 0,2 \text{ }\mu\text{m}$) bei thermophilen Randbedingungen ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$)

Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen war der anfängliche Rückgang der Permeabilität bei E5 nicht so stark ausgeprägt. Ein signifikantes Permeabilitätsdefizit konnte mit einer Abnahme von ca. 36 % sogar erst am zwölften Versuchstag beobachtet werden, was den schleichenden Charakter der anfänglichen Flussreduktion hervorhebt. Auch bei E3 konnte vor dem Biomassewachstum anfänglich ein weniger prägnanter Permeabilitätsabfall verzeichnet werden als bei den ersten beiden Langzeitexperimenten E1 und E2. Dies ist vor allem auf eine geringere Kanalverblockungsneigung des Membrantyps SKR zurückzuführen, der im Vergleich zu den Membrantypen 31 KR und NKR größere Kanaldurchmesser, allerdings unter Einbüßung von spezifischer Membranfläche, aufweist (vgl. Tab. 3.4). Auf die Problematik von Kanalverblockungen wird genauer im folgenden Kapitel 4.4.2 eingegangen.

Der bereits beschriebene charakteristische Trend der Flussabnahme bei Cross-Flow Filtrationsanwendungen konnte auch bei E5 bis zum fünfzigsten Versuchstag beobachtet werden. Beginnend mit einer Permeabilität von ca. $240 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ wurde nach $t = 50 \text{ d}$ nur noch ein Wert von ca. $70 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ erreicht, was einer Gesamtreduktion von über 70 % entspricht. Nach Beendigung der ersten beiden Experimente E1 sowie E2 wurden Verblockungen einzelner Membrankanäle festgestellt, was zu einer Reduktion der Filtrationsfläche und somit der Permeabilität geführt hat. Die Verblockungen der Kanäle bei diesen Versuchen

fürten im Vergleich zu E3 und E5 zu überdurchschnittlich hohen Flussabnahmen in den ersten fünf Filtrationstagen, denn die Verwendung größerer Kanaldurchmesser bei den Experimenten E3 und E5 ermöglichte ein Freispülen der Kanäle durch die Erhöhung der Cross-Flow Geschwindigkeit. Letztere konnte durch das vollständige Schließen des Bypassventils V-3 mehr als vervierfacht ($v_{CF} \geq 6,8$ m/s) werden, sodass verblockte Kanalquerschnitte freigespült wurden. Zur Regeneration der Permeabilität auf ein Niveau von $85 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ nach $t = 54$ d genügte es, die Cross-Flow Geschwindigkeit für eine Minute zu erhöhen. Durch das Wiederholen der Prozedur wurde nach sechzig Versuchstagen sogar eine Permeabilität von über $100 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ verzeichnet, wobei dieser Wert konstant bis zum Filtrationsende aufrechterhalten werden konnte. Wird der gesamte Zeitraum zugrunde gelegt, berechnet sich eine mittlere Permeabilität von $125,9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ bzw. ein Fluss von $33,2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bei einem durchschnittlichen transmembranen Druck von $0,31$ bar.

Durch operationelle Probleme des Hydrolysereaktors aufgrund von Heizungs- und Rührwerksdefekten sanken die CSB-Zulaufkonzentrationen während des Experiments zwischen dem zwanzigsten und vierzigsten Versuchstag stetig ab. In den ersten zwanzig Versuchstagen betrug der mittlere CSB-Gehalt im Hydrolysat noch $14,9 \text{ g/L}$, bevor er durch die erwähnten Problematiken auf einen durchschnittlichen Wert von $8,2 \text{ g/L}$ zwischen dem zwanzigsten und neunzigsten Versuchstag fiel. Nach dem erneuten Ausfall der Reaktorheizung musste das Experiment nach hundert Tagen beendet werden. Auf den gesamten Versuchszeitraum berechnet, betrugen die CSB-Konzentrationen $9,9 \text{ g/L}$ im Hydrolysat bzw. $5,8 \text{ g/L}$ im Permeat, was einer mittleren Eliminationsrate von 42% entspricht. Die gesteigerte Permeabilität während Experiment E5 im Verhältnis zu den vorherigen Langzeitversuchen E1 - E4 könnte zwar durch die niedrigeren CSB-Feedkonzentration begünstigt sein, allerdings bleibt anhand der erzielten Resultate abschließend festzuhalten, dass der Betrieb einer Cross-Flow Mikrofiltrationsanlage zur Fest-Flüssig-Trennung von hochbelastetem Hydrolysat infolge des hohen Foulingpotentials vom generierten Permeat ausschließlich ohne Rückspülzyklen durchgeführt werden sollte.

4.4.2 Betriebseinschränkungen durch Verblockungen und Fouling

Aufgrund von faserigen Inhaltsstoffen sowie der hohen partikulären Fracht des Hydrolysats trotz der Vorfiltration mit einer Gaze verblockten bei den ersten beiden Experimenten einzelne Kanäle bereits sehr schnell. Während des aktiven Filterbetriebs konnte der Verlust von Filtrationsfläche durch verblockte Kanäle allerdings nicht direkt festgestellt werden, wodurch das Ausmaß dieses Phänomens erst nach dem Ausbau der spezifischen Membran aus dem Modul ersichtlich wurde. Die Auswirkungen der Rohrverblockungen mit einhergehendem Verlust von effektiver Filtrationsfläche sind Abb. 4.13 (1.) zu entnehmen. Angesichts der nach Beendigung des zweiten Versuchs detektierten gravierenden Rohrverblockungen durch faserige und partikuläre Bestandteile des Hydrolysats beim Membrantyp 31 KR, wurde ab dem dritten Versuch auf das Modell SKR zurückgegriffen, was einer Vervierfachung der Rohrquerschnittsfläche entsprach (vgl. Tab. 3.4). Diese Umstellung war notwendig, da die zwischen Feststoff- und Flüssigsegment installierte Gaze des Hydrolysereaktors keinen vollständigen Rückhalt der groben Inhaltsstoffe des Hydrolysats gewährleistete. Die Verblockungen der Rohrquerschnittsfläche erklären die signifikantere Reduktion der Permeabilität direkt nach Filtrationsstart bei E1 und E2 gegenüber E3, aber insbesondere im Vergleich

zu E5. Dank des Einsatzes größerer Rohrquerschnitte konnten die Verblockungen durch die Erhöhung der Cross-Flow Geschwindigkeit effektiv gelöst und ausgespült bzw. gänzlich verhindert werden. Beim Ausbau des Membrantyps SKR für Reinigungszwecke konnten weder nach dem Abbruch von E3 bzw. E4 noch nach Beendigung von E5 derartige Querschnittsverblockungen festgestellt werden.

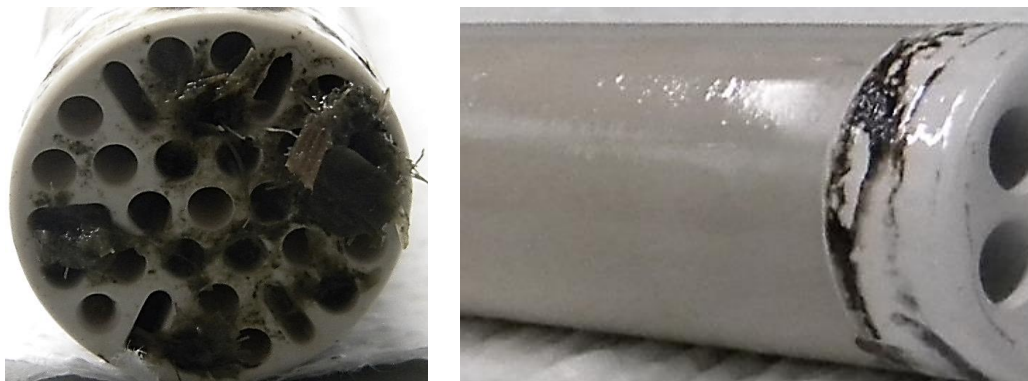


Abb. 4.13: Darstellung der signifikanten Rohrverblockungen durch partikuläre und faserige Bestandteile des Hydrolysats nach Beendigung des zweiten Langzeitversuchs (l.) sowie des permeatseitigen Foulings nach Biomasseakkumulation im Permeatbehälter während des dritten Experiments (r.)

Neben den erwähnten Verblockungen der Rohrquerschnitte trotz des Einsatzes einer Vorfiltration (Gaze) traten während der Experimente E2 und E3 auch Foulingprobleme im Permeat- bzw. Rückspültank auf. Während dieser Experimente konnte spätestens ab dem dritten Versuchstag eine signifikante Biomasseakkumulation im Permeatbehälter identifiziert werden. Durch die zyklisch initiierten Rückspülungen ($t_{BW} \geq 10$ s) im Anschluss an jedes Filtrationsintervall ($t_{Filtr.} = 900$ s) gelangte die Biomasse permeatseitig an die Membranoberfläche, auf der die Mikroorganismen begünstigt durch das laminare Strömungsregime sowie die hohe Nährstofffracht des Permeats ($CSB \gg 1$ g/L) optimale Wachstumsbedingungen vorfanden. Die visuellen Auswirkungen dieses permeatseitigen Foulings können Abb. 4.13 (r.) entnommen werden. Die gesamte permeatseitige Membranoberfläche war nach Ablauf von Experiment E2 und E3 mit einer gräulichen, dichten Foulingschicht überzogen, die sich auch durch eine externe chemische Reinigung mit einer stark basischen Natronlauge ($pH \geq 13$) nicht vollständig entfernen ließ. Die Permeabilität konnte mithilfe dieser chemischen Reinigungsmethode jedoch effektiv regeneriert werden (vgl. Abb. 4.11). Auch durch den Einsatz von Membranen im Bereich der Sterilfiltration ($d_{Poren} \leq 0,2$ μm) im Zuge von E3 konnte das Biomassewachstum nicht verhindert werden, da die hohe Nährstofffracht im Permeat ein optimales Nährmedium für Mikroorganismen bietet und eine Sterilisation des gesamten Cross-Flow Systems (z. B. im Autoklav) verfahrenstechnisch nicht möglich war. Zur Vermeidung einer zu starken permeatseitigen Biomasseakkumulation wurde in den folgenden Versuchen E4 und E5 auf Rückspülungen verzichtet, wodurch eine höhere und damit wirtschaftlichere Permeabilität erzielt werden konnte.

4.5 Langzeitexperimente mit dem Semi-Dead-End System

4.5.1 Variation der Flussbedingungen und Begasungsraten

Aufbauend auf den Versuchen zur Bestimmung eines kritischen Permeatflusses wurden insgesamt fünf Experimente mit den getauchten keramischen Membranen ($d_{Poren} = 0,5$ μm) des Semi-Dead-End Systems

unter Berücksichtigung verschiedener Volumenströme durchgeführt (vgl. Tab. 3.8). Für alle Versuche wurden die gleichen Randbedingungen bezüglich Temperatur ($T = 45 \text{ °C}$), Retentionszeit ($\tau_{MB,max} \leq 12 \text{ min}$) und Rückspülzyklen ($t_{BW} = 30 \text{ s}$) eingehalten, wohingegen der Membranfluss und die Begasungsraten variiert wurden. Hinsichtlich des Membranflusses wurden unterkritische, kritische sowie überkritische Flussbedingungen untersucht. Des Weiteren wurden die Auswirkungen verschiedener Begasungsraten ($u_{G,1} = 65 \text{ m/h}$, $u_{G,2} = 30 \text{ m/h}$, $u_{G,3} = 0 \text{ m/h}$) auf die Filtrationsleistung während der Langzeitversuche analysiert. Beim ersten Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (\triangleq E6) wurde ein konstanter, unterkritischer Membranfluss von $J_{SDE} \approx 4,7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ eingestellt. Die Ergebnisse dieses Experiments bezüglich transmembraner Druckdifferenz Δp_{SDE} bzw. TMP_{SDE} sowie der CSB-Konzentrationen im Hydrolysat und Permeat sind in Abb. 4.14 dargestellt.

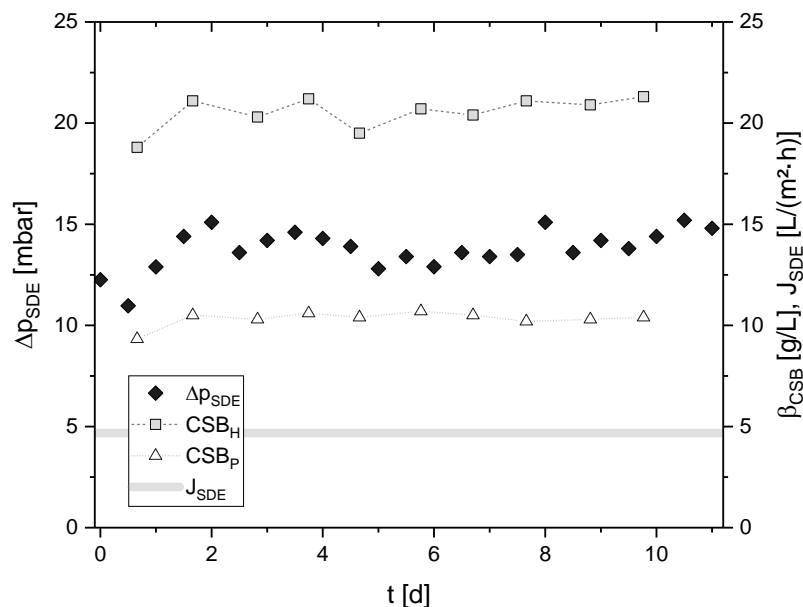


Abb. 4.14: Erstes Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E6) bei einem unterkritischen Membranfluss von $J_{SDE} \approx 4,7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und einer Stickstoffbegasungsrate mit einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von $u_G = 65 \text{ m/h}$ ($\approx 2,3 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)

Im Gegensatz zu den Cross-Flow Experimenten konnte die Zulaufkraft über die gesamte Versuchsdauer relativ konstant gehalten werden. Dies ist vor allem auf die kleinere Dimensionierung der Semi-Dead-End Anlage inkl. des Membranbehälters ($V_{MB} \leq 4,5 \text{ L}$) im Vergleich zum Cross-Flow System ($V_{VB} \geq 16 \text{ L}$) zurückzuführen, die den kontinuierlichen Betrieb des Hydrolysereaktors erleichterte und die Störanfälligkeit des Gesamtprozesses verringerte. Durch die kurze Retentionszeit des Hydrolysats ($\tau_{MB,max} \leq 12 \text{ min}$) im Membranbehälter wurde zudem die organische Belastung des Hydrolysereaktors kaum beeinflusst. Der Fluss J_{SDE} bzw. der Volumenstrom \dot{V}_{SDE} , die transmembrane Druckdifferenz sowie die Dichte und die Temperatur des Permeats wurden alle zwanzig Sekunden vom integrierten Computer des Semi-Dead-End Systems aufgezeichnet. Wie bereits erwähnt, war zusätzlich zum internen Manometer (P4) ein externer Drucksensor (P6) inkl. Computer zur Erfassung der Druckdifferenz TMP_{SDE} installiert, da systeminternes Fouling beim Langzeitversuch signifikante Messabweichungen an P4 hervorrief. Dies äußerte sich bereits nach vier Versuchstagen, als der Drucksensor P4 während der Experimentdurchführung trotz Unterdrucks positive

Werte ausgab. Bezüglich der transmembranen Druckdifferenz basieren die vorgestellten Ergebnisse der fünf Langzeitversuche (E6 - E10) daher auf Messungen mit dem externen Drucksensor P6.

Zur übersichtlicheren Darstellung sind in den Diagrammen nur die stündlichen Druckmittelwerte eines zwölfstündigen Rhythmus dargestellt. Auf Grundlage dieser Berechnung ergab sich über den gesamten Zeitraum ein mittlerer TMP_{SDE} von 13,8 mbar bei einer durchschnittlichen CSB-Zulaufkonzentration von 20,5 g/L. Im Permeat wurde während des Versuchszeitraums ein CSB-Gehalt von 10,3 g/L gemessen, was einer Eliminationsrate von ca. 50 % entspricht, wobei dieser Rückhalt leicht über dem der Cross-Flow Filtration liegt. Allerdings wurde bereits ab dem fünften Versuchstag eine Akkumulation von suspendierter Biomasse auf der Permeatseite beobachtet, die begünstigt durch das hohe Nährstoffangebot, der relativ geringen Durchströmungsgeschwindigkeit und des nicht sterilen Filtrats ($d_{poren} = 0,5 \mu\text{m}$) optimale Wachstumsbedingungen vorfand. Der Versuch musste schließlich nach elf Tagen abgebrochen werden, als die Permeatpumpe durch die Biomasse verblockt wurde. Im Anschluss wurde die gesamte Systemperipherie nach dem in Kap. 3.4.3 beschriebenen Reinigungsprotokoll von etwaigen Kontaminationen befreit.

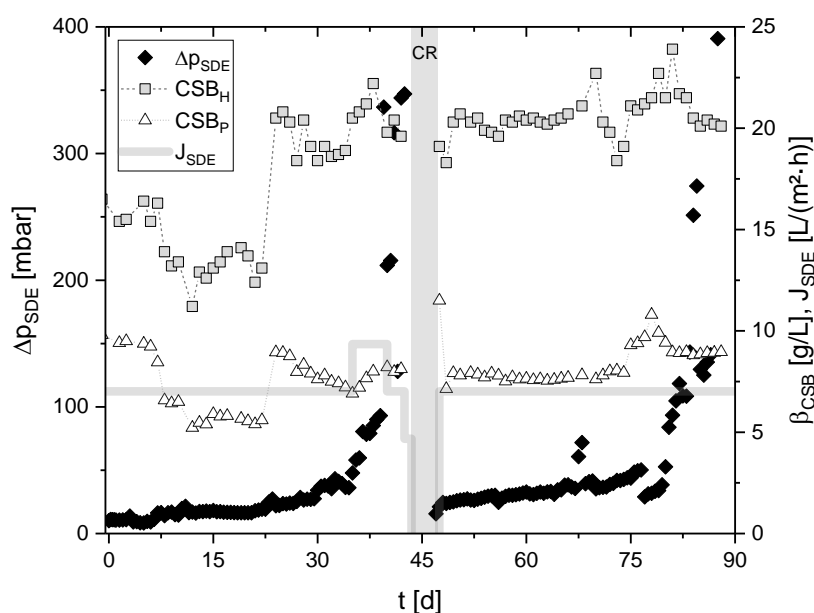


Abb. 4.15: Zweites Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E7) inkl. chemischer Reinigung (CR) des Systems bei einem kritischen Membranfluss von $J_{SDE} \approx 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und einer Stickstoffbegasungsrate mit einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von $u_G = 65 \text{ m/h}$

Das zweite Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E7) wurde unter kritischen Flussbedingungen bei einem Volumenstrom von $\dot{V}_{SDE} = 0,75 \text{ L/h}$ respektive Flux von $J_{SDE} \approx 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ gestartet. Die Ergebnisse dieses Experiments mit zwischenzeitlicher chemischer Reinigung (CR) sind Abb. 4.15 zu entnehmen. Vor allem der markante Anstieg der CSB-Zulaufkonzentrationen in der ersten Hälfte des Experiments nach 24 Tagen, welcher auf die Zugabe von 20 L Dünngülle in den Hydrolysereaktor zurückzuführen ist, sticht heraus. Die Zugabe war zu diesem Zeitpunkt notwendig, da aufgrund starker Schaumbildung im Membranbehälter größere Mengen Hydrolysat über die Druckausgleichsschläuche ausgetragen wurden, was auch die kontinuierliche Reduktion des CSB-Gehalts in den ersten zwei Versuchswochen erklärt. Daher wurde dem Hydrolysereaktor die Dünngülle am 24. Versuchstag zur Erhöhung der organischen Belastung und der Pufferkapazität zugeführt.

Aufgrund der beobachteten permeatseitigen Biomasseakkumulation bei den Versuchen E2, E3 und E6 wurde das für die Rückspülung notwendige Volumen ($V_{BW} \approx 60 \text{ mL}$) direkt in den Permeatschläuchen der Anlage vorgehalten, um so die Retentionszeit auf ein Minimum zu reduzieren. In Abhängigkeit des eingestellten Pumpenvolumenstroms ergab sich daher eine maximale Retentionszeit von $\tau_{BW,max} \leq 8 \text{ min}$ bei einem unterkritischen Fluss von $J_{SDE} \approx 4,7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Für den in E7 analysierten kritischen Membranfluss reduzierte sich die Retentionszeit des Permeats in den Schläuchen sogar auf weniger als fünf Minuten. Trotz dieser Maßnahme konnte ab der dritten Versuchswoche eine verstärkte Biomasseakkumulation in den Schläuchen identifiziert werden. Durch die zyklisch induzierten Rückspülintervalle im Anschluss an jeden Filtrationsturnus gelangten Teile der suspendierten Biomasse permeatseitig in die Membran. Dieses Phänomen resultierte in einer moderaten Erhöhung des transmembranen Drucks von unter 20 mbar auf etwa 30 mbar in der vierten Versuchswoche. Während dieser Zeit nahm das permeatseitige Fouling weiter zu, wobei das Biomassewachstum nach 34 Versuchstagen so extrem war, dass durch eine Erhöhung des Volumenstroms auf ein überkritisches Niveau von $\dot{V}_{SDE} = 1,0 \text{ L/h}$ versucht wurde, dieses aus dem System auszutragen. Aufgrund des massiven Foulings in Kombination mit dieser Maßnahme stieg der TMP_{SDE} in fünf Tagen von unter 35 mbar auf über 300 mbar an. Auch die Reduzierung auf ein unterkritisches Niveau konnte diesem Trend der transmembranen Druckzunahme nicht entgegenwirken. Zudem war die kurzzeitige Flusserhöhung bezüglich des Austrags des akkumulierten Foulings nicht erfolgreich, sodass der Versuch nach der Verblockung von Permeatpumpe und Volumenstromregler durch Bestandteile suspendierter Biomasse abgebrochen werden musste.

