

www.dwa.de

DWA 

Klare Konzepte. Saubere Umwelt.

6. IndustrieTage Wassertechnik

mit begleitender Fachausstellung

Tagungsband | 14. – 15. November 2017, Dortmund



Gegen Verblocken und Fouling, Chlordioxid in der Membrandesinfektion, Ein Überblick

Stephanie Holz, Mellendorf

Die Anwendung von Membranverfahren in der Wasseraufbereitung nimmt stetig zu. Das Fouling stellt dabei Anlagen und Membranen auf eine Härteprobe. Generell werden unter dem Begriff „Fouling“ Ablagerungen zusammengefasst, die auf der Membran oder in ihren Poren zu einer Verminderung ihrer Durchlässigkeit führen. Neben anorganischen und organischen Substanzen im Wasser, die so eine Verblockung hervorrufen können, gibt es den mikrobiellen Bewuchs, der das Biofouling verursacht. Diese Ablagerungen haben neben dem Verblocken der Membran auch einen negativen Einfluss auf die Wasserqualität, schließlich bieten Sie einen perfekten Nährboden für pathogene Keime. Durch im Wasser enthaltene Mikroorganismen kann es so zum Verkeimen des erzeugten Wassers, zur Abnahme der Leistung der Anlagen und zur irreversiblen Schädigung der Membranen kommen.

Damit ergeben sich drei zu betrachtende Bereiche:

1. Verkeimen des Wassers
2. Leistung der Anlage
3. Schädigung/Lebensdauer der Membran

Umkehrosmose wird vermehrt eingesetzt um aus Brack- und Meerwasser Trinkwasser zu gewinnen. Biofouling stellt bei der Betreuung dieser Anlagen ein zentrales Problem dar, da viele Mikroorganismen im aufbereiteten Wasser vorhanden sind. Folglich muss das so gewonnene Wasser vor dem Genuss sicher entkeimt sein.

Mikroorganismen sind hier allerdings kein neues Phänomen und so werden vorbeugend, bekämpfend und als Nachsorge gegen das Biofouling Maßnahmen ergriffen. Diese basieren hauptsächlich auf dem Einsatz von Chemikalien. Wie auch bei dem Betrieb von Wasserverteilungssystemen ist die Desinfektion ein wirksames Mittel gegen Biofilm und freie Mikroorganismen im fließenden Medium. Hier hat sich gezeigt, dass nicht alle Chemikalien, die z. B. auch aus der Trinkwasseraufbereitung bekannt sind, uneingeschränkt für Membransysteme eingesetzt werden können. Die Beständigkeit der Membranen gegenüber den eingesetzten Desinfektionsmitteln spielt dabei eine zentrale Rolle. Eine Maßnahme mit der Unbeständigkeit gegenüber dem Desinfektionsmittel zu verfahren, ist seine Entfernung aus dem Wasser vor der Membran. Damit entfallen allerdings gleichzeitig die Desinfektion der Membran, was eine weitere Maßnahme gegen Biofouling auf der Membran erforderlich macht, und die Desinfektion des Wassers hinter der Membran (Permeat), was ebenfalls einen weiteren Desinfektionsschritt, hier des aufbereiteten Wassers, bedeutet. Dies ist auch der Fall, wenn mit Desinfektionsmitteln gearbeitet wird, die für die Membranen nicht schädlich sind, die von diesen aber zurückge-

halten werden und somit im Konzentrat verbleiben. Das Trinkwasser muss folglich einer weiteren Behandlung unterzogen werden um sicher keimfrei zu sein.