Vor der zweiten Versuchshälfte wurde das gesamte System inkl. Peripherie für vier aufeinanderfolgende Tage nach dem in Kap. 3.4.3 beschriebenen Protokoll gereinigt. Anschließend wurde der Versuch unter exakt den gleichen Bedingungen mit einer neuen Membran fortgesetzt. Die Entwicklung des transmembranen Drucks entsprach in den ersten dreißig Versuchstagen nach der chemischen Reinigung einer fast genauen Reproduktion der ersten Experimenthälfte, allerdings auf einem leicht höheren durchschnittlichem Druckniveau von $TMP_{SDE,2} \approx 34 \text{ mbar}$ gegenüber $TMP_{SDE,1} \approx 22 \text{ mbar}$. Der leichte Anstieg der transmembranen Druckdifferenz ist neben der höheren Feedkonzentration ($CSB_{H,2} = 19,5 \text{ g/L} > CSB_{H,1} = 14,1 \text{ g/L}$) auch auf den dadurch gesteigerten CSB-Gehalt des Permeats ($CSB_{P,2} = 7,8 \text{ g/L} > CSB_{P,1} = 7,1 \text{ g/L}$) im Vergleich zur ersten Versuchshälfte zurückzuführen. Das Permeat wies aufgrund der Zunahme der CSB-Konzentration und somit auch der Nährstofffracht ein noch höheres Foulingpotential aus, wodurch das permeatseitige Biomassewachstum beschleunigt wurde. In der zweiten Experimenthälfte wurde aufgrund dessen schon ab dem neunten Versuchstag nach Filtrationswiederaufnahme ($t = 56 \text{ d}$) eine signifikante Biomasseakkumulation in den Permeatschläuchen beobachtet. In der zwölften Versuchswoche von E7 wurde schließlich ein erheblicher Anstieg der transmembranen Druckdifferenz auf ein mittleres Niveau von $TMP_{SDE} \approx 174 \text{ mbar}$ mit einem Maximalwert von fast 400 mbar verzeichnet. Der CSB-Rückhalt variierte zwischen den beiden Versuchshälften relativ stark, wobei die Eliminationsrate zuerst bei $CSB_{Elim,1} \approx 50 \%$ lag und sich im zweiten Abschnitt auf $CSB_{Elim,1} \approx 60 \%$ steigerte. Am Anfang der vierzehnten Woche verblockte die Permeatpumpe P-4 erneut und das Experiment wurde für Revisionszwecke beendet.

Das dritte Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E8) diente zur Analyse eines überkritischen Membranflusses. Das Resultat dieses Versuchs, aufgenommen bei einem Volumenstrom von

$\dot{V}_{SDE} = 1,0 \text{ L/h}$ bzw. einem Flux von $J_{SDE} \approx 9,3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, ist in Abb. 4.16 dargestellt. Über den gesamten Versuchszeitraum betrug die durchschnittliche CSB-Zulaufkonzentration $19,5 \text{ g/L}$ bei einem mittleren CSB-Gehalt im Permeat von $7,8 \text{ g/L}$, was einem Rückhalt von fast 60 % entspricht. Verglichen mit den vorherigen Experimenten wurde direkt nach Filtrationsstart ein stärkerer Anstieg des Druckniveaus verzeichnet, wobei dieses bereits am vierten Versuchstag einen Druck von 50 mbar überschritt. Für die folgenden elf Tage stabilisierte sich der Druck relativ konstant um einen Mittelwert von 56 mbar . Ein erneuter Anstieg wurde erst ab der dritten Versuchswoche aufgezeichnet, allerdings setzte etwa zeitgleich ein erneutes, permeatseitiges Biomassewachstum ein. Nach sechzehn Tagen überstieg die transmembrane Druckdifferenz erstmals 100 mbar , blieb aber für die folgenden vier Tage kontinuierlich auf diesem Level. Parallel dazu akkumulierte sich immer mehr Biomasse in den Permeatschläuchen, die durch die zyklischen Rückspülintervalle kontinuierlich in die Flachmembran gelangte, was den negativen Trend beschleunigte. Ab der vierten Versuchswoche stieg der Druck signifikant auf ein konstantes Niveau von über 350 mbar an, sodass der Versuch beendet werden musste.

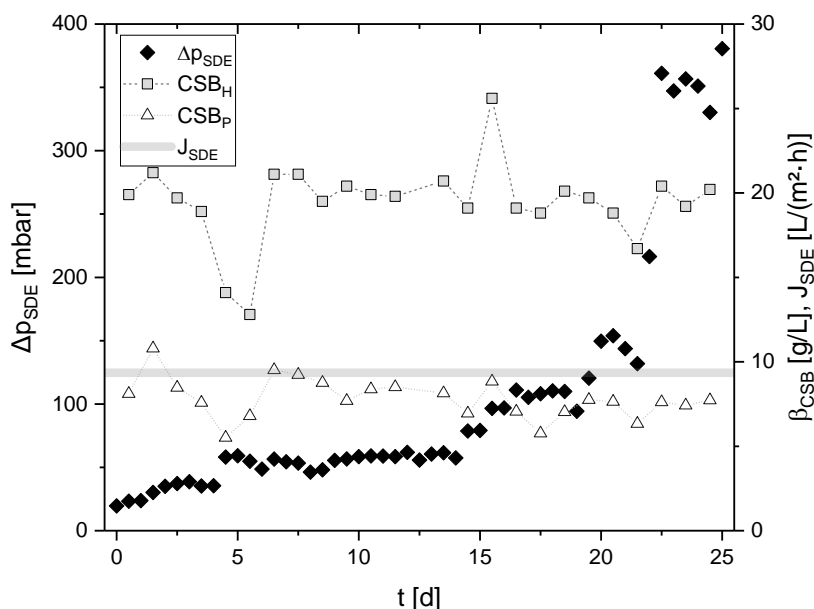


Abb. 4.16: Drittes Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E8) bei einem überkritischen Membranfluss von $J_{SDE} \approx 9,3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und einer Stickstoffbegasungsrate mit einer Gaslerrohrgeschwindigkeit von $u_G = 65 \text{ m/h}$

Für das vierte Langzeitexperiment mit den getauchten Membranen (E9) wurde die Entwicklung der transmembranen Druckdifferenz bei einem kritischen Fluss von $J_{SDE} \approx 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und ausgeschalteter Begasung ($u_G = 0 \text{ m/h}$) betrachtet. Die Ergebnisse dieses Experiments sind Abb. 4.17 zu entnehmen. Anhand der Entwicklung der transmembranen Druckdifferenz ist der Effekt bzw. der Einfluss der Begasung auf die Filtration gut ersichtlich, da ab dem dritten Versuchstag ein plötzlicher Anstieg auf ein konstantes Druckniveau von ca. 380 mbar erkennbar ist. Während des Versuchszeitraums variierte die mittlere Zulaufkonzentration um $\beta_{CSB,H} \approx 19,3 \text{ g/L}$ bei einem durchschnittlichen Permeatgehalt von $\beta_{CSB,P} \approx 8,1 \text{ g/L}$, was mit einer Eliminationsrate von etwa 58 % korrespondiert. Am neunten Versuchstag wurde das Abbruchkriterium von $TMP_{SDE} \geq 450 \text{ mbar}$ erreicht bzw. überschritten und infolgedessen das Experiment beendet.

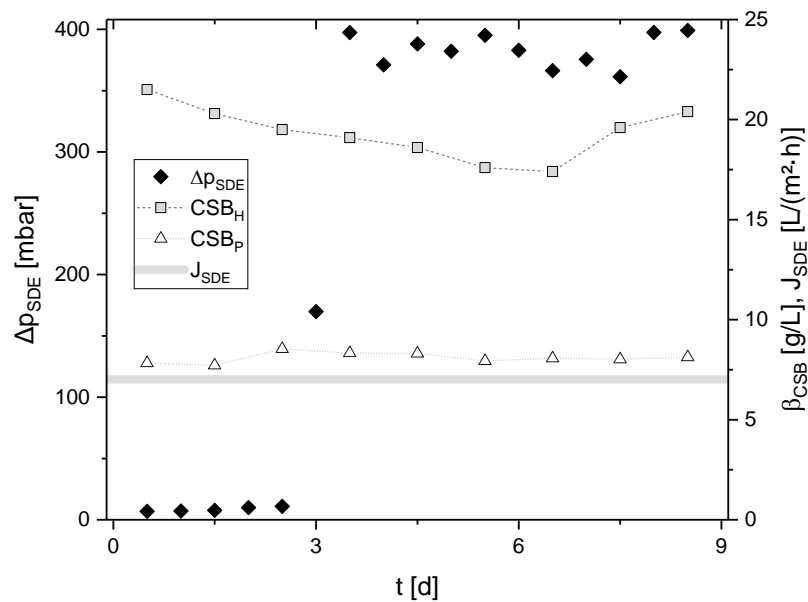


Abb. 4.17: Viertes Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E9), durchgeführt bei einem kritischen Membranfluss von $J_{SDE} \approx 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ohne zusätzliche Stickstoffbegasung ($u_G = 0 \text{ m/h}$)

Beim fünften und letzten Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E10) wurde der kritische Membranfluss $J_{SDE} \approx 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bei einer gegenüber E7 um mehr als die Hälfte verringerten Begasungsrate mit einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von $u_G = 30 \text{ m/h}$ untersucht. Das Ergebnis hinsichtlich der Entwicklung des transmembranen Drucks TMP_{SDE} ist in Abb. 4.18 dargestellt.

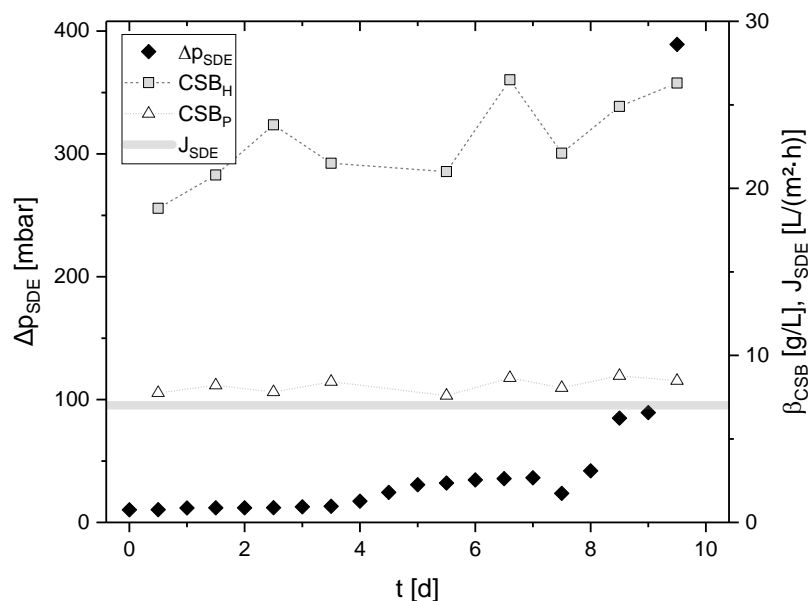


Abb. 4.18: Fünftes Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E10) bei einem kritischen Membranfluss von $J_{SDE} \approx 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und einer Stickstoffbegasungsrate mit einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von $u_G = 30 \text{ m/h}$ ($\approx 1,1 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)

Über die ersten vier Versuchstage betrug die mittlere Druckdifferenz lediglich 13,6 mbar, bevor nach $t = 5 \text{ d}$ ein signifikanter Anstieg auf ein durchschnittliches Niveau von 33,5 mbar bis $t = 8 \text{ d}$ verzeichnet wurde. Im Verlauf des achten Versuchstags stieg der transmembrane Druck signifikant auf fast 90 mbar an,

bevor am letzten Tag Werte von annähernd 400 mbar erreicht wurden. Genau wie bei den vorherigen Versuchen konnte zu diesem Zeitpunkt eine permeatseitige Biomasseakkumulation festgestellt werden, sodass der Versuch zum Schutz des Systems vor Verblockungen abgebrochen werden musste. Während der Versuchsphase von E10 wurde eine mittlere CSB-Zulaufkonzentration von 22,9 g/L gemessen. Der durchschnittliche CSB-Gehalt im Permeat betrug während des Versuchszeitraums etwa 8,2 g/L, was einem CSB-Rückhalt von ca. 64 % entspricht. Verglichen mit dem vorherigen Experiment, bei dem keine Begasung stattfand, konnte die Filtrationszeit ohne markanten Anstieg der transmembranen Druckdifferenz fast verdreifacht werden. Die Auswirkungen des Membranflusses und der Begasungsrate auf die Langzeitfiltration werden in den folgenden zwei Kapiteln ausführlicher dargestellt und diskutiert.

4.5.2 Auswirkung des Membranflusses auf die Langzeitfiltration

Zum Vergleich der Auswirkungen der verschiedenen Flüsse auf die getauchte Membranfiltration wurde der Anstieg der Foulingrate $dTMP/dt$ parallel zu den Langzeitexperimenten E6, E7 und E8 berechnet. Die Ergebnisse bezüglich unterkritischem, kritischem und überkritischem Membranfluss sind Abb. 4.19 zu entnehmen.

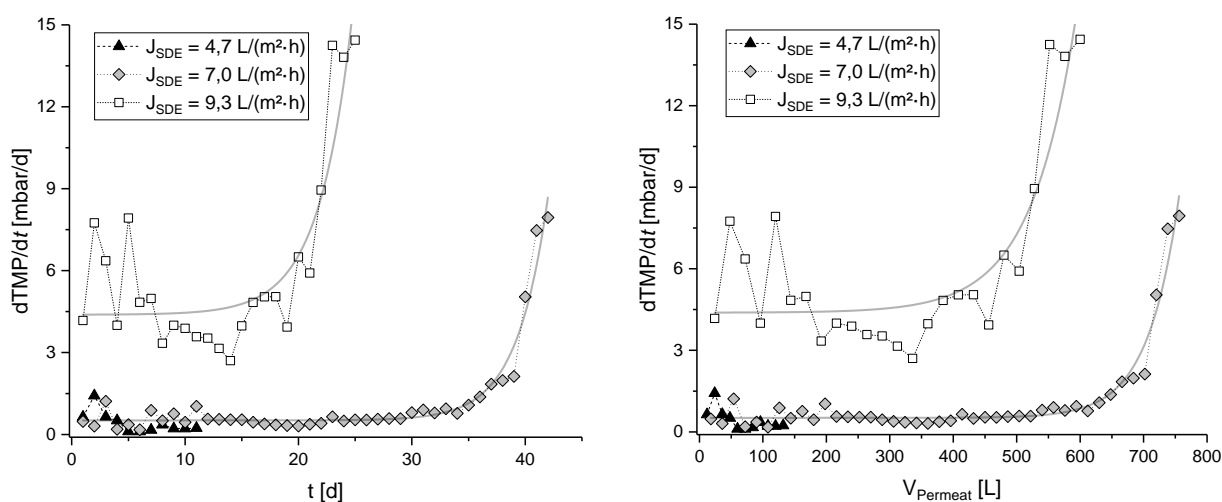


Abb. 4.19: Auswirkungen verschiedener Membranflüsse auf die Entwicklung der Foulingrate $dTMP/dt$ während der Langzeitversuche E6, E7 und E8, aufgetragen über die Versuchsdauer t_{Exp} (l.) bzw. über das generierte Permeatvolumen $V_{Permeat}$ (r.)

Anhand der Gegenüberstellung der Foulingrate bei verschiedenen Membranflüssen wird die Wichtigkeit dieses Parameters auf die Filtrationsleistung im Langzeitbetrieb ersichtlich. Während sowohl der unterkritische als auch der kritische Membranfluss in den ersten Versuchstagen konstant um Werte von $dTMP/dt \approx 1$ mbar/d schwankten, wird bei einem überkritischen Fluss von $J_{SDE} = 9,3$ L/(m²·h) bereits am zweiten Versuchstag eine Foulingrate von mehr als 7,7 mbar/d überschritten. Für einen kritischen Membranfluss von $J_{SDE} = 7,0$ L/(m²·h) blieb die Foulingrate über mehr als fünf Wochen konstant, bevor internes Fouling einen plötzlichen Anstieg auf $dTMP/dt \geq 6$ mbar/d hervorrief. Während der unterkritische und kritische Membranfluss eine mittlere Foulingrate von weniger als 0,51 mbar/d über die gesamte Versuchszeit aufwiesen, steigerte sich diese beim überkritischen Fluss auf über 5,42 mbar/d. Diese extreme Zunahme bei Überschreitung des kritischen Membranflusses dokumentiert die Abhängigkeit der Filtrationslang-

zeitstabilität von diesem Parameter und verdeutlicht in diesem Fall die Grenzen der anaeroben Membranfiltration bei hochbelasteten Abwässern. Bezüglich des generierten Permeatvolumens ist die Differenz zwischen kritischem und überkritischem Fluss nicht mehr so gravierend, allerdings wäre ohne permeatseitige Biomasseakkumulation bei Experiment E7 mit dem kritischen Membranfluss eine deutlich längere Versuchslaufzeit möglich gewesen. Eine prolongierte Filtrationszeit ist bei einem überkritischen Fluss aufgrund der hohen täglichen Foulingrate, die bereits direkt nach Filtrationsbeginn einsetzt, ausgeschlossen bzw. nicht realisierbar.

4.5.3 Auswirkung der Begasungsrate auf die Langzeitfiltration

Neben verschiedenen Membranflussbedingungen wurden auch die Auswirkungen unterschiedlicher Begasungsraten auf die Langzeitfiltration untersucht. Die Entwicklung der Foulingrate $d\text{TMP}/dt$ bei einem kritischen Flussniveau von $J_{SDE} = 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ begleitend zu den Langzeitexperimenten E7 ($u_G = 65 \text{ m/h}$), E9 ($u_G = 0 \text{ m/h}$) und E10 ($u_G = 30 \text{ m/h}$) kann Abb. 4.20 entnommen werden.

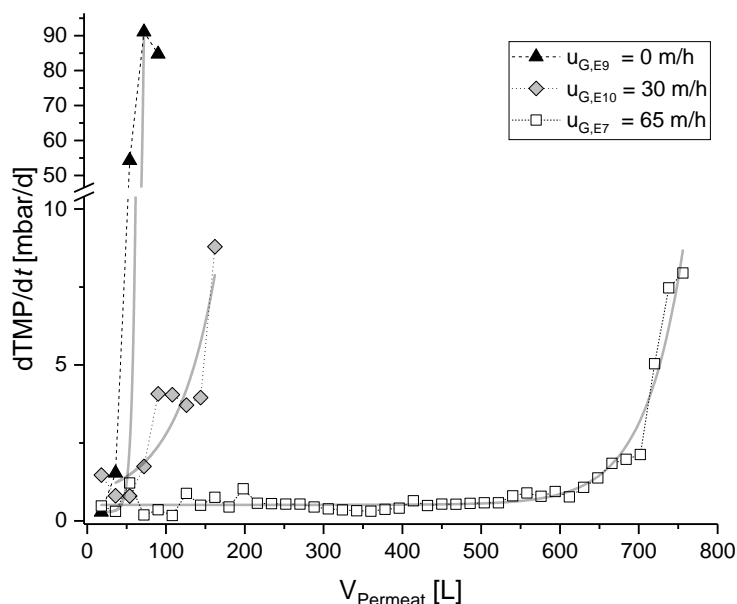


Abb. 4.20: Auswirkungen verschiedener Begasungsraten bei kritischen Flussbedingungen $J_{SDE} = 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ auf die Entwicklung der Foulingrate $d\text{TMP}/dt$ (Ordinate) während der Langzeitexperimente E7, E9 und E10, aufgetragen über das generierte Permeatvolumen V_{Permeat} (Abszisse)

Die Effektivität der Membranbegasung beim Semi-Dead-End Betrieb wird anhand der Gegenüberstellung der Foulingrate schnell ersichtlich. Während die Foulingentwicklung bei der intensivsten Begasungsrate ($u_G = 65 \text{ m/h}$) einen durchschnittlichen Wert von $0,51 \text{ mbar}/\text{d}$ erreichte, lag dieser Wert bei einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von $u_G = 30 \text{ m/h}$ mit $d\text{TMP}/dt \approx 2,58 \text{ mbar}/\text{d}$ fünffach höher. Verglichen mit der vorherigen Begasungsrate resultierte dieser Effekt zudem in einer um den gleichen Faktor verkürzten Filtrationszeit von weniger als zehn Tagen. Des Weiteren wird die Notwendigkeit der Erzeugung von Scherkräften auf der Membranoberfläche bei der anaeroben Filtration mit getauchten Membranen durch die Ergebnisse von Experiment E9 verdeutlicht, bei dem keine Stickstoffbegasung stattfand. Die Foulingrate stieg bei inaktiver Begasung bereits am dritten Versuchstag auf über $50 \text{ mbar}/\text{d}$ an und erreichte über den gesamten Versuchszeitraum einen durchschnittlichen Wert von $48,3 \text{ mbar}/\text{d}$. Eine derart starke Foulingbildung stellt

ein Ausschlusskriterium für einen anaeroben Filtrationsbetrieb ohne unterstützende Begasung dar. Basierend auf den vorgestellten Ergebnissen wäre ein ökonomischer Betrieb mit getauchten Membranen im Bereich der Biogasproduktion für Zulaufkonzentrationen von $\beta_{CSB} \gg 1$ g/L nur bei einem kritischen Flussniveau von $J_{SDE} \leq 7,1$ L/(m²·h) und einer simultanen Begasungsrate von $u_G \geq 65$ m/h möglich.