Es ist möglich die Anlagenteile aufwendig separat in einzelnen Schritten zu desinfizieren. Ein Desinfektionsmittel, das dies überflüssig macht, ist allerdings wünschenswert. Mit Chlordioxid wurde ein Kandidat aus dem Bereich Trinkwasseraufbereitung gefunden. Es ist als gelöstes Gas, wie Chlor und Ozon, membrangängig. Es kann somit in einem Verfahrensschritt die Anlage, die Membran und das Permeat desinfizieren. Gegen Chlor und Ozon sind Membranen jedoch nicht beständig. Auch über die Auswirkungen von Chlordioxid auf Membranen gibt es noch viel zu erforschen. Das was bekannt ist wird im Folgenden beschrieben und beleuchtet wie das Desinfektionsmittel Chlordioxid eingesetzt werden kann, um wirksam gegen Biofouling vorzugehen.

1.1 Verkeimen des Wassers

Es ist bekannt, dass Wasser Keime enthält. Diese sind auch in Trinkwasser enthalten und in einer geringen Konzentration auch zulässig. Der menschliche Organismus hat viele Möglichkeiten selbst pathogenen Keimen erfolgreich zu trotzen, so dass es hier auf die Konzentration und den Aufnahmeweg ankommt, um zu bewerten welche Gefahr tatsächlich besteht.

Für Anlagen gilt weitestgehend etwas Ähnliches. Natürlich muss gewonnenes Wasser, das für den menschlichen Gebrauch vorgesehen ist, die gesetzlichen Vorgaben erfüllen. Die Trinkwasserverordnung gibt in Deutschland den Rahmen der Inhaltsstoffe vor. Als wertvollstes Lebensmittel steht es aber weltweit unter starker Beobachtung und ist durch nationale und internationale Gesetze reglementiert. Diese zielen darauf ab, dass das als Trinkwasser deklarierte Wasser gefahrlos dem menschlichen Genuss zugeführt werden kann. Die Anlage an sich ist durch Mikroorganismen aber auch einer Gefährdung ausgesetzt und ihre reibungslose Funktion kann durch Mikroorganismen gestört oder die ganze Anlage sogar geschädigt werden. Das Thema Biokorrosion soll hier nur als Schlagwort erwähnt werden.

Um eine Desinfektion, ein Abtöten der Mikroorganismen, des Wassers zu gewährleisten, sind daher in den Verordnungen auch u. a. die Chemikalien und ihre Dosierung reglementiert, die dafür eingesetzt werden dürfen. Eine Desinfektion wird erforderlich, wenn die Bedingungen den am Anfang enthaltenen wenigen Keimen im Tank, Verteilungssystem etc. eine Vermehrung ermöglichen. Die Auslegung einer Anlage hat dabei großen Einfluss auf die Bedingungen und somit können einige Maßnahmen, wie Vermeidung von Totleitungen usw., schon bei der Planung vor dem Bau einer Anlage ergriffen werden. In anderen Bereichen ist es schwierig oder gar unmöglich ohne Desinfektion die Keimzahlen abzubauen.

Dazu zählen auch die Wasserkreisläufe, deren Ziel die Aufbereitung von Wasser zu Trinkwasser ist. Durch den Einsatz von Membranen um selektiv Bestandteile zurückzuhalten, sind hier große Oberflächen gepaart mit geringen Strömen und einem nahezu kontinuierlichen Nährstoffangebot vereint, so dass beste Bedingungen für die Vermehrung von Keimen vorliegen. Die verschiedenen Arten von Anlagen und ihren Membranbauteile folgt im nächsten Abschnitt.

1.2 Leistung der Anlage

Um die Leistung einer Anlage bewerten zu können muss zunächst deren Betriebsweise betrachtet werden. Generell gilt, dass bei der Membranfiltration die Durchlässigkeit der Membran über die Qualität der Aufreinigung entscheidet.

Aus der Natur ist die Aufreinigung durch Membranen bekannt und auch in der Technik werden schon lange Membranen als selektive Barriere zur Stofftrennung eingesetzt. Dem Zulaufstrom (Feed) werden beim Passieren der Membran selektiv Bestandteile entzogen, er wird zum Konzentrat. Der Trennvorgang ist dabei rein physikalisch. Das Permeat nimmt das Wasser und, je nach Durchlässigkeit der Membran, kleine Moleküle unverändert auf.

Die Membranverfahren unterscheiden sich dabei in verschiedene Stufen gekennzeichnet durch die Durchlässigkeit der eingesetzten Membran. Die Filtrationsbereiche und Merkmale sind schematisch in der folgenden Abbildung dargestellt.

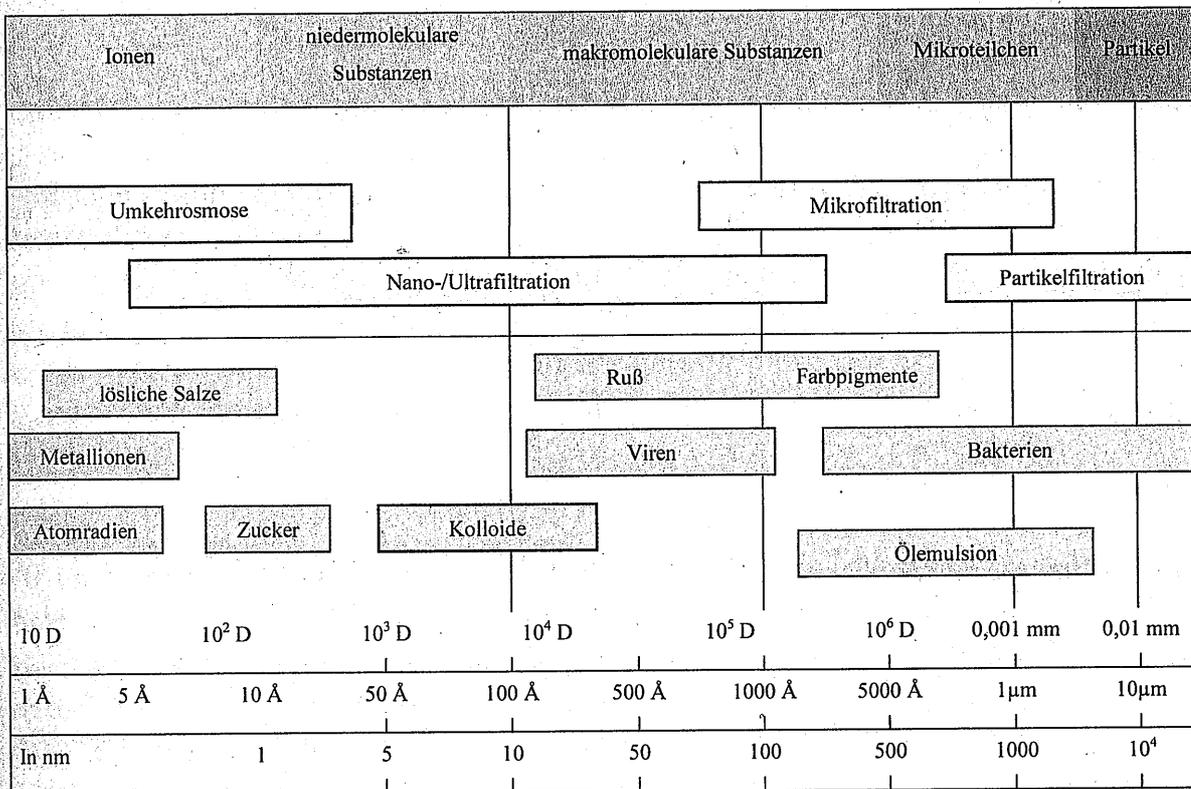


Abbildung 1: Darstellung der Einsatzgebiete der verschiedenen Filtrationsverfahren. [Rautenbach]

Der zentrale Unterschied zwischen der klassischen Filtration und der Umkehrosmose ist die ausgenutzte Triebkraft. Handelt es sich bei dem einen um einen konvektiven Stofftransport durch eine Porenmembran (Partikelfiltration, Mikro- und Ultrafiltration), so führt beim anderen, hervorgerufen durch eine Konzentrationsdifferenz, der Osmotische Druck zum Stofftransport durch die Membran.