4.6 Vergleich von Cross-Flow und Semi-Dead-End Membranbetrieb

4.6.1 Permeabilität und Membranfluss

Aufgrund der schwankenden CSB-Zulaufkonzentrationen während der verschiedenen Versuche, werden in diesem Kapitel die Auswirkungen der organischen Belastung auf die Permeabilität P_i , den Membranfluss J_i und die transmembrane Druckdifferenz Δp_i parallel zu den beiden Betriebsweisen thematisiert. In Abb. 4.21 sind die genannten Parameter für die Langzeitversuche E1, E4, E5, E7, E8 und E10 dargestellt.

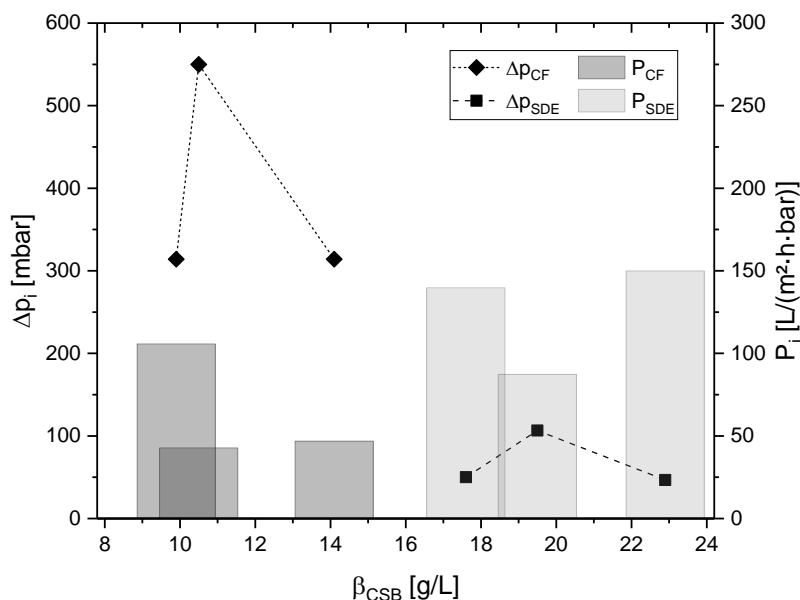


Abb. 4.21: Darstellung von mittlerer Permeabilität P_{CF} bzw. P_{SDE} sowie benötigter transmembraner Druckdifferenz Δp_i parallel zu den Cross-Flow Versuchen E1, E4, E5 und den Semi-Dead-End Experimenten E7, E8 sowie E10, aufgetragen über die durchschnittliche CSB-Zulaufkonzentration β_{CSB}

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, war die durchschnittliche CSB-Zulaufkonzentration während der Cross-Flow Versuche um fast 43 % geringer als bei den Semi-Dead-End Experimenten. Trotz dieses Umstandes konnte durch letztere Betriebsweise die mittlere Permeabilität bei gleichzeitiger Reduktion des benötigten transmembranen Drucks um mehr als 82 % gesteigert werden. Des Weiteren wurde die höchste Permeabilität während des Versuchs mit der größten mittleren Zulaufkonzentration verzeichnet, sodass kein direkter Zusammenhang zwischen organischer Belastung und erzielter Permeabilität ableitbar ist. Das kann u. a. auf die hohe Zulaufgrundbelastung ($\beta_{CSB} \gg 1$ g/L) sowie die zeitlich schwankende Zusammensetzung des Hydrolysats inklusive Partikelfracht und das damit einhergehende variierende Foulingpotential des Permeats zurückgeführt werden. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die zehn Langzeitexperimente E1 - E10 mit relevanten Prozessparametern in Tab. 4.4 dargestellt.

Tab. 4.4: Gegenüberstellung der Mittelwerte des transmembranen Drucks Δp_{MW} , der CSB-Zulaufkonzentrationen $CSB_{MW,Feed}$ sowie der CSB-Eliminationsraten $CSB_{MW,Elim}$ und des durchschnittlichen Membranflusses J_{MW} begleitend zu den Langzeitexperimenten E1 - E10

Exp.	t_{Ges} [d]	$V_{Permeat}$ [m ³]	d_{Poren} [μm]	BW	Δp_{MW} [mbar]	$CSB_{MW,Feed}$ [g/L]	$CSB_{MW,Elim.}$ [%]	J_{MW} [L/(m ² ·h)]
E1	43 ¹⁾	4,91	0,8	–	550 ± 60	10,5 ± 1,0	46,3 ± 5,1	23,5 ± 5,1
E2	23	1,37	0,8	x	506 ± 118	6,9 ± 0,8	57,6 [42,9] ²⁾	7,2 [26,5] ²⁾
E3	15	0,70	0,2	x	478 ± 158	21,2 ± 1,1	43,9 ± 2,2	8,1 ± 3,7
E4	14 ³⁾	0,62	0,2	–	314 ± 37	14,1 ± 1,3	39,2 ± 2,8	14,7 ± 2,0
E5	100	10,3	0,2	–	314 ± 151	9,9 ± 3,4	42,5 ± 8,6	33,2 ± 19,1
E6	11	0,13	0,5	x	13,8 ± 1,0	20,5 ± 0,8	49,7 ± 1,4	4,7 ± 0,1
E7	90 ⁴⁾	1,56	0,5	x	50,1 ± 68,3	17,6 ± 3,1	56,7 ± 7,1	7,0 ± 0,1
E8	25	0,60	0,5	x	106,6 ± 98,4	19,5 ± 2,4	59,6 ± 4,8	9,3 ± 0,1
E9	8 ⁵⁾	0,14	0,5	x	260,5 ± 170	19,3 ± 1,3	57,9 ± 3,2	7,0 ± 0,1
E10	9 ⁶⁾	0,16	0,5	x	46,7 ± 81,6	22,9 ± 2,5	63,8 ± 3,1	7,0 ± 0,1

$V_{Permeat}$ gibt die generierte Gesamtmenge des Permeats an, BW (backwashing) indiziert durchgeführte Rückspülzyklen, ¹⁾: Die Filtration wurde unter mesophilen Bedingungen (T = 35 °C) durchgeführt, ²⁾: Die Mittelwerte von CSB-Elimination und Membranfluss in den eckigen Klammern wurden nach fünf Tagen Filtration gemessen, ³⁾: Die verwendete Membran wurde chemisch gereinigt, ⁴⁾: Die Filtration wurde zur Systemreinigung für drei Tage unterbrochen, ⁵⁾: Für dieses Experiment wurde die Stickstoff-begasung ausgeschaltet, ⁶⁾: Der Versuch wurde mit einer reduzierten Begasungsrate von $u_G = 30$ m/h durchgeführt

Anhand der Tabelle ist gut zu erkennen, dass der durchschnittliche, nachhaltige Membranfluss der Cross-Flow Versuche ohne Intervallrückspülungen den der Semi-Dead-End Experimente deutlich übersteigt, so dass sich bei gleicher Laufzeit das generierte Gesamtpermeatvolumen im Extremfall fast versechsfacht. Auch wenn aufgrund der unterschiedlichen Betriebsweisen nur ein relativer Vergleich möglich ist, lässt sich festhalten, dass das Cross-Flow System gegenüber der Semi-Dead-End Anlage trotz der geringeren Permeabilität und dem höheren Energieaufwand verfahrenstechnisch die wirtschaftlichere Variante zur Aufbereitung des Hydrolysatstroms ($\beta_{CSB} \gg 1$ g/L) in einem kontinuierlich betriebenen zweistufigen Biogasprozess mit integrierter Membraneinheit darstellt.

4.6.2 Spezifische Filtrationswiderstände und Fouling

Bei porösen Membranen können durch die Bestimmung spezifischer Filtrationswiderstände nach sukzessiven Reinigungsschritten mithilfe des *Widerstände-in-Reihe* Modells (vgl. Kap. 2.2.2 und Gl. 2.18) Abschätzungen über die Zusammensetzung der Deckschicht getroffen werden. Dabei beinhaltet das erweiterte *Widerstände-in-Reihe* Modell nach u. a. Lee et al. (2001), Bacchin et al. (2006) und Wu et al. (2008) die Kategorien Filterkuchenbildung (R_{fk}), organisches und biologischen (R_{org}), anorganisches (R_{an}) sowie irreversibles (R_{irr}) Fouling. Der intrinsische Membranwiderstand (R_m) der unbenutzten Membran wird vor Versuchsbeginn gemessen, die anderen Widerstände werden anhand von sukzessiven Reinigungsschritten nach Beendigung eines Experiments über Differenzbildung ermittelt (vgl. Kap. 3.4.4 und Abb. 3.10). Da die Durchführung von allen Reinigungsschritten nur für die Flachmembranen möglich war, wird zum Vergleich von Cross-Flow und Semi-Dead-End System auf das vereinfachte *Widerstände-in-Reihe* Modell unter Vernachlässigung des Adsorptionsterms (R_{ads}) zurückgegriffen (vgl. Gl. 2.19). Die berechneten Membranwiderstände für sowohl Cross-Flow als auch Semi-Dead-End Betrieb sind in Abb. 4.22 skizziert. Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass bis auf den irreversiblen Anteil R_{irr} die Filtrationswiderstände der Rohrmembran wesentlich geringer ausfallen als die der Flachmembran. Demzufolge beträgt der Gesamt-

membranwiderstand $R_{Ges,CF}$ der Rohrmembranen lediglich 42 % vom $R_{Ges,SDE}$ der Flachmembran, der reversible Filtrationswiderstand $R_{rev,CF}$ sogar nur ca. 40 % vom $R_{rev,SDE}$ des Semi-Dead-End Systems. Auch der intrinsische Membranwiderstand $R_{m,CF}$ der unbenutzten Cross-Flow Membran fällt mit 57 % vom $R_{m,SDE}$ deutlich niedriger als der Widerstand der Flachmembran aus.

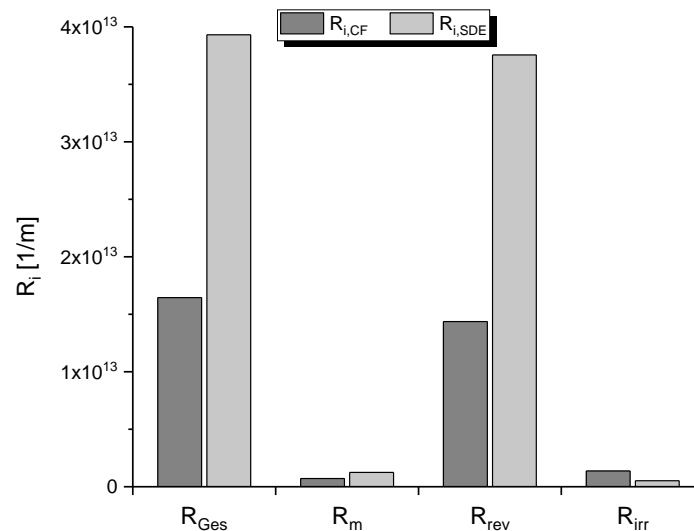


Abb. 4.22: Berechnung der spezifischen Filtrationswiderstände R_i begleitend zu den Experimenten E5 bzw. E7 nach dem vereinfachten *Widerstände-in-Reihe* Modell mit dem Gesamtwiderstand (R_{Ges}) sowie dem intrinsischen (R_m), dem reversiblen (R_{rev}) und dem irreversiblen (R_{irr}) Membranwiderstand

Lediglich der irreversible Filtrationswiderstand $R_{irr,CF}$ der Rohrmembran ist auffallend größer als der Widerstand $R_{irr*,SDE}$ ($R_{irr,CF} \approx 2,6 \cdot R_{irr*,SDE}$) der Semi-Dead-End Anlage (vgl. Tab. 4.5). Dieser hohe Faktor lässt sich vor allem auf die unterschiedlichen Reinigungsstrategien der verwendeten Membrananlagen zurückführen, da die Membran des Cross-Flow Systems zur Vermeidung von Korrosion nicht in situ (CIP) mit starken Laugen bzw. Säuren gereinigt werden konnte. Die externe Reinigung der Rohrmembranen mit hochkonzentrierter Natronlauge ($\text{pH} \geq 13$) erzielte zwar gute Ergebnisse, fällt aber im Vergleich zur Effektivität der in situ Reinigung (CIP) der Flachmembran mit sowohl NaOH als auch HCl (R_{irr*}) deutlich ab. Wird bei letzterer allerdings nur der Widerstand nach der chemischen Reinigung mit NaOH (R_{irr}) betrachtet, beträgt der irreversible Widerstand $R_{irr,CF}$ der Rohrmembran nur ca. 47 % vom $R_{irr,SDE}$ der Flachmembran. Die Ergebnisse der Filtrationswiderstandsmessungen sind detailliert in Tab. 4.5 dargestellt.

Tab. 4.5: Gegenüberstellung der berechneten Filtrationswiderstände R_{Ges} , R_m , R_{rev} und R_{irr} begleitend zu den Langzeitexperimenten E5 und E7 mit dem Cross-Flow System bzw. der Semi-Dead-End Anlage

Widerstand	$\cdot 10^{12}$ [1/m] ^{CF}	[%] ^{CF}	$\cdot 10^{12}$ [1/m] ^{SDE}	[%] ^{SDE}
R_{Ges}	16,45	100	39,31	100
R_m	0,71	4,3	1,24	3,2
R_{rev}	14,37	87,4	34,67	88,2
R_{irr}	1,37 ¹⁾	8,3	2,88 ¹⁾	7,3
R_{irr*}	-	-	0,52 ²⁾	1,3

¹⁾: nach chemischer Reinigung mit NaOH, ²⁾: nach chemischer Reinigung mit NaOH und HCl (R_{irr*})

Wie Tab. 4.5 veranschaulicht, stehen die spezifischen Membranwiderstände R_i trotz der großen absoluten Diskrepanzen untereinander hinsichtlich der prozentualen Verteilung bezogen auf ihren Gesamtwiderstand

R_{Ges} in guter Relation zueinander. So beträgt der intrinsische Membranwiderstand R_m bei beiden Membrantypen deutlich weniger als 5 %, der reversible Deckschichtanteil R_{rev} mindestens 87 % und das irreversible Fouling R_{irr} weniger als 9 %. Die Differenzen bezüglich des irreversiblen Widerstands $R_{irr,CF}$ und $R_{irr*,SDE}$ sind zum einen den bereits beschriebenen Reinigungsprotokollen sowie zum anderen der Filtrationsart (Inside-out vs. Outside-in Filtration) geschuldet. Dadurch, dass die Oberfläche der Flachmembran direkt zugänglich ist (Outside-in Filtration) können grobe Ablagerungen nichtinvasiv mechanisch beseitigt werden, wohingegen einzelne Verblockungen in den Kanälen der Rohrmembranen (Inside-out Filtration) nicht bemerkt, geschweige denn entfernt werden können. Durch die hohen Cross-Flow Geschwindigkeiten und Drücke wird die Deckschicht zudem stärker komprimiert als im Semi-Dead-End Betrieb, was die Reinigungsleistung im externen Behälter zusätzlich verringert. Durch die differenziertere Betrachtung der irreversiblen Membranwiderstände $R_{irr,SDE}$ und $R_{irr*,SDE}$ des Semi-Dead-End Systems fällt zudem die Effektivität der chemischen Reinigung mit HCl auf, wodurch sich der irreversible Widerstand der Flachmembran $R_{irr*,SDE}$ gegenüber $R_{irr,SDE}$ um 82 % reduzierte. Da auf eine chemische Reinigung der Rohrmembran im externen Behälter mit HCl verzichtet wurde und bei der getauchten Flachmembran sowohl stark basische als auch saure Reinigungslösungen problemlos eingesetzt werden konnten, war für letzteres System eine bessere Analyse der Deckschicht auf Basis des erweiterten *Widerstände-in-Reihe* Modells möglich. Die Ergebnisse der Messungen der fünf spezifischen Reinwasserkennlinien (PWL_i) nach den jeweiligen Reinigungsschritten (vgl. Kap. 3.4.4 und Abb. 3.10) sind in Abb. 4.23 detailliert dargestellt.

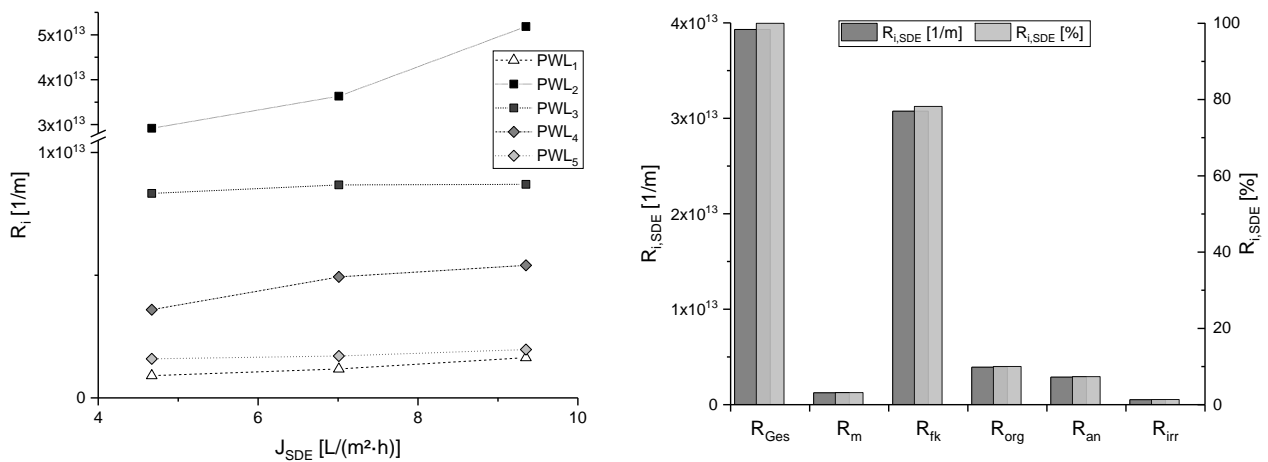


Abb. 4.23: Darstellung der fünf Reinwasserkennlinien PWL_i (vgl. dazu Abb. 3.10) begleitend zum Langzeitexperiment E7 (I.) zur Bestimmung der spezifischen Membranwiderstände R_i (r.) nach dem erweiterten *Widerstände-in-Reihe* Modell

Anhand des erweiterten *Widerstände-in-Reihe* Modells, welches die reversiblen Filtrationswiderstände des vereinfachten Modells in drei Unterkategorien aufteilt, können genauere Aussagen über das Fouling bzw. den Aufbau der Deckschicht getroffen werden. Demnach ist der reversible Foulinganteil der Flachmembranen (> 95 %) zu mehr als 78 % aus Filterkuchenbildung sowie aus ca. 10 % organischem und etwa 7 % anorganischem Fouling zusammengesetzt. Der irreversible Filtrationswiderstand der getauchten Membranen des Semi-Dead-End Systems beträgt weniger als 2 %, was die Effektivität des verwendeten Reinigungsprotokolls konturiert. Bei Addition des anorganischen und reversiblen Anteils der Flachmembran (~ 8,6 %) ergibt sich prozentual fast der gleiche Wert für den irreversiblen Filtrationswiderstand wie bei

der Rohrmembran ($\sim 8,3\%$), bei der auf eine chemische Reinigung mit HCl zur Entfernung des anorganischen Anteils der Deckschicht verzichtet wurde. Aus diesen Ergebnissen lässt sich trotz der teilweise stark schwankenden und unterschiedlichen Feedkonzentrationen während der Langzeitversuche (vgl. Tab. 4.4) festhalten, dass sich unabhängig von der Betriebsweise und der Zulaufkonzentration ($\beta_{CSB} \gg 1$ g/L) eine relativ homogene Deckschichtverteilung ergibt, die mit den verwendeten Reinigungsprotokollen erfolgreich entfernt werden konnte.

4.6.3 Permeatqualität und Membranrückhalt

Die Permeatqualität der beiden Betriebsweisen variierte bezüglich der analysierten Parameter unterschiedlich stark. Die CSB-Konzentrationen $\beta_{CSB,i}$ von Hydrolysat und Permeat sowie der Membranrückhalt bezüglich des CSB- als auch TOC-Gehalts sind in Abb. 4.24 dargestellt. Während der Membranrückhalt der gemessenen organischen Säuren relativ konstant bei weniger als 30 % lag, wurde beim Cross-Flow System eine durchschnittliche CSB-Elimination von ca. 43 % beobachtet, wohingegen mit etwa 58 % ein signifikanter Anstieg des mittleren CSB-Rückhalts bei der Semi-Dead-End Anlage verzeichnet wurde.

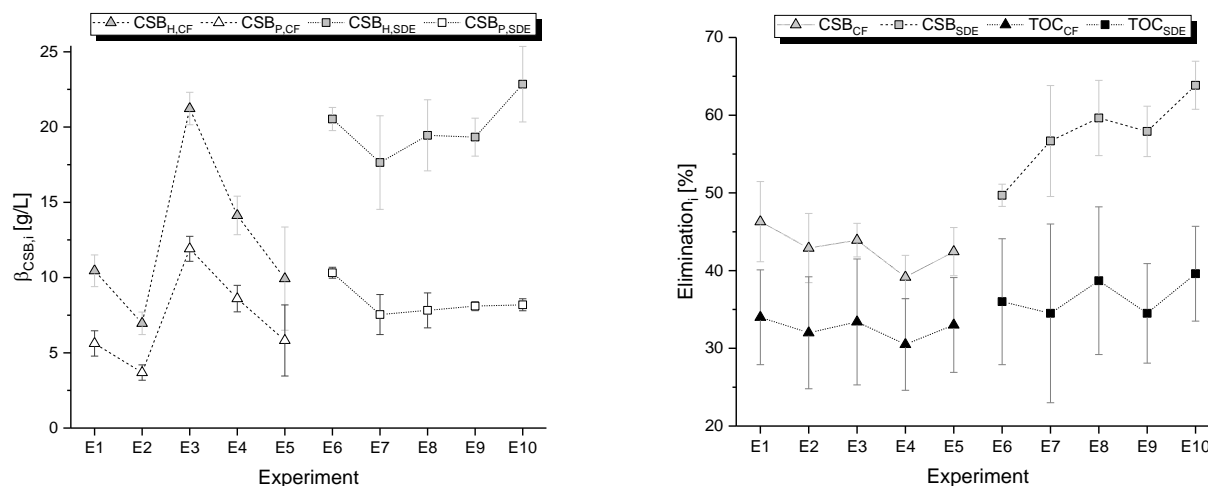


Abb. 4.24: Gegenüberstellung der CSB-Konzentrationen $\beta_{CSB,i}$ von Hydrolysat und Permeat während der Langzeitexperimente E1 - E10 (l.) sowie des Membranrückhalts der beiden Filtrationsstufen bezogen auf den CSB- bzw. TOC-Gehalt im Feedstrom (r.)

Der Unterschied bezüglich des TOC-Rückhalts zwischen den beiden Systemvarianten fällt mit 33 % zu 35 % insignifikant aus, allerdings ist die Streuung dieses Parameters deutlich ausgeprägter als die des CSB-Gehalts, wodurch die Belastbarkeit des letzteren im Rahmen von hochbelasteten partikulären Lösungen unterstrichen wird. Die Zulaufkonzentration während der fünf Cross-Flow Versuche lag mit einem Mittelwert von $\beta_{CSB,CF} = 12,5$ g/L deutlich unter dem durchschnittlichen CSB-Gehalt $\beta_{CSB,SDE} = 20,1$ g/L der fünf Semi-Dead-End Experimente. Das Permeat wies dabei Konzentrationen von $\beta_{CSB,CF} = 7,1$ g/L bzw. $\beta_{CSB,CF} = 8,4$ g/L auf, was sich auf die bereits beschriebenen CSB-Eliminationsraten niederschlägt. Der höhere Membranrückhalt des Semi-Dead-End Systems ist in erster Linie nicht auf die unterschiedlichen Porengrößen zurückzuführen, sondern vielmehr auf die längere Verweilzeit des Hydrolyсата im Membranbehälter sowie die stärkere Deckschichtbildung aufgrund der niedrigeren wirkenden Scherkräfte im Vergleich zum Cross-Flow Betrieb. Beide Phänomene begünstigen das schnellere Wachstum von Mikroorganismen

auf der Membranoberfläche, sodass ein Teil des höheren CSB-Rückhalts auf den Metabolismus der Organismen und ein anderer Teil auf die Veränderung der Selektivität der Flachmembran durch die Deckschichtbildung zurückzuführen ist.

Während der Unterschied zwischen den Cross-Flow und den Semi-Dead-End Versuchen bezüglich der CSB-Zulaufkonzentrationen bei ungefähr 38 % lag, beträgt die Differenz bezüglich des TOC-Zulaufgehalts zwischen den beiden Experimentvarianten ca. 43 %. Wie bereits erwähnt, variiert der mittlere TOC-Rückhalt zwischen Cross-Flow und Semi-Dead-End Betrieb im Vergleich zu der CSB-Elimination kaum. In Tab. 4.6 sind die Mittelwerte der beiden genannten Summenparameter sowie der signifikanten organischen Säuren ($\beta_i \geq 0,5$ g/L) für Hydrolysat und Permeat aufgelistet.

Tab. 4.6: Vergleich von Hydrolysat- und Permeatparametern begleitend zu den Langzeitversuchen mit den Rohrmembranen des Cross-Flow Systems und den getauchten Flachmembranen der Semi-Dead-End Anlage

Parameter	$\bar{x}_{Hydrolysat} \pm s$ [g/L]	$\bar{x}_{Permeat} \pm s$ [g/L]	$\bar{x}_{Elimination}$ [%]
CSB _{CF}	12,5 ± 4,9	7,1 ± 2,9	42,9 ± 2,3
TOC _{CF} bzw. DOC _{CF}	4,1 ± 2,3	2,8 ± 1,1	33 ± 8
Essigsäure _{CF}	1,6 ± 1,1	0,9 ± 0,7	29 ± 3
Propionsäure _{CF}	0,8 ± 0,6	0,6 ± 0,4	27 ± 3
Buttersäure _{CF}	1,1 ± 0,7	0,8 ± 0,5	30 ± 2
CSB _{SDE}	20,1 ± 1,7	8,4 ± 0,9	57,6 ± 4,6
TOC _{SDE} bzw. DOC _{SDE}	6,2 ± 2,4	4,1 ± 1,3	35 ± 7
Essigsäure _{SDE}	2,7 ± 0,9	1,9 ± 0,5	30 ± 2
Propionsäure _{SDE}	0,8 ± 0,3	0,6 ± 0,2	31 ± 4
Buttersäure _{SDE}	2,5 ± 0,9	1,7 ± 0,4	29 ± 2

Wie Tab. 4.6 zu entnehmen ist, beträgt der durchschnittliche Rückhalt der analysierten Carbonsäuren ungefähr 30 % und divergiert zwischen den beiden Betriebsweisen kaum. Allerdings übersteigen die mittleren Essigsäure- und Buttersäurezulaufkonzentrationen der Semi-Dead-End Versuchsreihe die der Cross-Flow Experimente um 70 % respektive 130 %. Bei gleichbleibendem prozentualen Rückhalt liegen die Carbonsäuren während der Versuche mit der Flachmembran demnach in signifikant höheren Konzentrationen im Permeat ($\beta_{Diff,i} \geq 1$ g/L) vor. Dieser Umstand führt zu einem zumindest theoretisch höheren Methanpotential des Semi-Dead-End Permeats im Vergleich zu dem der Cross-Flow Anlage. Aus verfahrenstechnischer Sicht hat dieser Aspekt allerdings negative Auswirkungen auf das Biofoulingformationspotential des Semi-Dead-End Permeats und führt somit zu betriebstechnischen Komplikationen.

4.7 Methanpotentialmessungen

4.7.1 Methanpotential von Hydrolysat und Permeat

Wie bereits in Kap. 4.6.3 dargelegt, weisen die Zulauf- bzw. Permeatkonzentrationen von den Cross-Flow und Semi-Dead-End Experimenten signifikante Unterschiede v. a. hinsichtlich der Carbonsäuren auf. Um die Auswirkungen dieser Diskrepanzen auf das Methanpotential der spezifischen Lösungen bewerten zu können, wurden Methanpotentialmessungen mithilfe des AMPTS Messsystems der Fa. Bioprocess Control durchgeführt (vgl. dazu Kap. 3.2.8). Da die ersten Messungen basierend auf Batchversuchen mit Hydrolysat

und Permeat ohne Inokulum den minimalen Systemgrenzwertvolumenstrom von $\dot{V}_{CH_4} = 0,2 \text{ NmL/h}$ unterschritten, wurden die Aufzeichnungen dieser Versuche nach $t_{max} \leq 50 \text{ h}$ automatisch gestoppt. Bei diesen Versuchen mit den reinen Hydrolysat- und Permeatlösungen ohne Inokulum wurden nur geringe Mengen Methan ($CH_{4,max} \leq 20 \text{ NmL}$) produziert und der Kurvenverlauf ließ sich in zwei annähernd lineare Abschnitte unterteilen. In den ersten anderthalb bis zwei Stunden direkt nach Versuchsbeginn produzierten die Mikroorganismen in den Batchreaktoren fast 70 % des insgesamt produzierten Methans. Im Anschluss an diese Phase mit einer vergleichsweise hohen Aktivität bzw. Produktivität folgte ein charakteristisch abrupter Einbruch, der sich linear bis zur automatischen Beendigung der Messung durch das System fortsetzte. In diesem zweiten Segment wurden die verbleibenden 30 % CH_4 in durchschnittlich 40 Stunden gebildet, wodurch eine Methanbildungsrate von $0,15 \text{ NmL}_{CH_4}/\text{h}$ einer Produktionsrate von mehr als $9 \text{ NmL}_{CH_4}/\text{h}$ im ersten Segment gegenübersteht.

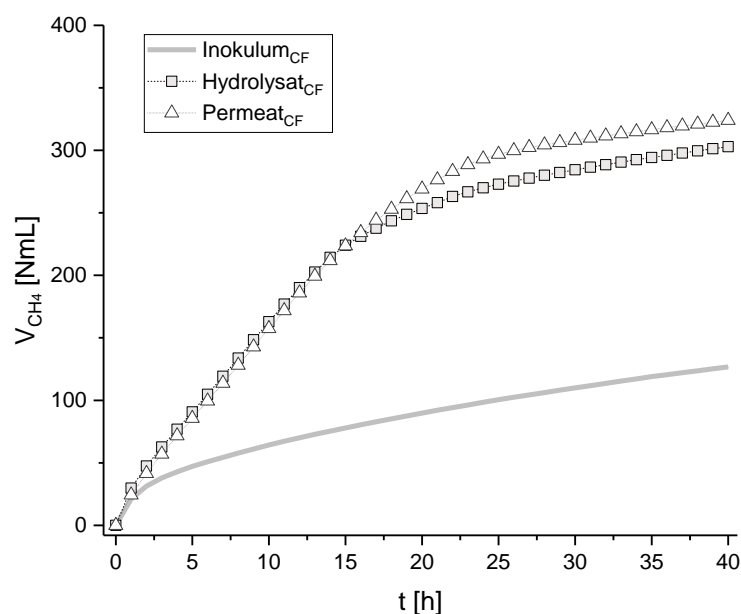


Abb. 4.25: Methanpotentialmessung (AMPTS Batchversuch) der unterschiedlichen Proben von reinem Faulschlamm (Inokulationsschlamm) und Hydrolysat bzw. Permeat (Verhältnis 3:1) begleitend zum vierten Langzeitexperiment mit einer Rohrmembran (E4)

In anschließenden Methanpotentialmessungen wurde eine Anhebung des pH-Wertes auf das Niveau eines Methanreaktors ($\text{pH} \geq 6,5$) untersucht. Die Anhebung erfolgte durch Zugabe von Natriumhydroxid (NaOH) und Natriumcarbonat (Na_2CO_3), da eine Verdünnung mit Leitungswasser zur pH-Wert Anhebung durch die hohe Pufferkapazität des Hydrolysats eine zu hohe Verdünnung zur Folge hatte und daher ineffektiv bzw. nicht praktikabel war. Nach Addition von $c_{\text{NaOH}} = 3 \text{ mol/L}$ konnte ein pH-Zielwert von 6,8 eingestellt werden, allerdings wurde in den anschließenden Messungen weder für die optimierte Hydrolysat- noch für die Permeatlösung eine signifikante Methanbildung verzeichnet. Im Gegensatz dazu konnte durch die Zugabe von Natriumcarbonat-Decahydrat (Fa. Merck) zur pH-Wert Anhebung auf 6,8 das akkumulierte Methanvolumen deutlich gesteigert werden, jedoch ohne dabei die Methanbildungsrate der ersten 48 Stunden zu erhöhen. Eine deutliche Zunahme wurde sogar erst nach dem achten Versuchstag verzeichnet, wobei das kontinuierliche Wachstum bis zum 25. Tag anhielt, bevor es bei durchschnittlich produzierten Methanvolumina von ca. 1700 NmL stagnierte, was einem etwa hundertmal größeren Endwert im Vergleich zu

den vorherigen Messungen entspricht. Bei allen nachfolgenden Methanpotentialmessungen wurden sowohl die Hydrolysat- als auch Permeatproben in einem Mischungsverhältnis von 1:3 mit Faulschlamm inokuliert (s. Kap. 3.2.8), da in den vorangegangenen Experimenten nur sehr geringe Methanmengen während der ersten Versuchstage produziert wurden. Alle präsentierten Ergebnisse stellen Mittelwerte dar und beruhen auf Dreifachbestimmungen.

Beispielhaft sind die Ergebnisse des reinen Inokulums (Faulschlamm) sowie von Hydrolysat und Cross-Flow Permeat begleitend zum vierten Langzeitversuch in Abb. 4.25 dargestellt, wobei der gezeigte Kurvenverlauf für alle durchgeführten Methanpotentialmessungen qualitativ repräsentativ und charakteristisch ist. Wie der Abbildung entnommen werden kann, weisen Hydrolysat und Permeat in Verbindung mit dem Inokulum ein signifikant höheres Methanpotential auf als der reine Faulschlamm. Das Permeat erreicht trotz der um etwa 30 % geringeren Konzentration an organischen Säuren (vgl. Kap. 4.6.3) leicht höhere Methanerträge als die Hydrolysatmischung. Dieser Effekt deutet hinsichtlich der methanbildenden Mikroorganismen auf eine verbesserte bzw. positiv beeinflusste Verfügbarkeit der Säuren durch den Rückhalt der Feststoffe mithilfe der Membranfiltration hin, sodass der Umsatz trotz niedrigerer Nährstoffkonzentration nicht abnimmt. Zudem bleibt als weiteres Charakteristikum für alle Versuchsreihen festzuhalten, dass der Großteil des akkumulierten Methanvolumens in den ersten 24 Stunden produziert wird, während nach spätestens 40 Stunden die Methanbildung stagniert. Daraus lässt sich eine maximale Retentionszeit von etwa anderthalb Tagen für einen nachgeschalteten Methanreaktor in einem zweistufigen Biogasprozess ableiten.

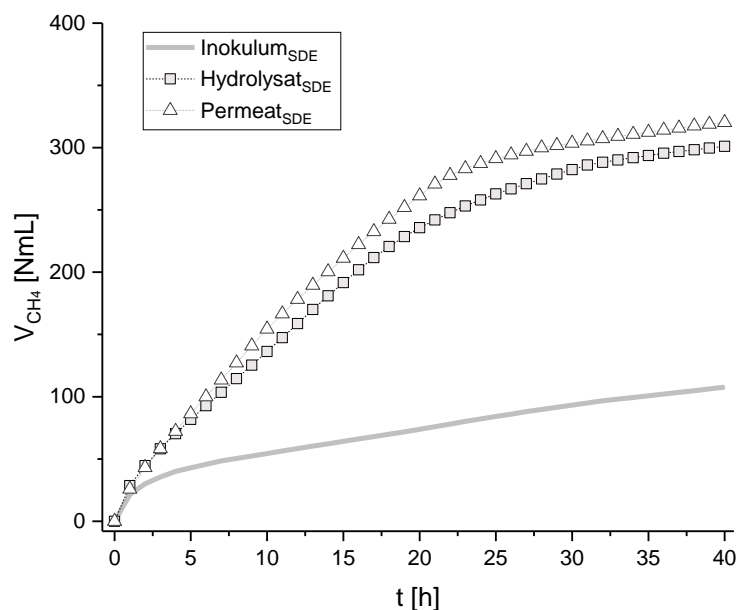


Abb. 4.26: Methanpotentialmessung (AMPTS Batchversuch) der unterschiedlichen Proben von reinem Faulschlamm (Inokulationsschlamm) und Hydrolysat bzw. Permeat (Verhältnis 3:1) begleitend zum zweiten Langzeitversuch mit einer getauchten Flachmembran (E7)

Die Mittelwerte der Ergebnisse der Methanpotentialmessungen begleitend zum zweiten Langzeitversuch mit der getauchten Membran des Semi-Dead-End Systems (E7) sind in Abb. 4.26 dargestellt. Die Experimente mit dem Semi-Dead-End Permeat wurden unter den gleichen Randbedingungen durchgeführt wie die vorherigen AMPTS Messungen mit dem Cross-Flow Permeat. Wie bei den vorangegangenen Messungen weisen auch die Versuche mit dem Hydrolysat und Permeat der Flachmembran ein signifikant höheres

Methanpotential als der reine Faulschlamm auf. Ein Großteil der gesamten Methanproduktion ($> 85\%$) von Hydrolysat und Permeat in Kombination mit Faulschlamm findet wie bei den AMPTS Experimenten mit der Cross-Flow Anlage in den ersten 24 Stunden statt und stagniert wiederum spätestens nach einer Versuchslaufzeit von 40 Stunden bei Werten von $V_{CH_4} \approx 300$ NmL. Des Weiteren erzielt auch bei diesem Versuch die Permeatmischung im Mittel leicht höhere Erträge als die Faulschlamm-Hydrolysatlösung. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass sich die Methanpotentialmessungen parallel zu Langzeitversuchen mit sowohl Cross-Flow Anlage als auch Semi-Dead-End System kaum unterscheiden und daher als repräsentativ angesehen werden können.

4.7.2 Spezifischer Methanertrag

Um eine Vergleichbarkeit der Methanpotentialmessungen zu gewährleisten, wurde das akkumulierte Methanvolumen bezogen auf die eingesetzte CSB-Konzentration bei Versuchsbeginn (β_{CSB_0}) zu verschiedenen Zeiten ($t_1 = 20$ h, $t_2 = 24$ h, $t_3 = 40$ h) berechnet. Des Weiteren wurde die Methanproduktion bezüglich des eingesetzten gelösten CSB-Gehalts kalkuliert. Die sich daraus ergebenden spezifischen Methanausbeuten sind in Abb. 4.27 für die Versuchslaufzeiten $t_2 = 24$ h und $t_3 = 40$ h dargestellt.

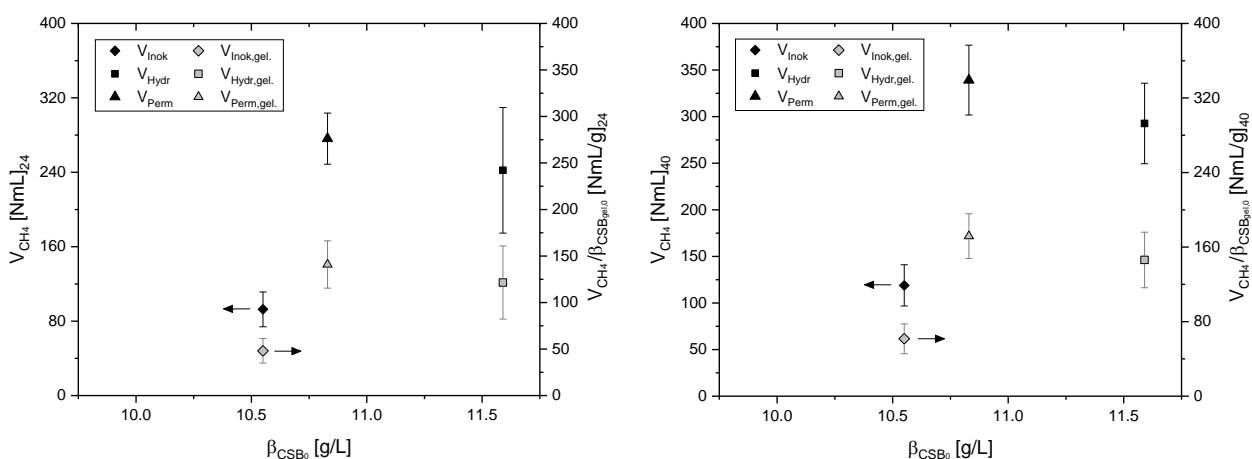


Abb. 4.27: Gegenüberstellung aller Methanpotentialmessungen anhand der Mittelwerte des akkumulierten Methanvolumens von Inokulum, Hydrolysat und Permeat bezogen auf die eingesetzten CSB-Konzentrationen nach einer Laufzeit von 24 Stunden (l.) bzw. 40 Stunden (r.) parallel zu den Langzeitversuchen mit beiden Membrananlagen

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, werden in den ersten 24 Stunden der AMPTS Batchexperimente durchschnittlich mehr als 80 % des gesamten Methanvolumens produziert. Dabei weisen alle Batchlösungen eine relativ hohe Standardabweichung auf, wobei das Streuungsmaß der Hydrolysatmischung nach 24 Stunden im Vergleich zu Inokulum und Permeat deutlich ausgeprägter ist. Demgegenüber war die Umsatzrate der Kombination aus Permeat und Faulschlamm über alle Versuchsreihen betrachtet verhältnismäßig konstant und produzierte im Vergleich zur Hydrolysatmischung generell größere Methanvolumina. Das durchschnittlich akkumulierte Methanvolumen des Permeats überstieg das des Hydrolysats nach sowohl 24 als auch 40 Stunden um jeweils mehr als 13 %. Die spezifische Methanausbeute bezogen auf den anfänglichen CSB-Gehalt beim Start der Methanpotentialmessungen (β_{CSB_0}) erreichte für die Hydrolysatmischung einen deutlich geringeren Wert von etwa $0,24$ L_{CH_4}/g_{CSB_0} gegenüber der Permeatlösung, die einen

durchschnittlichen Methanertrag von $0,31 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{CSB}_0}$ produzierte (s. Tab. 4.7). Die spezifische Methanausbeute von Hydrolysat und Permeat liegt somit ca. 32 % respektive 12 % unterhalb des theoretisch erzielbaren Methanertrags von $0,35 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{CSB}}$ bei $T_{\text{Exp}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ (Heidrich et al., 2011). Allerdings stehen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten spezifischen Methanerträge in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben und dokumentierten Werten von Biogasprozessen im Abwasserbereich (Singh & Viraraghavan, 2003). Uemura und Harada (2000) verzeichneten bei der Operation eines Anaerobreaktors (UASB = upflow anaerobic sludge blanket) Methanausbeuten von $0,2 - 0,25 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{CSB}}$ bei $T_{\text{UASB}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, während Martinez-Sosa et al. (2012) unter mesophilen Bedingungen ($T_{\text{Exp}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$) Werte von $0,27 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{CSB}}$ beim Betrieb eines AnMBRs erzielen konnten.