Die Verfahrensweise der druckbetriebenen Membranverfahren werden in statisch (orthogonale Durchströmung der Membran, Dead End-Verfahren) und dynamisch (parallele

Strömung, Querstrom-Filtration oder Crossflow-Verfahren) unterschieden. Bei allen Verfahrenstypen bildet sich eine Deckschicht auf der Membran aus. Beim statischen System solange, bis der Widerstand zu groß, das „Dead End“ erreicht ist und der Prozess erst nach dem Entfernen der Deckschicht wieder begonnen werden kann. Bei den dynamischen Verfahren wächst die Deckschicht bis zum stationären Zustand an. An diesem Punkt wird durch das Überströmen ebenso viel Material abgetragen wie aufgebaut. Diese reversible Deckschicht-Bildung lässt sich durch die Prozessparameter beeinflussen und wird ausgenutzt, da die sich bildende Schicht als zusätzliche Trennschicht (sekundär Membran) bei der Filtration dient.

Im Weiteren wird genauer die Aufreinigung von Trinkwasser mittels Umkehrosmose betrachtet. Hier werden für die Bewertung des Trennprozesses verschiedene Parameter überwacht.

Der Rückhalt gibt dabei Auskunft über das Verhältnis zwischen der Leitfähigkeit im Zulauf und im Permeat. Die Ausbeute wiederum gibt das Verhältnis von Permeat und Konzentrat an. Anhand dieser Werte werden Anlagen ausgelegt und bewertet.

An dieser Stelle soll auf eine genauere Darstellung der Zusammenhänge der Betriebsparameter verzichtet werden und differenziert das Thema „Fouling“ betrachtet werden. SDI (Silt Density Index) ist der Verblockungsindex, welcher die Verblockungseigenschaften für die eingesetzte Membran angibt. Die sich ausbildende reversible Deckschicht ist für die Prozesse durchaus gewünscht oder kann kontrolliert werden. Es ist jedoch abhängig vom Medium und der organischen Last, in wie weit und wie schnell dies nun zu Biofouling führt. Wenn die Membran verblockt steigt der Druck an und es können Risse entstehen. Diese können allerdings auch durch aggressive Zusatzstoffe etc. hervorgerufen werden. Ein Membranschaden macht sich z. B. durch das Ansteigen der Leitfähigkeit im Permeat bemerkbar.

Fouling wird bei Membranfiltrationsanlagen durch die Wasserinhaltsstoffe hervorgerufen. Durch Langzeitversuche, aber auch durch die Bestimmung des DOC (dissolved organic carbon) und des SAK (spektraler Absorptionskoeffizient) kann man auf das Foulingverhalten schließen. Durch Spülen können die Membranen von sich aufbauenden Deckschichten befreit werden. Ist dies nicht erfolgreich, z. B. bei Verblockungen der Membranporen, kommt chemische Reinigung zum Einsatz. Sind diese Methoden effektiv, spricht man von reversiblen Fouling. Bei irreversiblen Fouling ist es nicht möglich die Durchlässigkeit der Membran zurückzugewinnen.

Es gibt Deckschichten und Porenverblockung, die durch Mikroorganismen hervorgerufen werden. Durch Zugabe von Desinfektionsmitteln bei der Spülung der Membran können diese Biofilme angegriffen bzw. abgebaut werden.

Gleiches gilt bei Umkehrosmose-Anlagen, daher soll am Beispiel von vollentsalztem Wasser (VE-Wasser), das aus Prozesswasser mittels einer RO-Membran (Umkehrosmose-Membran) erzeugt wird, die Kausalkette des Biofoulings kurz aufgeführt werden.

Das Prozesswasser enthält Keime, die sich auf der porösen Membran absetzen. Ebenso gelangen organische Substanzen an die Membranoberfläche und bieten so ein Nährstoffangebot für diese Keime. Dabei bildet sich nach und nach ein Biofilm aus. Dieser wächst immer weiter an, da die Mikroorganismen in ihm relativen Schutz vor Strömungseffekten und ein wachsendes Nahrungsangebot haben. Biofilme sind Habitate in denen eigene, von der Umgebung unabhängige, Lebensbedingungen aufgebaut werden. Das Verhalten, die Zusammensetzung und das Wachstum des Biofilms sind dabei natürlich mittelbar von dem Zustrom der Stoffe aus dem umgebenden Wasserstrom abhängig. Der Biofilm wächst und verstopft die Poren der Membran, so dass die Leistung der Anlage, ihre Durchlässigkeit, abnimmt. Biofilme haben das Bestreben sich an Membranen zu verankern und Bindungen zu der Membranoberfläche auszubilden. Je nach Oberflächenbeschaffenheit sind daher verschiedene Membrantypen unterschiedlich anfällig für Besiedelung. Beim Entfernen des Biofilms ist es daher wichtig, dass die Oberfläche der Membran nicht noch zusätzlich aufgeraut und damit leichter angreifbar für neuen Biofilm wird. Zudem ist es notwendig den Biofilm tatsächlich zu entfernen. Einige Chemikalien können Biofilme angreifen und öffnen oder reißen die oberste Schicht an. Dabei wird eine Vielzahl an Keimen freigesetzt, die so ausgespült werden kann und dem Biofilm entzogen wird. Der Biofilm selbst wird dadurch zwar geschädigt, verkleinert und in seinem Wachstum gestört, das Aufwachsen eines neuen Biofilms hat aber beste Voraussetzungen, da schon eine Grundlage, wenn nicht sogar ein noch kompletter, wenn auch angerissener, Biofilm, vorliegt. Das Wirken der verschiedenen Desinfektionsmittel auf Biofilme ist bekannt.

Die Desinfektion von Anlagen kann durch die kontinuierliche Zugabe von Chemikalien erfolgen. Alternativ dazu können zur sogenannten Standdesinfektion kurzzeitig größere Mengen an Desinfektionschemikalien in der Anlage zirkuliert werden. Das Reinigungswasser wird anschließend entsorgt. Wie und mit welchen Effekten Chlordioxid eingesetzt werden kann, wird im Weiteren behandelt.

1.3 Schädigung/Lebensdauer der Membranen

Chlordioxid würde als Desinfektionschemikalie viele verfahrenstechnische Schritte ersparen und hat gegenüber anderen gängigen Desinfektionschemikalien Vorteile. Die Beständigkeit von Membranen gegenüber Chlordioxid ist jedoch abhängig von der Art der Lösung und der Betriebsweise.

Membranen sind nicht beständig gegen Chlor, Brom und Iod. Diese Stoffe können durch den Einsatz chlordioxidhaltiger Lösungen ebenfalls in die Anlage gelangen, wenn bestimmte Verfahren und Betriebsbedingungen nicht eingehalten werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass Chlordioxidlösungen, die nach dem Salzsäure-Chlorit-Verfahren erzeugt wurden, einen Anteil Chlor und auch einen nicht unerheblichen Anteil Chlorid-Ionen vergesellschaftet mit dem Wirkstoff Chlordioxid enthalten. Aus der Anlagentechnik ist vor allem das starke Korrosionsverhalten dieser Lösungen schon länger bekannt. Bei sehr geringer Dosierung (ca. 0,2 mg/L) ist der Effekt bei Leitungssystemen kontrollierbar. Membran-Desinfektionen sind allerdings auf Grund der Empfindlichkeit der Membranen gegenüber dem Chlor nicht zu empfehlen. Es gab dennoch Untersuchungen zum Thema Membran-Desinfektion mit Chlordioxid. Diese beruhen auf den