Tab. 4.7: Vergleich des produzierten Methanvolumens von Inokulum, Hydrolysat und Permeat der beiden Membransysteme nach $t_{\text{Exp},1} = 24 \text{ h}$ und $t_{\text{Exp},2} = 40 \text{ h}$ bezogen auf die anfängliche CSB- (β_{CSB_0}) bzw. gelöste CSB-Konzentration ($\beta_{\text{CSB}_{\text{gel},0}$) bei Versuchsstart ($t_{\text{Exp}} = 0 \text{ h}$)

Parameter	V_{CH_4} [NmL]	$\text{CH}_4/\beta_{\text{CSB}_0}$ [NmL/g]	$\text{CH}_4/\beta_{\text{CSB}_{\text{gel},0}}$ [NmL/g]
Inokulum ₂₄	$92,7 \pm 18,7$	$10,8 \pm 4,2$	$48,1 \pm 13,2$
Hydrolysat ₂₄	$242,1 \pm 67,5$	$23,9 \pm 10,2$	$121,5 \pm 39,3$
Permeat ₂₄	$276,2 \pm 27,5$	$30,6 \pm 11,6$	$140,9 \pm 25,4$
Inokulum ₄₀	$118,9 \pm 22,1$	$13,8 \pm 5,2$	$61,6 \pm 16,0$
Hydrolysat ₄₀	$292,7 \pm 43,2$	$29,3 \pm 9,9$	$146,2 \pm 29,8$
Permeat ₄₀	$339,2 \pm 37,5$	$37,8 \pm 14,0$	$171,8 \pm 24,0$

Neben der spezifischen Methanausbeute bezogen auf den initialen CSB_0 ist in Tab. 4.7 auch der mittlere Methanertrag für den gelösten CSB zu Versuchsbeginn ($\beta_{\text{CSB}_{\text{gel},0}$) dargestellt. Beträgt die Differenz zwischen spezifischer Methanausbeute von Hydrolysat- und Permeatmischung bei ersterem mehr als 22 %, reduziert sich diese Diskrepanz durch die Berechnung des akkumulierten Methanvolumens bezüglich des gelösten chemischen Sauerstoffbedarfs $\text{CSB}_{\text{gel},0}$ auf weniger als 14 %. Diese höhere Umsatzrate der Permeatmischung trotz geringerer Nährstofffracht lässt sich vor allem auf eine bessere Verfügbarkeit und effektivere Verstoffwechslung der gelösten Inhaltsstoffe durch die methanbildenden Archaeen gegenüber den schlechter umsetzbaren partikulären organischen Bestandteilen des Hydrolysats erklären. Trotz der signifikanten Elimination der organischen Säuren ($\sim 30 \%$) beeinflussen daher weder Cross-Flow noch Semi-Dead-End Anlage den spezifischen Methanertrag bzw. das Methanbildungspotential des Hydrolysats. Basierend auf den Ergebnissen der durchgeführten Batchversuchsreihen konnte nachgewiesen werden, dass sich das Methanpotential des Permeats gegenüber dem des Hydrolysats nicht verschlechterte, sondern sich der spezifische Methanertrag sogar leicht steigerte.

4.8 Fouling und Deckschicht

Die im Folgenden aufgeführten Untersuchungen und Visualisierungen der Fouling- bzw. Deckschicht basieren ausschließlich auf Versuchen mit den keramischen Flachmembranen (Outside-in Filtration) des Semi-Dead-End Systems, da die Membranoberfläche der Rohrmembranen (Inside-out Filtration) der Cross-Flow Anlage nur nach massiven mechanischen Eingriffen, durch die die Deckschicht beschädigt wurde, zugänglich war.

4.8.1 REM-Aufnahmen

Zur Analyse der Deckschicht mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) mussten die verwendeten keramischen Flachmembranen destruktiv präpariert (zugeschnitten oder gebrochen) werden, da die Membrandimensionen die der optischen Säule des LEO Gemini 1530 (Fa. Carl Zeiss) überstiegen. Aus diesem Grund konnten für die REM-Aufnahmen keine Membranen verwendet werden, mit denen Filtrationswiderstandsmessungen durchgeführt werden sollten. Diese Einschränkung gilt auch für die im nächsten Kapitel beschriebenen CLSM Untersuchungen.

In Abb. 4.28 sind die REM-Aufnahmen von der Oberfläche der Deckschicht als Draufsicht dargestellt, wobei die linke Spalte einer fünfhundertfachen und die rechte Spalte einer sechstausendfachen Vergrößerung der gleichen Membran entspricht. Die Oberfläche einer neuen, unbeladenen Membran ist Abb. 4.28 (a) zu entnehmen. Die Membranoberfläche weist deutlich größere Poren ($\sim 5 \mu\text{m}$) als die nominelle Porengröße ($0,5 \mu\text{m}$) auf, allerdings bei einer aktiven Trennschichtdicke von $\delta_M \geq 500 \mu\text{m}$, sodass eine Porendurchgängigkeit bzw. Kurzschlussströmung ausgeschlossen werden kann. Die Foulingschicht nach Beendigung eines Critical Flux Versuches ist in Abb. 4.28 (b) inkl. Trocknungsrissen (r.) zu sehen. Trotz der kurzen Versuchszeit bildet sich eine dicht geschlossene, aber verhältnismäßig dünne Deckschicht ($\delta_{Fouling} \leq 5 \mu\text{m}$) aus. Nach dem ersten Langzeitexperiment mit dem Semi-Dead-End System (E6, Abb. 4.28 (c)) wurde ein deutlicher Zuwachs der vornehmlich organischen Deckschichtdecke ($\delta_{Fouling} \geq 20 \mu\text{m}$) inkl. einzeltem Biofouling festgestellt.

Aus Abb. 4.28 (d) wird die Effektivität des angewendeten Reinigungsprotokolls ersichtlich, das bereits durch den geringen Anteil des irreversiblen Foulings ($R_{irr*,SDE} \leq 1,5 \%$) bei den Filtrationswiderstandsmessungen evident war. Jin et al. (2009), (2010) sowie bedingt Cai et al. (2017a), (2017b) haben die Foulingcharakteristiken von getauchten keramischen Membranbioreaktoren (SCMBRs) untersucht und stellten eine proportionale Abhängigkeit von Oberflächenrauheit und Deckschichtbildungsgeschwindigkeit fest. Aufgrund von Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen (AFM = atomic force microscopy) schlussfolgerten die Autoren, dass die Foulingrate mit abnehmender Oberflächengüte ansteigt und letztere die Deckschichtbildung stärker beeinflusst als die Zusammensetzung der zu filtrierenden Feedlösung. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur ein Membrantyp für die Versuche mit dem Semi-Dead-End System verwendet wurde, konnte zwar der Effekt der Oberflächengüte nicht untersucht werden, jedoch wurde die höchste Permeabilität für die am stärksten belastete Feedlösung verzeichnet (vgl. Abb. 4.21), was zumindest die zweite Hypothese der Autoren verifiziert.

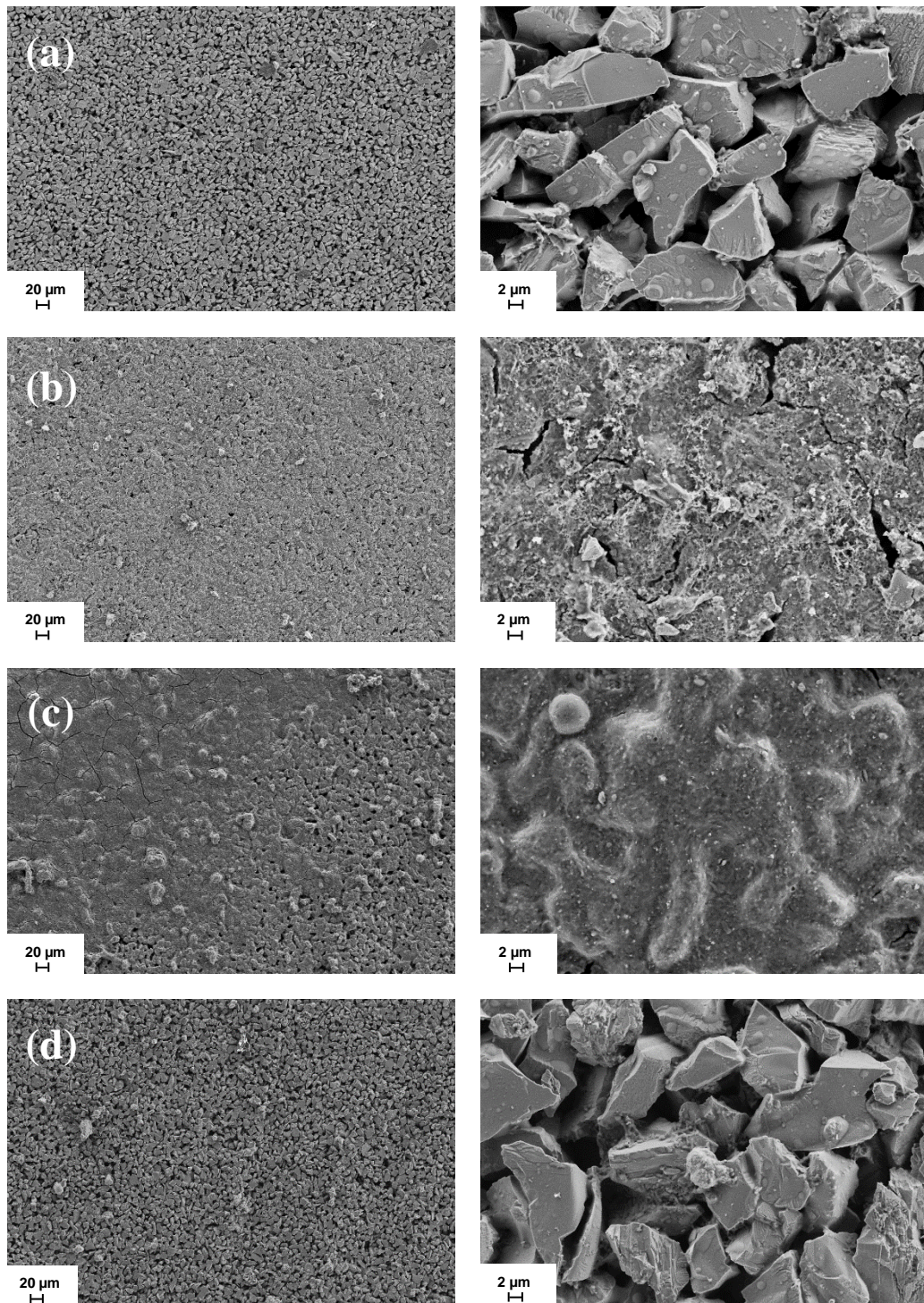


Abb. 4.28: REM-Aufnahmen der Oberfläche bzw. der Deckschicht der getauchten Flachmembran (Draufsicht) vor (a) und nach (b) einem Critical Flux Versuch, (c) nach dem ersten Langzeitversuch sowie (d) nach chemischer Reinigung der ersteren beim zweiten Semi-Dead-End Langzeitexperiment (E7) mit NaOH und HCl

4.8.2 CLSM-Aufnahmen

Mithilfe eines konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops (CLSM) wurde die Deckschicht auf biologisches Fouling untersucht. Repräsentative Ergebnisse begleitend zu den Langzeitexperimenten E8 und E9 mit der Semi-Dead-End Anlage sind exemplarisch in Abb. 4.29 dargestellt. Wie in Kap. 3.4.5 beschrieben, wurden

Glykokonjugate (EPS) und Nukleinsäuren (Bakterien) mit Fluoreszenzfarbstoffen nach dem Protokoll von Lawrence und Neu (1999) grün bzw. rot eingefärbt.

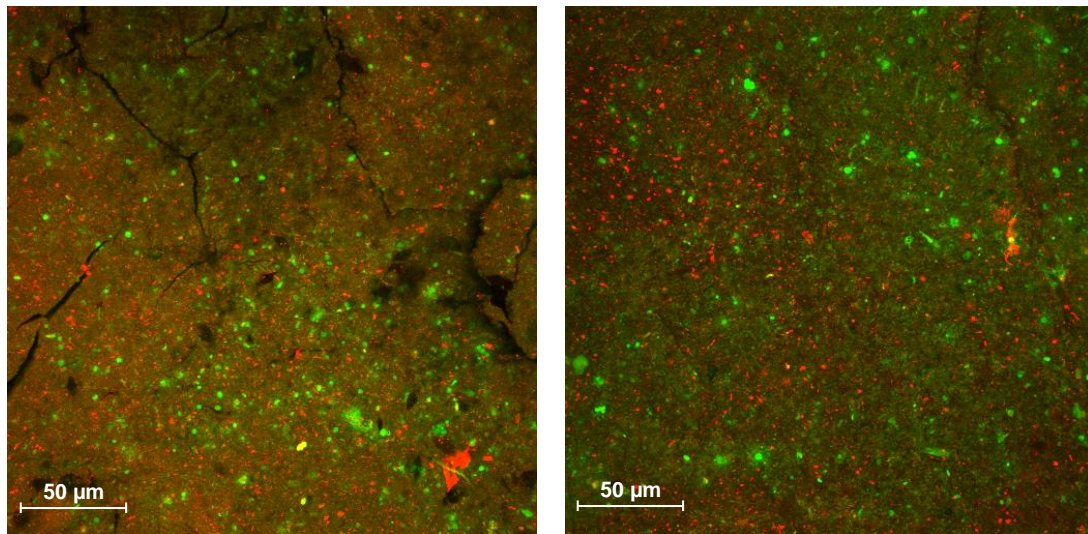


Abb. 4.29: CLSM-Maximalintensitätsaufnahmen (Draufsicht) der Deckschichten der keramischen Flachmembranen des Semi-Dead-End Systems nach den Langzeitexperimenten E8 (l.) respektive E9 (r.), wobei Glykokonjugate grün und Nukleinsäuren rot eingefärbt sind

Die präsentierten CLSM-Aufnahmen lassen keinen ausgeprägt zusammenhängenden Biofilm sondern vielmehr vereinzelte Bakterienakkumulationen in der vorwiegend organischen Deckschicht erkennen. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die hohe Nährstofffracht der Feedlösung überraschend, bestätigt aber die Ergebnisse der Filtrationswiderstandsmessungen sowie der Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop, anhand derer vorwiegend Filterkuchenbildung und organisches Fouling als primätere Faktoren für die Deckschichtbildung identifiziert wurden.

Tab. 4.8: Auswertung der Fouling- bzw. Deckschichtdicken $\delta_{Fouling}$ der verschiedenen Flachmembranen im Anschluss an die Langzeitversuche E6 - E10 mithilfe der CLSM-Aufnahmen

Experiment	$\bar{x}_{\delta_{Fouling}} \pm s$ [µm]
E7 ₁	20,9 ± 5
E8	38,8 ± 15
E9	57,0 ± 9
E _{Ges}	31,1 ± 19 ¹⁾

¹⁾: n = 34

Die Deckschichtdicken variierten während der verschiedenen Versuche relativ stark und sind in Tab. 4.8 für die Versuche E7₁, E8 und E9 gegenübergestellt. Während Experiment E7₁ bei einem kritischen Membranfluss von $J_{SDE} = 7,0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ durchgeführt wurde, wurde beim anschließenden Versuch E8 ein überkritisches Flussniveau von $J_{SDE} = 9,3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ eingestellt. Das wirkt sich neben der bereits in Kap. 4.5.2 beschriebenen Foulingrate auch signifikant auf die absolute Deckschichtdicke aus, die sich durch diese Reduktion der Oberflächenscherkräfte fast verdoppelt. Für den vierten Langzeitversuch mit dem Semi-Dead-End System (E9) wurde der Membranfluss wieder auf das vorherige kritische Niveau gesenkt, allerdings bei inaktiver Begasung ($u_G = 0 \text{ m/h}$). Aufgrund des Wegfalls von zusätzlichen Scherkräften auf die Membranoberfläche vervielfacht sich nicht nur die Foulingrate, sondern auch die mittlere Deckschichtdicke. Im

Vergleich zu E7_I wurde durchschnittlich eine um mehr als 270 % angestiegene Deckschichtdicke detektiert. Bezogen auf die Foulingschicht von 34 Proben übersteigt die mittlere Deckschichtdicke von E9 den Durchschnittswert aller Membranen um über 180 %. Dieser Umstand verdeutlicht die Relevanz bzw. Notwendigkeit einer ausreichenden Begasungsrate zur Erzeugung von Oberflächenscherskräften bei der Implementierung eines Semi-Dead-End Systems zur Behandlung von hochbelasteten wässrigen Lösungen, insbesondere im Bereich der zweistufigen Biogasproduktion.

4.8.3 OCT-Aufnahmen

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Mikroskopieverfahren mussten die Membranproben für die optische Kohärenztomographie (OCT) nicht präpariert werden, sodass die verwendete keramische Flachmembran inkl. Deckschicht während eines laufenden Experiments in situ direkt im Membranbehälter nicht-invasiv bzw. -destruktiv untersucht werden konnte. Die verwendeten Geräte Ganymede I und Ganymede II (beide Fa. Thorlabs) besitzen in der Theorie eine maximale axiale Auflösung von $\Delta z_{\text{Voxelgr.}} = 2,8 \mu\text{m}$ respektive $\Delta z_{\text{Voxelgr.}} = 4,2 \mu\text{m}$. Im Gegensatz zum Rasterelektronenmikroskop, das Strukturdetails bis zu einem Nanometer abbildet (Mikroskala), können mithilfe der optischen Kohärenztomographie ganze Biofilmstrukturen (Mesoskala) untersucht werden. In Abb. 4.30 sind zwei OCT-Aufnahmen vom Querschnitt (a) einer neuen, unbeladenen keramischen Membran sowie (b) einer vorwiegend organisch gefoulten Membranoberfläche ($\delta_{\text{Fouling}} \approx 25 \mu\text{m}$) nach zwei Wochen Versuchszeit dargestellt.