Erkenntnissen mit pH-neutraler Chlordioxidlösung die durch das Persulfat-Chlorit-Verfahren hergestellt wurde. Die Ergebnisse zeigten sehr positive Resultate. So ist es mit dieser pH-neutralen Chlordioxid-Lösung sogar möglich mit für Membranen un-schädlichen Konzentrationen über eine Behandlungsdauer von 15 Stunden zwischen 1000 mg/L und 1500 mg/L zu arbeiten. Bei monatlicher Desinfektion über 4 Jahre zeigt das Verhalten Flux und Rückhalt bei pH-Wert 5 bei regelmäßiger Anwendung keine Schäden der Membran. Damit bietet Chlordioxid eine wirtschaftlich sinnvolle Alternative zu den üblichen, bei Standdesinfektionen verwendeten, Chemikalien.

Die Membranen dürfen jedoch nicht mit See- oder Solewasser (z. B. beim Rückspülen) und Chlordioxid behandelt werden. Sich bildende unterbromige Säure und Jod würden die Membran angreifen.

Die Membranen zeigten keine Veränderung im Filtrationsverhalten. Es konnten keine Risse oder anderen Schäden beobachtet werden. Damit kann davon ausgegangen werden, dass das Chlordioxid selber keinen negativen Einfluss auf die Membranen hat. Schädigungen scheinen immer auf andere Lösungsbestandteile zurückführbar zu sein.

1.4 Zusammenfassung

Ein Stoff, der in der Lage ist, die Anlage Feed-, Konzentrat- und Permeat-seitig bei eingebauter Membran im Betrieb zu desinfizieren, würde es ermöglichen viele Arbeitsschritte z. B. bei der Trinkwassergewinnung einzusparen. Chlordioxid scheint als Kandidat in Frage zu kommen, auch wenn die beste Lösung noch bestimmt werden muss.

Die Untersuchungen in diesem Bereich zeigen noch ein weites Feld der zu evaluierenden Möglichkeiten, es gibt aber wie gezeigt entsprechende Erfahrungsberichte und Literaturangaben, die den Einsatz und die Entwicklung vorantreiben. Chlordioxid scheint als Stoff in der Lage den Prozess der Membranfiltration erfolgreich im Bereich Biofouling zu optimieren.

Um die genauen Einflüsse und Reichweite des Einsatzes von pH-neutraler Chlordioxidlösung zu evaluieren, wurde ein Projekt ins Leben gerufen, dessen Untersuchungen allerdings erst im kommenden Jahr abgeschlossen sein werden.

2 Literatur

- Rautenbach, R., (1997): Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer-Verlag, Berlin
- Roeske, Wolfgang, (2016): Trinkwasserdesinfektion, DIV Deutscher Industrieverlag, München, ROESKE VERLAG, Günzburg, 3.Auflage
- Dzugaj, Claudia (2004): Untersuchungen zur Beständigkeit von Umkehrosiose-Membranen zur Trinkwasseraufbereitung beim Einsatz von Chlor-Dioxid als Desinfektionsmittel, Diplomarbeit im Fach Wasseraufbereitung, Fachhochschule Köln

Glas, Karl, Verhülsdonk, Marcus (Hrsg.) (2015) Wasser in der Getränkeindustrie, Fachverlag Hans Carl GmbH, Nürnberg

Küke, M., Frickmann, T.; Küke, F., (2014) Chlordioxidlösungen in der Getränkeindustrie; Brauwelt; 43

Küke, F. (2014), Desinfektion mit Chlordioxid – Minimierung der Korrosion, ernährung aktuell, 01/02, 2-3

Weitere Veröffentlichungen zum Thema pH-neutrales Chlordioxid finden Sie unter: <http://dk-dox.de/start/publikationen/fachartikel/>

Anschrift des Verfassers:

Holz, Stephanie
Dr. Küke GmbH, Mellendorf