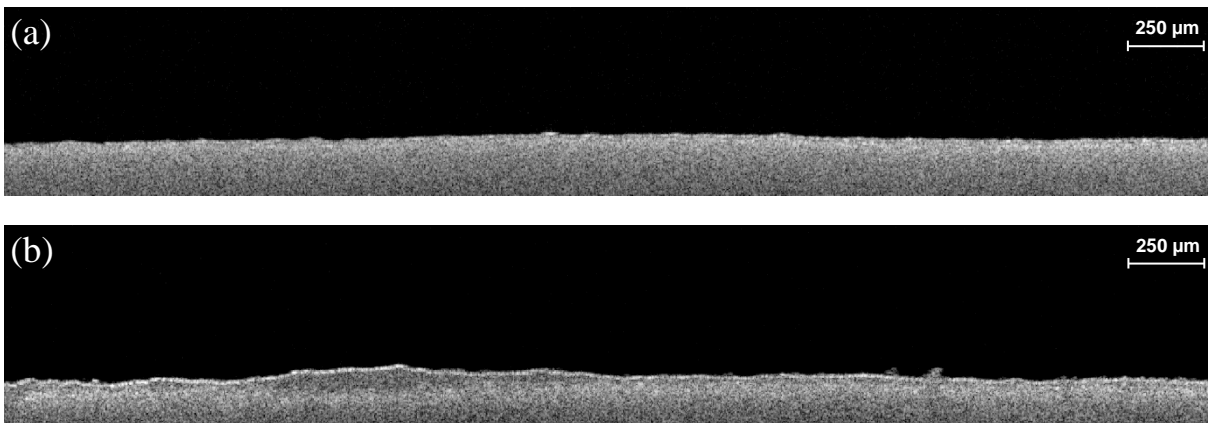


Abb. 4.30: OCT-Aufnahmen (Querschnitt) der neuen, unbeladenen Flachmembran (a) und der mit einer vorwiegend organischen Deckschicht ($\delta_{\text{Fouling}} \approx 25 \mu\text{m}$) belegten Membranoberfläche (b) parallel zum Langzeitexperiment E8 nach $t = 14 \text{ d}$

Wie Abb. 4.30 zu entnehmen ist, waren die wöchentlich vorgenommenen OCT-Messungen aufgrund der relativ geringen organischen Deckschichtdicke ($\delta_{\text{MW,Fouling}} \leq 32 \mu\text{m}$) und der nicht signifikant ausgeprägten Biofilmbildung nur von geringer Aussagekraft. Die mittlere Deckschichtdicke aller Langzeitversuche mit dem Semi-Dead-End System sowie das geringe Biofouling trotz der hohen Nährstofffracht ($\beta_{\text{CSB}} \gg 1 \text{ g/L}$) der Feedlösung sprechen für die Effektivität der induzierten Scherskräfte durch die Begasungsrate. Mithilfe dieser Deckschichtkontrolle konnte somit eine prägnante Biofilmmakkumulation wirksam unterdrückt werden, wodurch die OCT-Aufnahmen im Gegensatz zu gezielten Experimenten mit Membranfoulingsimulatoren mit integriertem Sichtfenster für Onlinekontrollen (Huang et al., 2010; Vrouwenvelder et al., 2006) bezüglich neuer Erkenntnisse redundant waren. Dreszer et al. (2014) und Fortunato et al. (2017) konnten

die Biofilmstruktur (v. a. Dicke und Morphologie) in situ bzw. online mithilfe von optischer Kohärenztomographie in Echtzeit quantifizieren, allerdings bei mittleren Foulingschichtdicken von mehr als $150\ \mu\text{m}$ ($\delta_{Fouling,min} \geq 150\ \mu\text{m}$). Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgebildete mittlere Deckschichtdicke beträgt damit weniger als 20 % der erfolgreich durch OCT-Onlinemessungen erforschten Biofilmstrukturen in Membranfoulingsimulatoren, was eine ausdifferenzierte Analyse von optischen Kohärenztomographieaufnahmen im Vergleich zu anderen bildgebenden Verfahren (bspw. REM, CLSM) für Untersuchungen von dünnen ($\delta_{Fouling} \leq 30\ \mu\text{m}$) und vorwiegend organischen Foulingschichten schwierig gestaltet.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit einer Integration von Membranfiltrationsverfahren in zweistufige Biogasproduktionskonzepte zur Leistungssteigerung eines Hochdruckfestbettmethanreaktors diskutiert. Dafür wurde eine weitgehende Charakterisierung der Hydrolysats- und Permeatlösungen begleitend zu Langzeitversuchen mit einer Cross-Flow respektive einer Semi-Dead-End Membrananlage durchgeführt. Die Analyse des Hydrolysats ergab über den gesamten Versuchszeitraum von mehr als drei Jahren ($t_{HR} = 1150$ d) eine durchschnittliche CSB- und TOC-Konzentration von $\beta_{CSB} = 24,7 \pm 6,7$ g/L bzw. $\beta_{TOC} = 6,2 \pm 3,1$ g/L bei einer mittleren elektrischen Leitfähigkeit von $\sigma = 6,5 \pm 2,7$ mS/cm. Bezüglich der wichtigsten Carbonsäuren (Essig-, Propion- und Buttersäure) ergab die Charakterisierung des Hydrolysats Massenkonzentrationen von $\beta_{Essigs.} = 2,5 \pm 1,1$ g/L, $\beta_{Propions.} = 0,8 \pm 0,2$ g/L und $\beta_{Butters.} = 1,5 \pm 1,3$ g/L, wohingegen sowohl die Isobutter- als auch die Valeriansäuregehalte nie in Bereichen oberhalb von $\beta_i = 0,4$ g/L analysiert wurden. Zudem lag die Ameisensäurekonzentration immer unterhalb der Nachweisgrenze des ICs ($\beta_i < 1$ mg/L). Der Kohlenstoffanteil der gemessenen organischen Säuren am gesamten TOC- bzw. DOC-Gehalt betrug 42 % respektive 59 %. Der geringe Anteil der analysierten Carbonsäuren an der TOC- bzw. DOC-Konzentration kann neben den organischen Feststoffen u. a. auch auf nicht detektierte Inhaltsstoffe wie Hydroxycarbonsäuren, Aminosäuren, Gluconsäure und Ethanol zurückgeführt werden.

Die Filtrationsvorversuche mit einem Büchnertrichter und Polymermembranen zur Untersuchung der Auswirkungen einer Fest-Flüssig-Trennung auf die Hydrolysatzusammensetzung veranschaulichten, dass der Rückhalt der oben beschriebenen organischen Summenparameter und Inhaltsstoffe weitestgehend unabhängig von den Porengrößen ($d_{Poren} = 0,2 - 0,8$ μm) der verwendeten Mikrofiltrationsmembranen relativ stabil war. Lediglich ab einer Porengröße von $d_{Poren} \leq 0,1$ μm wurde eine gesteigerte Eliminationsrate verzeichnet, sodass für die Langzeitversuche ausschließlich Membranen mit Trenngrenzen von $d_{Poren} \geq 0,2$ μm zum Einsatz kamen. Die Trenngrenzen der verwendeten keramischen Mikrofiltrationsmembranen der Cross-Flow Anlage variierten dabei von 0,2 bis 0,8 μm , während die Flachmembranen des Semi-Dead-End Systems lediglich eine Porengröße von 0,5 μm aufwiesen. Beide Betriebsweisen erzielten bezüglich des TOC-, Essigsäure-, Propionsäure- und Buttersäurerückhalts sehr ähnliche Eliminationsraten von ca. 30 %. Gegensätzlich dieses Trends wurde allerdings ein um ca. 15 % gesteigerter CSB-Rückhalt beim Betrieb der Semi-Dead-End Anlage (~ 58 %) gegenüber dem des Cross-Flow Systems (~ 43 %) beobachtet. Dieser Effekt ist vor allem den deutlich höheren Feedkonzentrationen während der Versuche mit den getauchten Flachmembranen geschuldet, die einen Mittelwert von $\beta_{CSB} = 20,1 \pm 1,7$ g/L erreichten. Begleitend zu den Versuchen mit den Rohrmembranen des Cross-Flow Systems war die durchschnittliche Zulaufkonzentration dagegen fast 40 % geringer und lag im Mittel bei $\beta_{CSB} = 12,5 \pm 4,9$ g/L. Das spiegelt sich auch in den Essig- und Buttersäurekonzentrationen wider, die während der CF-Versuche 40 % bzw. 55 % niedriger ausfielen. Bezogen auf die gelösten Bestandteile des Hydrolysats unterscheidet sich die Permeatqualität von sowohl der Cross-Flow als auch der Semi-Dead-End Betriebsweise kaum, da der gelöste Anteil des chemischen Sauerstoffbedarfs ($\beta_{CSB_{gel}}$) die Membran in beiden Fällen mit über 95 % passiert. Aus den Ergebnissen der Filtrationswiderstandsmessungen lässt sich trotz der teilweise stark schwankenden und un-

terschiedlichen Feedstromcharakteristika während der Langzeitexperimente mit beiden Membrananlagenvarianten festhalten, dass sich unabhängig von der Betriebsweise und der Zulaufkonzentration eine relativ homogene Deckschichtverteilung ergab, die mit den verwendeten Reinigungsprotokollen erfolgreich entfernt werden konnte.

Die geringeren Carbonsäurekonzentrationen des Cross-Flow Permeats führen zumindest theoretisch zu einem höheren Methanpotential des Semi-Dead-End Permeats. Allerdings konnte diese Konstellation anhand der durchgeführten Methanbildungsbatchversuche nicht bestätigt werden, da sowohl der absolute als auch der spezifische Methanertrag beider Lösungen qualitativ und quantitativ keine signifikanten Abweichungen aufwies. Im Vergleich zu den Hydrolysatlösungen erzielten die Permeatmischungen im Mittel jedoch gesteigerte Umsatzraten, sodass nach einem Tag Versuchszeit ein spezifischer Methanertrag des Permeats von $V_{CH_4,24} = 30,6 \pm 11,6 \text{ NmL/g}_{CSB,0}$ einer Hydrolysatausbeute von $V_{CH_4,24} = 23,9 \pm 10,2 \text{ NmL/g}_{CSB,0}$ gegenüberstand. An diesen Ergebnissen ist zu erkennen, dass beide Filtrationsstufen trotz der Elimination organischer Inhaltsstoffe inkl. Carbonsäuren keinen negativen Einfluss auf das Methanbildungspotential des Hydrolysats haben, sondern letzteres durch die Implementierung einer Membrananlage sogar noch gesteigert werden konnte.

Die Permeabilität bzw. der Membranfluss der Cross-Flow Anlage wurde durch induzierte Intervallrückspülungen stark beeinträchtigt. Einschließlich Rückspülzyklen wurde mit den keramischen Rohrmembranen ein durchschnittlicher Membranfluss von $J_{CF} \approx 8,1 \pm 3,7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ erreicht, wohingegen durch den Verzicht derselben eine Steigerung auf $J_{CF} \geq 30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ realisiert werden konnte. Der negative Einfluss der Rückspülzyklen auf die Permeabilität bzw. den Membranfluss der Rohrmembranen des Cross-Flow Systems ist vor allem auf das hohe Foulingpotential des Permeats zurückzuführen, welches durch die Rückspülungen permeatseitig an die Membranoberfläche gelangt und dort spätestens nach drei Versuchstagen eine massive Deckschichtbildung hervorruft. Die sich ausbildende permeatseitige Foulingschicht führte zu einem prägnanten Einbruch der Permeabilität von über $50 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf weniger als $10 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, sodass ein Langzeitbetrieb der Cross-Flow Anlage für den Einsatz in der zweistufigen Biogasproduktion nur ohne Intervallrückspülungen möglich ist. Eine Minimierung der maximalen Retentionszeit ($\tau_{BW,max} \leq 8 \text{ min}$) des Permeats bei den Versuchen mit den keramischen Flachmembranen des Semi-Dead-End Systems konnte die permeatseitige Foulingbildung lediglich verzögern, aber nicht gänzlich verhindern, weswegen vor jedem Versuchsneustart auch eine intensive chemische Reinigung der Anlagenperipherie (Pumpen, Schläuche etc.) vorgenommen werden musste. Bei einigen Experimenten mit der Semi-Dead-End Anlage war die permeatseitige Biomasseakkumulation so prägnant, dass die spezifischen Versuche nicht aufgrund von Membranfouling abgebrochen werden mussten, sondern weil die Permeatpumpe zur Erzeugung des Unterdrucks kontaminiert bzw. verblockt war.

Die Versuche zur Bestimmung eines kritischen Membranflusses (Critical Flux) bei der Semi-Dead-End Anlage lieferten einen Wert von $J_{SDE,max} \leq 7,1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bei einer Begasungsrate von $u_G = 65 \text{ m/h}$. Dieser ermittelte kritische Wert $J_{SDE,krit}$ wurde durch die anschließenden Langzeitversuche bei variierenden Membranflüssen sowie Gasleerrohrgeschwindigkeiten bestätigt, da sich die Foulingbildung bzw. Deckschichtdi-

cke bei einem überkritischen Membranfluss von $J_{SDE} = 9,3 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ mehr als verdoppelte und die Filtrationszeit auf etwa drei Wochen halbierte. Verglichen mit der Cross-Flow Betriebsführung erreicht das Semi-Dead-End System damit einen fast fünffach geringeren nachhaltigen Membranfluss, allerdings bei einem deutlich reduzierten Energieaufwand, da die Pumpenenergie bei der Cross-Flow Prozessführung größtenteils für die Überströmung der Membranoberfläche und nicht wie bei den getauchten Membranen für die Filtration selbst benötigt wird. Im Extremfall versechsfacht sich jedoch das generierte spezifische Cross-Flow Gesamtpermeatvolumen gegenüber der Semi-Dead-End Betriebsweise, sodass die Querstromfiltration trotz der geringeren Permeabilität und dem höheren Energieaufwand verfahrenstechnisch die wirtschaftlichere Variante zur Aufbereitung des Hydrolysats in einer kontinuierlich betriebenen zweistufigen Biogasanlage mit integrierter Membraneinheit darstellt.

Der große Vorteil des geringen Rückhalts der gelösten organischen Bestandteile durch die Filtrationseinheit beinhaltet gleichzeitig das größte Manko für eine kontinuierliche Membranfiltration, da die Durchgängigkeit bzw. Durchlässigkeit bezüglich eines Großteils dieser Inhaltsstoffe ein nicht steriles Permeat zur Folge hat. Letzteres ist aber für die induzierten Rückspülzyklen in einem kontinuierlichen Membranprozess und die damit einhergehende Regeneration der transmembranen Druckdifferenz nach jedem Filtrationsschritt elementar. Durch das hohe Foulingpotential des Permeats ($\beta_{CSB,Perm} \gg 1 \text{ g/L}$) bildete sich sowohl beim Cross-Flow System als auch bei der Semi-Dead-End Anlage eine permeatseitige Deckschicht aus. Allerdings konnte diese bei der Cross-Flow Prozessführung durch den Verzicht auf Rückspülintervalle vollständig vermieden werden, wohingegen das permeatseitige Fouling beim Semi-Dead-End System trotz verschiedener Optimierungen nur verzögert, aber nicht verhindert werden konnte.

Hinsichtlich der permeatseitigen Foulingproblematik und der erzielten Ergebnisse bleibt festzuhalten, dass sich getauchte Membranen im kontinuierlichen Semi-Dead-End Betrieb bei zweistufigen Biogassystemen nur unter der Voraussetzung einer ausreichenden Deckschichtkontrolle durch eine strategische Kombination der induzierten Scherkräfte auf die Membranoberfläche realisieren lassen, sodass auch bei dieser Betriebsweise genauso wie beim Cross-Flow System auf Rückspülzyklen verzichtet werden könnte. Da zu diesem Zweck eine alleinige Begasung nicht ausreicht, wäre eine Erhöhung der oberflächenwirksamen Scherkräfte durch eine unterstützende bzw. ergänzende Überströmung der Membranoberfläche möglich. Bei einem externen Betrieb der getauchten Membranen im Nebenstromverfahren wäre dies durch eine zusätzliche Pumpe realisierbar, wozu sich aufgrund der hohen partikulären Fracht des Hydrolysats und der deutlich niedrigeren benötigten Fließgeschwindigkeiten im Vergleich zum Cross-Flow Betrieb z. B. eine Exzentrerschneckenpumpe eignen würde. Als weitere Möglichkeit zur Modifikation des getauchten Semi-Dead-End Systems könnten die Flachmembranen direkt in den HR eingetaucht und dort betrieben werden. Bei optimaler Positionierung des getauchten Membranmoduls könnte das vorhandene Rührwerk des HRs die Scherkräfte auf die Membranoberfläche intensivieren und im Idealfall die Deckschichtbildung ohne den Einsatz von Rückspülzyklen kontrollieren. Eine weitere verfahrenstechnische Alternative für beide Filtrationssysteme könnten Membranrückspülungen mit Hydrolysegas darstellen, durch die, im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Varianten zur Kombination der oberflächenwirksamen Scherkräfte, auch Porenverblockungen entfernt würden.

Aufgrund der Wirtschaftlichkeit und v. a. der vermeidbaren permeatseitigen Biofoulingformation wurde das Cross-Flow System für kontinuierliche Versuche mit einer bestehenden zweistufigen Biogasproduktionskette ausgewählt und in diese integriert. Im Vergleich zur herkömmlichen zweistufigen Prozessführung mit separatem HR und MR kann durch die Integration der Cross-Flow Mikrofiltrationsmembran zum einen die Retentionszeit des Hochdruckmethanreaktors ($p_{MR} = 25$ bar) bei gleichbleibender Raumbelastung von mehr als drei Tagen auf anderthalb Tage verkürzt sowie zum anderen der Methangehalt von 85 % auf über 94 % gesteigert werden (Bär et al., 2018; Ravi et al., 2019). Eine Erhöhung des Methananteils im Biogas reduziert die Energiekosten für die anschließende Gasaufbereitung signifikant und eröffnet neue Einsatzmöglichkeiten des produzierten Biogases, sodass letzteres u. a. im Verkehrssektor als Basis für die Produktion von Erdgas als CNG (compressed natural gas) oder LBM (liquefied biomethane) verwendet werden kann. Um den gekoppelten zweistufigen Biogasproduktionsprozess mit integrierter Membraneinheit weiter zu optimieren und die erzielten Ergebnisse zu verifizieren, wird eine Pilotierung des Gesamtsystems im Rahmen eines Demonstrationsprojekts angestrebt. Der zweistufige Hochdruckbiogasprozess wird durch die Implementierung einer Membranfiltrationseinheit zur Fest-Flüssig-Trennung somit effizienter und die Nutzungsmöglichkeiten des produzierten Biogases vielseitiger. Des Weiteren wird der Energieverbrauch des Gesamtsystems durch die Integration einer Mikrofiltrationsstufe nicht beeinflusst, da die Cross-Flow Anlage ein geringeres Druckniveau als der Hochdruckmethanreaktor ($\Delta p_{CF} \ll p_{MR}$) aufweist, sodass die bereits installierte Pumpenleistung eines zweistufigen Systems mit Hochdruckmethanreaktor für den Membranbetrieb ausreicht. Aus umwelttechnischer Sicht sollte das Gesamtsystem bzw. der Hydrolysereaktor zukünftig nicht mit Maissilage, sondern auf Basis von Bioabfällen betrieben werden, was einerseits einen positiven Effekt auf die Ökobilanz des Gesamtprozesses hätte, aber andererseits die Hydrolysatzusammensetzung alternieren würde. Durch letzteres können die Foulingeigenschaften des Hydrolyсата und somit die Membranperformance stark beeinflusst werden, weshalb vor einer Pilotierung des Gesamtsystems weitere Laborversuche mit der Cross-Flow Membrananlage durchgeführt werden sollten.

Literatur

- Abeynayaka, A., Visvanathan, C. (2011):** Performance comparison of mesophilic and thermophilic aerobic sidestream membrane bioreactors treating high strength wastewater. *Bioresource Technology*, 102(9), 5345-5352.
- Adinolfi, M., Ballschmiter, K., Berger, C., Berger, M., Bonka, H. (2000):** *RÖMPP Lexikon Umwelt. 2nd ed.* Thieme.
- Akhondi, E., Wicaksana, F., Fane, A.G. (2014):** Evaluation of fouling deposition, fouling reversibility and energy consumption of submerged hollow fiber membrane systems with periodic backwash. *Journal of Membrane Science*, 452, 319-331.
- Alibardi, L., Bernava, N., Cossu, R., Spagni, A. (2016):** Anaerobic dynamic membrane bioreactor for wastewater treatment at ambient temperature. *Chemical Engineering Journal*, 284, 130-138.
- Bacchin, P., Aimar, P., Field, R.W. (2006):** Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science*, 281(1), 42-69.
- Bae, J., Yoo, R., Lee, E., McCarty, P.L. (2013):** Two-stage anaerobic fluidized-bed membrane bioreactor treatment of settled domestic wastewater. *Water Science & Technology*, 68(2), 394-399.
- Baker, R.W. (2012):** *Membrane Technology and Applications. 3rd ed.* John Wiley & Sons, Ltd.
- Bär, K., Merkle, W., Tuczinski, M., Saravia, F., Horn, H., Ortloff, F., Graf, F., Lemmer, A., Kolb, T. (2018):** Development of an innovative two-stage fermentation process for high-calorific biogas at elevated pressure. *Biomass and Bioenergy*, 115, 186-194.
- Basile, A., Cassano, A., Rastogi, N.K. (2015):** *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications.* Elsevier Science.
- Becker, A., Müller, H.S. (2008):** *Betonbauwerke im Untergrund - Infrastruktur für die Zukunft.* Univ.-Verlag Karlsruhe, Karlsruhe.
- Berndt, E., Behnke, S., Dannehl, A., Gajda, A., Wingender, J., Ulbricht, M. (2010):** Functional coatings for anti-biofouling applications by surface segregation of block copolymer additives. *Polymer*, 51(25), 5910-5920.
- Binnewies, M., Finze, M., Jäckel, M., Schmidt, P., Willner, H., Rayner-Canham, G. (2015):** *Allgemeine und Anorganische Chemie. 3rd ed.* Springer Berlin Heidelberg.
- BMWi (2017):** Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2016. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi).
- Boerlage, S.F.E. (2001):** Scaling and Particulate Fouling in Membrane Filtration Systems. Taylor & Francis, Delft, Netherlands.
- Bowen, W.R., Jenner, F. (1995):** Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 56, 141-200.
- Cai, X., Shen, L., Zhang, M., Chen, J., Hong, H., Lin, H. (2017a):** Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor: An unified approach to construct topography and to evaluate interaction energy between two randomly rough surfaces. *Bioresource Technology*, 243, 1121-1132.
- Cai, X., Zhang, M., Yang, L., Lin, H., Wu, X., He, Y., Shen, L. (2017b):** Quantification of interfacial interactions between a rough sludge floc and membrane surface in a membrane bioreactor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 710-718.
- Chaikasem, S. (2015):** Effect of PVA-Gel on Performance Improvement of a Two Stage Thermophilic Anaerobic Membrane Bioreactor. AIT-SERD: Asian Institute of Technology - School of Environment, Resources and Development, Thailand.
- Chaikasem, S., Abeynayaka, A., Visvanathan, C. (2014):** Effect of polyvinyl alcohol hydrogel as a biocarrier on volatile fatty acids production of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 168, 100-105.
- Chaikasem, S., Jacob, P., Visvanathan, C. (2015):** Performance improvement in a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor using PVA-gel as biocarrier. *Desalination and Water Treatment*, 53(10), 2839-2849.
- Choo, K.-H., Lee, C.-H. (1998):** Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. *Water Research*, 32(11), 3387-3397.
- Christian, G.D., Dasgupta, P.K., Schug, K.A. (2013):** *Analytical Chemistry. 7th ed.* John Wiley & Sons, Inc.

- Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G. (2012):** *MWH's Water Treatment Principles and Design. 3rd ed.* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Cui, Z.F., Muralidhara, H.S. (2010):** *Membrane Technology - A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing.* Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Dreszer, C., Wexler, A.D., Drusová, S., Overdijk, T., Zwijnenburg, A., Flemming, H.C., Kruithof, J.C., Vrouwenvelder, J.S. (2014):** In-situ biofilm characterization in membrane systems using Optical Coherence Tomography: Formation, structure, detachment and impact of flux change. *Water Research*, 67, 243-254.
- Duncan, J., Bokhary, A., Fatehi, P., Kong, F., Lin, H., Liao, B. (2017):** Thermophilic membrane bioreactors: A review. *Bioresource Technology*, 243, 1180-1193.
- Ender, V. (2014):** *Praktikum Physikalische Chemie: 25 Versuche für das Grundpraktikum, zur Grenzflächenchemie und zur Wasseraufbereitung.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Ersahin, M.E., Tao, Y., Ozgun, H., Gimenez, J.B., Spanjers, H., van Lier, J.B. (2017):** Impact of anaerobic dynamic membrane bioreactor configuration on treatment and filterability performance. *Journal of Membrane Science*, 526, 387-394.
- Espinasse, B., Bacchin, P., Aimar, P. (2002):** On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration. *Desalination*, 146(1), 91-96.
- Fachverband Biogas, e.V. (2017):** Branchenzahlen 2016 und Prognose der Branchenentwicklung 2017, Stand: Oktober 2017. Fachverband Biogas, e.V.
- Field, R.W., Pearce, G.K. (2011):** Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 164(1), 38-44.
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B. (1995):** Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, 100(3), 259-272.
- Figoli, A., Criscuoli, A. (2017):** *Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment.* Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2017, Singapore.
- Fortunato, L., Qamar, A., Wang, Y., Jeong, S., Leiknes, T. (2017):** In-situ assessment of biofilm formation in submerged membrane system using optical coherence tomography and computational fluid dynamics. *Journal of Membrane Science*, 521, 84-94.
- Frimmel, F.H., Gorenflo, A., Lipp, P., Saravia, F. (2012):** *Aufbereitung wässriger Lösungen durch Membranverfahren.* Skriptum, Karlsruhe (KIT).
- Goedecke, R. (2011):** *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Graf, F., Bajohr, S. (2014):** *Biogas: Erzeugung - Aufbereitung - Einspeisung.* Oldenbourg Industrieverlag.
- Grein, T., Kühnl, W., Piry, A., Ripperger, S. (2009):** Vorteilhafte Anwendungen von Gradientenmembranen zur Querstromfiltration. *Filtrieren und Separieren*, 23 (3)(23 (3)), 146 - 149.
- Grohmann, A., Jekel, M., Szewzyk, U. (2011):** *Wasser: Chemie, Mikrobiologie und nachhaltige Nutzung.* Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin.
- Gujer, W. (2006):** *Siedlungswasserwirtschaft. 3rd ed.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Gujer, W., Zehnder, A.J.B. (1983):** Conversion Processes in Anaerobic Digestion. *Water Science and Technology*, 15(8-9), 127-167.
- Haberkamp, J. (2008):** Organisches Membranfouling bei der Ultrafiltration kommunaler Kläranlagenabläufe: Ursachen, Mechanismen und Maßnahmen zur Verringerung. TU Berlin, Berlin.
- Hankins, N., Singh, R. (2016):** *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment.* Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands.
- Heidrich, E.S., Curtis, T.P., Dolfing, J. (2011):** Determination of the Internal Chemical Energy of Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 45(2), 827-832.
- Hillis, P. (2007):** *Membrane Technology in Water and Wastewater Treatment.* Royal Society of Chemistry.
- Hoek, E.M.V., Pendergast, M.T.M., Tarabara, V.V. (2014):** *Encyclopedia of Membrane Science and Technology.* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.
- Höll, K., Niessner, R. (2010):** *Wasser: Nutzung im Kreislauf: Hygiene, Analyse und Bewertung. 9. Aufl. ed.* Walter De Gruyter GmbH, Berlin.
- Holleman, A.F., Wiberg, E., Wiberg, N. (2007):** *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* Walter de Gruyter, Berlin.

- Howe, K.J., Hand, D.W., Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Tchobanoglous, G. (2012):** *Principles of Water Treatment*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Hu, Y., Wang, X.C., Ngo, H.H., Sun, Q., Yang, Y. (2018):** Anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for wastewater treatment: A review. *Bioresource Technology*, 247, 1107-1118.
- Huang, D., Swanson, E.A., Lin, C.P., Schuman, J.S., Stinson, W.G., Chang, W., Hee, M.R., Flotte, T., Gregory, K., Puliafito, C.A., et al. (1991):** Optical coherence tomography. *Science*, 254(5035), 1178-1181.
- Huang, X., Guillen, G.R., Hoek, E.M.V. (2010):** A new high-pressure optical membrane module for direct observation of seawater RO membrane fouling and cleaning. *Journal of Membrane Science*, 364(1), 149-156.
- Imhoff, K., Imhoff, K.R., Jardin, N. (2009):** *Taschenbuch der Stadtentwässerung. 31st ed.* Oldenbourg Industrieverlag.
- Ismail, A.F., Matsuura, T. (2016):** *Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Energy and Environment*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.
- Janke, H.D. (2008):** *Umweltbiotechnik: Grundlagen und Verfahren*. utb GmbH, Stuttgart.
- Jeong, E., Kim, H.-W., Nam, J.-Y., Shin, H.-S. (2010):** Enhancement of bioenergy production and effluent quality by integrating optimized acidification with submerged anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 101, S7-S12.
- Jin, L., Ng, H.Y., Ong, S.L. (2009):** Performance and fouling characteristics of different pore-sized submerged ceramic membrane bioreactors (SCMBR). *Water Science & Technology*, 59(11), 2213-2218.
- Jin, L., Ong, S.L., Ng, H.Y. (2010):** Comparison of fouling characteristics in different pore-sized submerged ceramic membrane bioreactors. *Water Research*, 44(20), 5907-5918.
- Jingura, R.M., Kamusoko, R. (2017):** Methods for determination of biomethane potential of feedstocks: a review. *Biofuel Research Journal*, 4(2), 573-586.
- Jonsson, G., Prádanos, P., Hernández, A. (1996):** Fouling phenomena in microporous membranes. Flux decline kinetics and structural modifications. *Journal of Membrane Science*, 112(2), 171-183.
- Jornitz, M.J., Jornitz, M.W., Meltzer, T.H. (2007):** *Filtration and Purification in the Biopharmaceutical Industry - Second Edition*. Informa Healthcare USA, Inc., New York, NY 10017.
- Judd, S., Judd, C. (2011):** *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*. Butterworth-Heinemann, Elsevier Ltd., Oxford.
- Judd, S.J. (2016):** The status of industrial and municipal effluent treatment with membrane bioreactor technology. *Chemical Engineering Journal*, 305, 37-45.
- Judd, S.J. (2017):** Membrane technology costs and me. *Water Research*, 122, 1-9.
- Kenkel, J. (2013):** *Analytical Chemistry for Technicians. 4th ed.* CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Khanal, S.K. (2009):** *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*. Wiley-Blackwell, John Wiley & Sons Ltd., Hoboken.
- Kitchens, J.W., Flynn, H.W., Jr., Moshfeghi, A.A., Puliafito, C.A. (2005):** Idiopathic macular hole with extensive subretinal fluid: clinical and optical coherence tomography features before and after surgery. *American Journal of Ophthalmology*, 139(2), 383-386.
- Kühnl, W., Piry, A., Kulozik, U. (2008):** Einfluss des Membranwiderstands auf die Filtrationsleistung bei der Proteinfraktionierung entlang von Mikrofiltrationsmodulen. *Chemie Ingenieur Technik*, 80(8), 1199-1205.
- Lawrence, J.R., Neu, T.R. (1999):** Confocal laser scanning microscopy for analysis of microbial biofilms. *Methods in Enzymology*, 310, 131-144.
- Le-Clech, P., Jefferson, B., Chang, I.S., Judd, S.J. (2003):** Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 227(1-2), 81-93.
- Lee, S.-m., Jung, J.-y., Chung, Y.-c. (2001):** Novel method for enhancing permeate flux of submerged membrane system in two-phase anaerobic reactor. *Water Research*, 35(2), 471-477.
- Lemmer, A., Chen, Y., Lindner, J., Wonneberger, A.M., Zielonka, S., Oechsner, H., Jungbluth, T. (2015):** Influence of different substrates on the performance of a two-stage high pressure anaerobic digestion system. *Bioresource Technology*, 178, 313-318.
- Li, K. (2007):** *Ceramic Membranes for Reaction and Separation*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.

- Liao, B.Q., Bagley, D.M., Kraemer, H.E., Leppard, G.G., Liss, S.N. (2004):** A review of biofouling and its control in membrane separation bioreactors. *Water Environment Research*, 76(5), 425-436.
- Lim, A.L., Bai, R. (2003):** Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater. *Journal of Membrane Science*, 216(1), 279-290.
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H., Zhang, Y. (2013):** A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination*, 314, 169-188.
- Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A. (2015):** Effect of different pH-values on process parameters in two-phase anaerobic digestion of high-solid substrates. *Environmental Technology*, 36(2), 198-207.
- Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A. (2016):** Is the continuous two-stage anaerobic digestion process well suited for all substrates? *Bioresource Technology*, 200, 470-476.
- Martinez-Sosa, D., Helmreich, B., Horn, H. (2012):** Anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) treating low-strength wastewater under psychrophilic temperature conditions. *Process Biochemistry*, 47(5), 792-798.
- Martinez-Sosa, D., Helmreich, B., Netter, T., Paris, S., Bischof, F., Horn, H. (2011):** Anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) for municipal wastewater treatment under mesophilic and psychrophilic temperature conditions. *Bioresource Technology*, 102(22), 10377-10385.
- Martinez, D. (2011):** Anaerobic Submerged Membrane Bioreactor (MBR) treating municipal wastewater under mesophilic and psychrophilic conditions, Berichte aus der Siedlungswasserwirtschaft (Nr. 205), TU München. ISSN 0942-914X.
- McCarty, P.L., Smith, D.P. (1986):** Anaerobic wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, 20(12), 1200-1206.
- Melin, T., Rautenbach, R. (2007):** *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. 3rd ed.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Memminger, B. (2007):** *Aufbereitung von Spülwässern bei der hydraulischen In-situ Sanierung.* Oldenbourg-Industrieverlag, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft (Band 187).
- Meng, F., Zhang, S., Oh, Y., Zhou, Z., Shin, H.-S., Chae, S.-R. (2017):** Fouling in membrane bioreactors: An updated review. *Water Research*, 114, 151-180.
- Merkle, W., Baer, K., Lindner, J., Zielonka, S., Ortloff, F., Graf, F., Kolb, T., Jungbluth, T., Lemmer, A. (2017):** Influence of pressures up to 50bar on two-stage anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 232, 72-78.
- Minardi, E.R., Chakraborty, S., Calabro, V., Curcio, S., Drioli, E. (2015):** Membrane applications for biogas production and purification processes: an overview on a smart alternative for process intensification. *RSC Advances*, 5(19), 14156-14186.
- Miyamoto, M., Nakashimada, Y., Uemiya, S. (2015):** 12 - Membrane reactors for biogas production and processing. in: *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*, Woodhead Publishing, Elsevier Ltd. Cambridge, pp. 345-365.
- Mota, V.T., Santos, F.S., Amaral, M.C.S. (2013):** Two-stage anaerobic membrane bioreactor for the treatment of sugarcane vinasse: Assessment on biological activity and filtration performance. *Bioresource Technology*, 146, 494-503.
- Mulder, M. (1996):** *Basic Principles of Membrane Technology.* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Munk, K., Abröhl, C., Kurth, T., Langer, T., Nethe-Jaenchen, R. (2008):** *Biochemie - Zellbiologie.* Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart.
- NRC. (1980):** *National Research Council - Drinking Water and Health: Volume 2.* The National Academies Press, Washington, D.C.
- Ohlrogge, K., Ebert, K. (2012):** *Membranen: Grundlagen, Verfahren und Industrielle Anwendungen.* Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- Ozgumus, T., Mobedi, M., Ozkol, U. (2014):** Determination of Kozeny Constant Based on Porosity and Pore to Throat Size Ratio in Porous Medium with Rectangular Rods. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, 8(2), 308-318.
- Ozgun, H., Dereli, R.K., Ersahin, M.E., Kinaci, C., Spanjers, H., van Lier, J.B. (2013):** A review of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment: Integration options, limitations and expectations. *Separation and Purification Technology*, 118, 89-104.
- Pathak, A., Pruden, A., Novak, J.T. (2018):** Two-stage Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR) system to reduce UV absorbance in landfill leachates. *Bioresource Technology*, 251, 135-142.

- Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gomez, E. (1991):** Kinetics of anaerobic treatment: A critical review. *Water Science & Technology*, 24(8), 35-39.
- Ravi, P.P., Merkle, W., Tuczinski, M., Saravia, F., Horn, H., Lemmer, A. (2019):** Integration of membrane filtration in two-stage anaerobic digestion system: Specific methane yield potentials of hydrolysate and permeate. *Bioresource Technology*, 275, 138-144.
- Riedel, E. (2010):** *Allgemeine und Anorganische Chemie. 10th ed.* Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin.
- Ripperger, S. (1993):** Berechnungsansätze zur Crossflow-Filtration. *Chemie Ingenieur Technik*, 65(5), 533-540.
- Ripperger, S., Grein, T. (2007):** Filtrationsverfahren mit Membranen und ihre Modellierung. *Chemie Ingenieur Technik*, 79(11), 1765-1776.
- Rosenwinkel, K.-H. (2013):** *Water Supply and Industrial Water Management (lecture notes)*. Skriptum, ISAH, Hannover.
- Saddoud, A., Hassaïri, I., Sayadi, S. (2007):** Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. *Bioresource Technology*, 98(11), 2102-2108.
- Saddoud, A., Sayadi, S. (2007):** Application of acidogenic fixed-bed reactor prior to anaerobic membrane bioreactor for sustainable slaughterhouse wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 700-706.
- Santos, F.S., Ricci, B.C., França Neta, L.S., Amaral, M.C.S. (2017):** Sugarcane vinasse treatment by two-stage anaerobic membrane bioreactor: Effect of hydraulic retention time on changes in efficiency, biogas production and membrane fouling. *Bioresource Technology*, 245, 342-350.
- Saravia, F. (2009):** Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren. Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe. ISSN: 1612-118X.
- Schäfer, A.I. (2001):** *Natural Organics Removal Using Membranes: Principles, Performance and Cost*. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster.
- Schieder, D., Gronauer, A., Lebuhn, M., Bayer, K., Beck, J., Hiepp, G., Binder, S. (2010):** *Prozessmodell Biogas*. Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V., Freising.
- Schievano, A., Tenca, A., Scaglia, B., Merlino, G., Rizzi, A., Daffonchio, D., Oberti, R., Adani, F. (2012):** Two-Stage vs Single-Stage Thermophilic Anaerobic Digestion: Comparison of Energy Production and Biodegradation Efficiencies. *Environmental Science & Technology*, 46(15), 8502-8510.
- Singh, K.S., Viraraghavan, T. (2003):** Impact of temperature on performance, microbiological, and hydrodynamic aspects of UASB reactors treating municipal wastewater. *Water Science & Technology*, 48(6), 211-217.
- Singh, R. (2015):** *Membrane Technology and Engineering for Water Purification. 2nd ed.* Butterworth-Heinemann, Elsevier Ltd., Oxford.
- Song, L. (1998):** Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. *Journal of Membrane Science*, 139(2), 183-200.
- Sparks, T., Chase, G. (2016):** *Filters and Filtration Handbook*. Butterworth-Heinemann, Elsevier Ltd., Oxford.
- Spellman, F.R. (2014):** *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations. 3rd ed.* CRC Press.
- Stahra, N. (2013):** Mikrofiltrationsmembranen mit kontrollierter Porosität und verbesserten Benetzungseigenschaften durch Phasenseparation von Polymerblends, Universität Duisburg-Essen.
- Stade, E. (1992):** *Membranen und Membranprozesse*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim.
- Stiefel, R. (2014):** *Abwasserrecycling und Regenwassernutzung: Wertstoff- und Energierückgewinnung in der betrieblichen Wasserwirtschaft*. Springer Vieweg, Wiesbaden.
- Sutherland, K. (2008):** *Filters and Filtration Handbook*. Butterworth-Heinemann, Elsevier Ltd., Oxford.
- Toledo, R.T. (2007):** *Fundamentals of Food Process Engineering*. Springer Science+Business Media, LLC, New York.

- Trzcinski, A.P., Stuckey, D.C. (2009):** Continuous treatment of the organic fraction of municipal solid waste in an anaerobic two-stage membrane process with liquid recycle. *Water Research*, 43(9), 2449-2462.
- Trzcinski, A.P., Stuckey, D.C. (2016a):** Effect of sparging rate on permeate quality in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) treating leachate from the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Journal of Environmental Management*, 168, 67-73.
- Trzcinski, A.P., Stuckey, D.C. (2016b):** Inorganic fouling of an anaerobic membrane bioreactor treating leachate from the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) and a polishing aerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 204, 17-25.
- Tsuboi, M., Hayashi, A., Ikeda, N., Honda, H., Kato, Y., Ichinose, S., Kato, H. (2005):** Optical coherence tomography in the diagnosis of bronchial lesions. *Lung Cancer*, 49(3), 387-394.
- Tuczinski, M., Saravia, F., Horn, H. (2018):** Treatment of thermophilic hydrolysis reactor effluent with ceramic microfiltration membranes. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 41(11), 1561-1571.
- Uemura, S., Harada, H. (2000):** Treatment of sewage by a UASB reactor under moderate to low temperature conditions. *Bioresource Technology*, 72(3), 275-282.
- Uragami, T. (2017):** *Science and Technology of Separation Membranes*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
- van Lier, J.B. (1995):** Thermophilic anaerobic wastewater treatment: Temperature aspects and process stability. Landbouwniversiteit Wageningen, Wageningen.
- Visvanathan, C., Abeynayaka, A. (2012):** Developments and future potentials of anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs). *Membrane Water Treatment*, 3(1), 1-23.
- Visvanathan, C., Choudhary, M.K., Montalbo, M.T., Jegatheesan, V. (2007):** Landfill leachate treatment using thermophilic membrane bioreactor. *Desalination*, 204(1), 8-16.
- Vrouwenvelder, J.S., van Paassen, J.A.M., Wessels, L.P., van Dam, A.F., Bakker, S.M. (2006):** The Membrane Fouling Simulator: A practical tool for fouling prediction and control. *Journal of Membrane Science*, 281(1), 316-324.
- Wagner, M., Horn, H. (2017):** Optical coherence tomography in biofilm research: A comprehensive review. *Biotechnology and Bioengineering*, 114(7), 1386-1402.
- Wang, Y., Zhang, Y., Wang, J., Meng, L. (2009):** Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. *Biomass and Bioenergy*, 33(5), 848-853.
- Wijekoon, K.C., Visvanathan, C., Abeynayaka, A. (2011):** Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 102(9), 5353-5360.
- Wu, D., Howell, J.A., Field, R.W. (1999):** Critical flux measurement for model colloids. *Journal of Membrane Science*, 152(1), 89-98.
- Wu, J., Le-Clech, P., Stuetz, R.M., Fane, A.G., Chen, V. (2008):** Novel filtration mode for fouling limitation in membrane bioreactors. *Water Research*, 42(14), 3677-3684.
- Yangali-Quintanilla, V., Li, Z., Valladares, R., Li, Q., Amy, G. (2011):** Indirect desalination of Red Sea water with forward osmosis and low pressure reverse osmosis for water reuse. *Desalination*, 280(1), 160-166.
- Yoo, R., Kim, J., McCarty, P.L., Bae, J. (2012):** Anaerobic treatment of municipal wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR) system. *Bioresource Technology*, 120, 133-139.
- Zahedi, S., Sales, D., Romero, L.I., Solera, R. (2013):** Optimisation of the two-phase dry-thermophilic anaerobic digestion process of sulphate-containing municipal solid waste: Population dynamics. *Bioresource Technology*, 148, 443-452.
- Zahedi, S., Solera, R., Micolucci, F., Cavinato, C., Bolzonella, D. (2016):** Changes in microbial community during hydrogen and methane production in two-stage thermophilic anaerobic co-digestion process from biowaste. *Waste Management*, 49, 40-46.
- Zeman, L.J., Zydney, A.L. (1996):** *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*. Marcel Dekker Inc., New York City.
- Zhang, T.C., Surampalli, R.Y., Vigneswaran, S., Tyagi, R.D., Ong, S.L., Kao, C.M. (2012):** *Membrane Technology and Environmental Applications*. American Society of Civil Engineers, Reston (VA).
- Zinder, S.H. (1990):** Conversion of acetic acid to methane by thermophiles. *FEMS Microbiology Reviews*, 6(2-3), 125-137.

A Anhang

A.1 Ionenbilanz

Für die in Tab. A.1 dargestellte Ionenbilanz wurden die analysierten Parameter gemäß Gl. 3.2 von ihrer mittleren Massenkonzentration β_i [mg/L] in ihre Äquivalentkonzentration c_{eq} [meq/L] umgerechnet. Neben der Ermittlung des Anteils der Carbonsäuren am TOC-Gehalt kann mithilfe der Ionenbilanz die Vollständigkeit bzw. Genauigkeit der Analyse und somit die Plausibilität überprüft werden. In der oberen Hälfte der Tabelle sind die analysierten Kationen aufgeführt, in der unteren Hälfte die gemessenen Anionen. Für die Berechnung der Äquivalentkonzentration der organischen Säuren wurde der spezifische Dissoziationsgrad α bei einem durchschnittlichen pH-Wert von 5,75 berücksichtigt (vgl. Tab. 3.2). Des Weiteren wurde bei der Umrechnung der Phosphatkonzentration angenommen, dass unter diesen schwach sauren Bedingungen hauptsächlich Dihydrogenphosphat (H_2PO_4^-) vorliegt (Holleman et al., 2007).

Wie sich bereits durch die Berechnung des Anteils der Carbonsäuren am TOC-Gehalt abgezeichnet hat, bestätigt die Ionenbilanz ein Defizit bezüglich der analysierten Anionen. Die Differenz beträgt für das ungefilterte Hydrolysat, welches aufgrund der hohen Partikelfracht nur bedingt mittels IC und ICP zu analysieren war, durchschnittlich über 20 %. Wird das mittlere Defizit auf die Summe aller Ionen bezogen, halbiert sich der Ionenbilanzfehler (ΔIB) fast, ist mit über 12 % aber dennoch signifikant. Die in Kap. 4.1.3 genannten organischen Inhaltsstoffe, die von der Analyse nicht erfasst wurden, könnten zumindest einen Teil der fehlenden Anionen erklären. Allerdings müsste z. B. Milchsäure in Konzentrationen von annähernd 2 g/L vorliegen, um die Bilanz auszugleichen. Bei der Analyse der gelösten Inhaltsstoffe reduziert sich der Bilanzfehler deutlich, sodass die Differenz weniger als 9 % und der Ionenbilanzfehler weniger als 5 % beträgt. Dies verdeutlicht das generelle Problem einer vollständigen Analytik des Hydrolysats, da ungefilterte Proben nur sehr stark verdünnt mit dem IC gemessen werden konnten, um Verblockungen (v. a. der Trennsäule) zu vermeiden. Messungenauigkeiten durch Verdünnungseffekte im Rahmen der Analyse des ungefilterten Hydrolysats sind auch bei der Bestimmung des TOC-Gehalts (1:1000) aufgetreten, sodass sich die CSB-Konzentration als der geeignetere Summenparameter zum Vergleich von Hydrolysat- und Permeatproben herausstellte. Aus den genannten Gründen wurde auch Hydrogencarbonat (HCO_3^-) bei der Erstellung der Ionenbilanz vernachlässigt, da die Hydrogencarbonatkonzentration über Differenzbildung vom TC- zum TOC- bzw. DOC-Gehalt bestimmt wird. Infolge der beschriebenen Verdünnungseffekte wurden bei einigen Proben höhere TOC- als TC-Konzentrationen gemessen, was nicht plausibel ist und woraus negative TIC-Werte resultierten, sodass von Messungenauigkeiten ausgegangen werden konnte. Zudem liegt das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bei denen im Hydrolysereaktor vorherrschenden pH-Werten ungefähr bei 90 % undissoziierter, gelöster Kohlensäure (H_2CO_3) und bei ca. 10 % Hydrogencarbonat (Becker & Müller, 2008). Im Hinblick auf die Diskrepanz zwischen Kationen- und Anionenkonzentrationen sind die 10 % des errechneten TIC-Gehalts, die als HCO_3^- in die Bilanz einfließen würden, marginal und können somit vernachlässigt werden.

Tab. A.1: Ionenbilanz für die gemittelten Werte des Hydrolysats über den gesamten Versuchszeitraum des Hydrolysereaktors von $t_{HR} \approx 1150$ d

Parameter		$\bar{x}_{Hydrolysats}$	$\bar{x}_{gelöst}$
Aluminium	[meq /L]	< 0,01	< 0,01
Bor	[meq /L]	0,10	0,09
Barium	[meq /L]	0,01	< 0,01
Calcium	[meq /L]	11,13	10,86
Chrom	[meq /L]	< 0,01	< 0,01
Kupfer	[meq /L]	< 0,01	< 0,01
Eisen	[meq /L]	0,03	0,02
Kalium	[meq /L]	42,91	27,86
Magnesium	[meq /L]	11,31	5,99
Mangan	[meq /L]	0,05	0,05
Molybdän	[meq /L]	< 0,01	< 0,01
Natrium	[meq /L]	18,20	16,10
Nickel	[meq /L]	0,05	0,04
Blei	[meq /L]	< 0,01	< 0,01
Strontium	[meq /L]	0,02	0,01
Titan	[meq /L]	0,02	< 0,01
Zink	[meq /L]	0,03	0,01
Ammonium	[meq /L]	13,97	10,86
Ameisensäure	[meq /L]	< LOD	< LOD
Essigsäure	[meq /L]	38,43	34,20
Propionsäure	[meq /L]	10,02	8,75
Buttersäure	[meq /L]	15,70	13,90
Isobuttersäure	[meq /L]	3,02	2,56
Milchsäure	[meq /L]	N/A	N/A
Valeriansäure	[meq /L]	2,62	2,30
Chlorid	[meq /L]	3,94	2,79
Nitrat	[meq /L]	< 0,01	< 0,01
Phosphat	[meq /L]	1,41	1,21
Sulfat	[meq /L]	0,25	0,16
Σ Kationen	[meq /L]	97,83	71,90
Σ Anionen	[meq /L]	77,62	65,88
Differenz bzw. ΔIB^1	[%]	20,7 bzw. 11,5¹⁾	8,4 bzw. 4,4¹⁾

¹⁾: Berechnung des Ionenbilanzfehlers ΔIB gemäß $\Delta IB = (\Sigma \text{Kationen} - |\Sigma \text{Anionen}|) / (\Sigma \text{Kationen} + |\Sigma \text{Anionen}|)$

Der Ionenbilanzfehler der gelösten Inhaltsstoffe kann unter der Annahme, dass die Phosphor- und Schwefelgehalte ausschließlich in Form von Phosphaten und Sulfaten vorliegen, verringert werden. Diese Hypothese gilt ausschließlich für die gelösten Inhaltsstoffe, da Phosphor- und Schwefelkonzentrationen des ungefilterten Hydrolysats auch in Form von anderen Verbindungen, z. B. gebundener Schwefel in den Feststoffen der Maissilage, vorliegen können. Durch diese Annahme bzw. die Umrechnung von Phosphor und Schwefel in die Äquivalentkonzentrationen von Phosphat sowie Sulfat kann die Abweichung der Ionenbilanz für die gelösten Inhaltsstoffe um etwa 1 % verringert werden. Das lässt vermuten, dass die Analyse der Anionen mit dem IC auch bei den gefilterten Proben nicht vollständig ist.

Die größere Diskrepanz der Ionenbilanz des ungefilterten Hydrolysats im Vergleich zu den gelösten Inhaltsstoffen lässt sich v. a. auf zwei Faktoren zurückführen. Zum einen weisen die Messungen des ungefilterten Hydrolysats u. a. aufgrund des Rückhalts der adsorbierten organischen Säuren und weiterer Ionen durch die analytische Trennsäule größere Messungenauigkeiten auf als die Analysen der gefilterten Proben und zum anderen beeinflussen die Partikel und Mikroorganismen die Analyse sowie Lagerung derselben stärker. Bezüglich der Lagerung sei erwähnt, dass die Messungen mit dem IC nicht immer zeitnah durchgeführt werden konnten und die ungefilterten Proben eine höhere Aktivität als die gefilterten Proben aufwiesen, sodass die vorhandenen Mikroorganismen die Carbonsäuren teilweise metabolisieren konnten. Zudem wurde nur eine begrenzte Anzahl an Messungen der ungefilterten Proben wegen der Verblockungsgefahr der verwendeten Trennsäulen durchgeführt. Diese begrenzten Probenanzahlen wiesen oft große Streuungen auf, was eine deutlich höhere Standardabweichung gegenüber den gefilterten bzw. Permeatproben zur Folge hatte.

A.2 Anorganikkonzentrationen während der Vorfiltrationsversuche

In Tab. A.2 sind die Messergebnisse der anorganischen Bestandteile, die während der Vorfiltrationsversuche mit den Polymermembranen in Massenkonzentrationen von über 10 mg/L vorlagen, dargestellt.

Tab. A.2: Messergebnisse der anorganischen Bestandteile mit Massenkonzentration $\beta_{i,Hydr} \geq 10$ mg/L begleitend zu den Vorfiltrationsversuchen mit Polymermembranen

Parameter		Hydrolysat (roh)	Permeat _i [0,8 µm]	Permeat _{ii} [0,45 µm]	Permeat _{iii} [0,2 µm]	Permeat _{iv} [0,1 µm]
Calcium (Ca ²⁺)	[mg/L]	512	218	214	211	205
Eisen (Fe ²⁺)	[mg/L]	47,8	5,9	5,7	5,2	2,9
Kalium (K ⁺)	[mg/L]	1687	1095	1068	1066	1036
Magnesium (Mg ²⁺)	[mg/L]	137,5	72,8	71,6	71,5	69,1
Natrium (Na ⁺)	[mg/L]	55,1	36,6	35,6	35,4	34,6
Phosphor (P)	[mg/L]	253,3	94,1	91,8	91,6	88,9
Schwefel (S)	[mg/L]	95,9	20,7	20,3	20,1	19,2
Silicium (Si ⁴⁺)	[mg/L]	225,4	68,6	68,5	68,1	60,6
Chlorid (Cl ⁻)	[mg/L]	231	207	204	202	201
Phosphat (PO ₄ ³⁻)	[mg/L]	303	227	225	224	219
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	[mg/L]	30	27	27	26	26
Ammonium (NH ₄ ⁺)	[mg/L]	277	201	195	191	52

A.3 EDX-Spektren einzelner Flachmembranproben

In Abb. A.1 sind ausgewählte Ergebnisse der semiquantitativen Analyse von der Membranoberfläche (a) bzw. der Deckschicht (b, c, d) der Flachmembranen des Semi-Dead-End Systems mithilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) dargestellt.

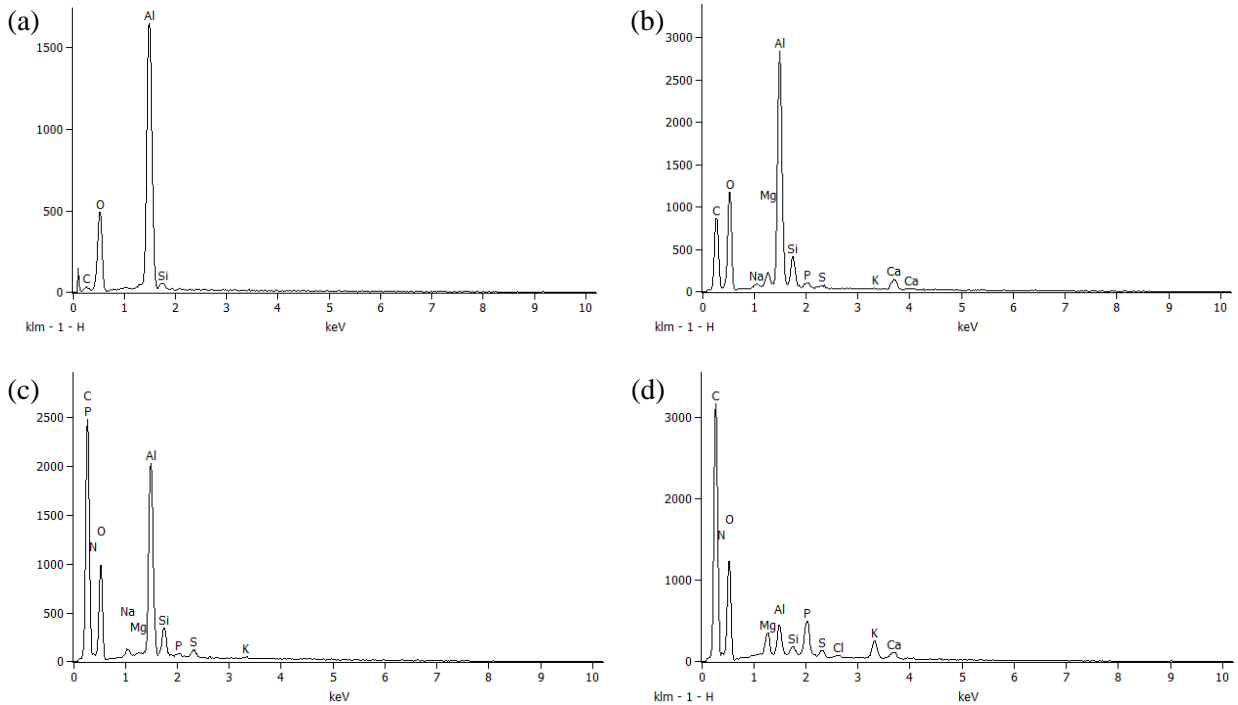


Abb. A.1: EDX-Spektren ausgewählter Proben der keramischen Flachmembranen parallel zu den Langzeitexperimenten mit dem Semi-Dead-End System: (a) neue unbeladene Membran, (b) nach einer Reinwasserkennlinienmessung, (c) nach Beendigung von E7, (d) nach Beendigung von E8 ohne anschließende Reinigung

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und Wassertechnologie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Band 35: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE, 1997, 248 S., 12,80 €.

Band 36: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE II, 2000, 265 S., 12,80 €.

Band 37: Thomas Brinkmann: Alkalischer und solarinduzierter Abbau von natürlicher organischer Materie, 2003, 212 S., 15,00 €.

Band 38: Andreas Gorenflo: Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration, 2003, 219 S., 18,00 €.

Band 39: Philip Hörsch: Einfluss der chemischen Oxidation auf das toxische Potenzial und das biologische Abbauverhalten von Industrieabwässern, 2004, 210 S., 20,00 €.

Band 40: Margit B. Müller: Bewertung von Anreicherungs- und Fraktionierungsverfahren für die strukturelle Charakterisierung der gelösten organischen Substanz in Gewässern, 2004, 185 S., 18,00 €.

Band 41: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 2004, 158 S., 18,00 €.

Band 42: Tusnelida E. Doll: Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Carbamazepin, Clofibrinsäure, Iomeprol und Iopromid, 2004, 158 S., 18,00 €.

Band 43: Ayşe B. Değer: Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe von Poly(ϵ -caprolacton), 2005, 205 S., 18,00 €.

Band 44: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Wassertechnologisches und wasserchemisches Praktikum, 2005, 201 S., 20,00 €.

Band 45-I, 45-II: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun (Eds.): Humic Substances - Linking Structure to Functions. Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society, July 30 to August 4, 2006, Universität Karlsruhe, 2006, 492 S. (45-I), 623 S. (45-II), 50,00 €.

Band 46: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen II, 2. verbesserte und ergänzte Neuauflage 2007, 139 S., 20,00 €.

Band 47: Thomas Glauner: Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser - Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren, 2007, 233 S., 20,00 €.

Band 48: George Metreveli: Kolloidale Wechselwirkungen und kolloidgetragener Transport von Metall(oid)en in porösen Medien, 2008, 215 S., 20,00 €.

Band 49: Florencia Saravia: Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren, 2009, 213 S., 20,00 €.

Band 50: Markus Delay: Dynamische versus statische Elutionsversuche – Ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit von Abfallmaterialien, 2010, 206 S., 20,00 €.

Band 51: Luis A. Tercero Espinoza: Heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide suspensions containing bromide and dissolved organic matter, 2010, 172 S., 20,00 €.

- Band 52:** Ulrich-M. Metzger: Extrazelluläre polymere Substanzen aus Biofilmen – Aufklärung von Strukturen und ihr Einfluss auf die Foulingbildung in Membranbioreaktoren, 2011, 211 S., 20,00 €.
- Band 53:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 3. überarbeitete Neuauflage 2011, 139 S., 20,00 €.
- Band 54:** Markus Ziegmann: Beurteilung von Cyanobakterienblüten und Untersuchung geeigneter Verfahrenskombinationen zur Elimination cyanobakterieller Zellen und Toxine, 2011, 191 S., 20,00 €.
- Band 55:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 4. ergänzte Neuauflage 2012, 137 S., 20,00 €.
- Band 56:** Angela Klüpfel: Nanofiltration bei der Aufbereitung von Trink- und Schwimmbeckenwasser - Foulingmechanismen und Rückhalt anthropogener Kontaminanten, 2012, 259 S., 20,00 €.
- Band 57:** Christina Schmalz: Bildung, Phasentransfer und Toxizität halogener Desinfektionsnebenprodukte im Aufbereitungszyklus von Schwimmbeckenwasser - Schwerpunkt stickstoffhaltige Verbindungen, 2012, 195 S., 20,00 €.
- Band 58:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun, Harald Horn: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 5. ergänzte Neuauflage 2013, 120 S., 20,00 €.
- Band 59:** Heiko Schwegmann: Wechselwirkungen zwischen anorganischen Nanopartikeln und Mikroorganismen – Nutzungs- und Gefährdungspotentiale, 2013, 149 S., 20,00 €.
- Band 60:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun, Harald Horn: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 6. Überarbeitete Neuauflage 2014, 129 S., 20,00 €.
- Band 61:** Carsten Jobelius: Anaerobe Metabolite organischer Schadstoffe im Grundwasser - Analytik, Bildung und Nutzung als Indikatoren, 2014, 247 S., 20,00 €.
- Band 62:** Eva M. Gilbert: Partielle Nitritation / Anammox bei niedrigen Temperaturen, 2014, 115 S., 20,00 €.
- Band 63:** Aleksandr O. Kondrakov: Heterogeneous photocatalysis and sensitized photolysis for enhanced degradation of bisphenol A and its analogues, 2015, 155 S., 20,00 €.
- Band 64:** Meijie Ren: TiO₂: application in photocatalysis for the degradation of organic pollutants and aggregation behavior in aquatic systems, 2015, 121 S., 20,00 €.
- Band 65:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun, Harald Horn: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 7. überarbeitete Neuauflage 2016, 126 S., 20,00 €.
- Band 66:** Chunyan Li: Using optical coherence tomography to quantify biofilm structure and mass transfer in combination with mathematical modeling, 2016, 121 S., 20,00 €.
- Band 67:** Maria Pia Herrling: Nanoparticles in biofilm systems – assessment of their interactions by magnetic susceptibility balance and magnetic resonance imaging, 2016, 132 S., 20,00 €.
- Band 68:** Elham Fatoorehchi: Sludge disintegration techniques – assessment of their impacts on solubilization of organic carbon and methane production, 2016, 116 S., 20,00 €.
- Band 69:** Norman Hack: Refraktäre organische Substanzen im Kapillarsaum: ihre Dynamik, Gradienten und Reaktionen, 2016, 152 S., 20,00 €.
- Band 70:** Di Peng: Disinfection by-products and the application potential of nanofiltration in swimming pool water treatment, 2016, 112 S., 20,00 €.

Band 71: Jueying Qian: Investigation of the fouling driving factors in drip irrigation systems, 2017, 112 S., 20,00 €.

Band 72: Florian Blauert: Investigating biofilm deformation using optical coherence tomography and fluid interaction simulation, 2017, 105 S., 20,00 €.

Band 73: Johannes Ruppert: Möglichkeiten der quantitativen Korrosionsvorhersage für Baustähle in Gewässern mittels einer elektrochemischen Messzelle, 2017, 202 S., 20,00 €.

Band 74-I (in Englisch), 74-II (in Arabisch): Oliver Jung: Handbook: Brackish Water Desalination In Water-Scarce Regions: The Jordan Valley, 2018, auf Anfrage (Copy On Demand).

Band 75: Marc Tuczinski: Applikation von keramischen Mikrofiltrationsmembranen in der zweistufigen Biogasproduktion, 2018, 134 S., 20,00 €.

Preise verstehen sich zzgl. der gesetzlichen Mehrwertsteuer und Versandkosten.

Bestellungen über:

Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Engler-Bunte-Ring 9

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-42581

Fax: +49-(0)721-608-46497

E-Mail: ebi-sekretariat-wasserchemie@kit.edu