Versuchs- und Lehranstalt
für Brauerei in Berlin e.V.

Forschungsthema:

Verbesserung der Recyclingeigenschaften von Brauereiabwasser

AiF-Vorhaben-Nr.:
16262 N

Name der Forschungsstelle(n):
Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V. / Forschungsinstitut für Wasser- und Abwassertechnologie (FIWAT)
Technische Universität Berlin (TUB) / Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik

Kontakt:
Dr.-Ing. Alfons Ahrens, ahrens@vlb-berlin.org
Prof. Dr.-Ing. S.-U. Geißen, uvt@tu-berlin.de

Bewilligungszeitraum:
1.12.2009 – 31.5.2012

Industrielle Gemeinschaftsforschung

Forschungsnetzwerk Mittelstand

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

SCHLUSSBERICHT

Impressum

Herausgeber:

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V.
Forschungskoordination - Gerhard Andreas Schreiber
Seestraße 13, 13353 Berlin, Deutschland

Vereinsregister-Nr.: 24043 NZ, Amtsgericht Berlin-Charlottenburg

www.vlb-berlin.org

Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

Alle Rechte vorbehalten, sofern nicht im Text nicht anders angegeben.
Kein Teil des Berichts darf ohne schriftliche Genehmigung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert werden.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen in Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

All rights reserved (including those of translation into other languages).
No part of this book may be reproduced in any form.

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1, Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V., Forschungsinstitut für Wasser- und Abwassertechnologie (FIWAT), Seestraße 13, 13353 Berlin

Nr. 2, Technische Universität Berlin (TUB), Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

zu dem über die

im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **N 16262**

Verbesserung der Recyclingeigenschaften von Brauereiabwasser

(Bewilligungszeitraum: 01.12.2009 - 31.05.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V., Seestraße 13, 13353 Berlin

Berlin, 30.09.2012
Ort, Datum

Dr. A. Ahrens Prof. Dr.-Ing. S.-U. Geißen
Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

* **Forschungsstelle 1:**
Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB)
Forschungsinstitut für Wasser- und Abwassertechnologie (FIWAT)

Seestraße 13
13353 Berlin
Tel.: 030/450-80294, Fax.: 030/450-80288
E-Mail: fiwat@vlb-berlin.org
Internet: http://www.vlb-berlin.org/

Projektleitung: Dr. A. Ahrens
Projektbearbeitung: Dipl.-Ing. S. Reimann

** **Forschungsstelle 2:**
Technische Universität Berlin (TUB)
Institut für Technischen Umweltschutz
Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik

Sekr. KF 2
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin
Tel. 030/314-25086, Fax : 030/314-25487
E-Mail: uvt@tu-berlin.de
Internet: http://www.uvt.tu-berlin.de/

Projektleitung: Prof. Dr.-Ing. S.-U. Geißen
Projektbearbeitung: Dipl.-Ing. G. Götz

Berlin, 28.09.2012

Danksagung

Die Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) - Forschungsinstitut für Wasser- und Abwassertechnologie (FIWAT) - und das Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik (UVT) des Instituts für Technischen Umweltschutz der Technischen Universität Berlin (TUB) möchten sich herzlich bei der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) und beim Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) für die Bewilligung und Finanzierung des Vorhabens bedanken.

Besonders herzlich bedanken möchten wir uns bei:

Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Schildbach, Hochschule Fulda (zu Projektbeginn EUWA H.H. Eumann GmbH)
Herrn Dr.-Ing. Robert Englisch, KÖNIG-BRAUEREI GmbH
Herrn Dirk Heidekorn, InBev Deutschland Hasseröder Brauerei
Herrn Thomas Baack, InBev Deutschland Hasseröder Brauerei
Herrn Dr.-Ing. Bernd Fitzke, Wehrle Umwelt GmbH
Herrn Rainer Gutknecht, Wasserverband Aabach-Talsperre (zu Projektbeginn Badische Staatsbrauerei Rothaus AG)
Herrn Thorsten Haegert, INAQUA Vertriebsgesellschaft mbH
Herrn Martin Weis, Berliner-Kindl-Schultheiss-Brauerei
Herrn Dr. Sven Lübbecke, STULZ-PLANAQUA GmbH
Herrn Christoph Maurer, Pall GmbH
Herrn Jürgen Ziehl, Pall GmbH
Herrn Thomas Weißer, EnviroChemie GmbH
Herrn Dr.-Ing. M. Engelhart, EnviroChemie GmbH
Herrn Dr. Wolfgang Genthe, LAR Prozess Analysers AG
Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel, Technische Universität Berlin
Herrn Gerhard Schröder, Privatbrauerei Moritz Fiege GmbH & Co. KG

Ohne ihre kompetente Beratung und tatkräftige Unterstützung im Projektbegleitenden Ausschuss sowie bei der Bereitstellung von Membranen, Messgeräten, Abwasser- und ausgewählten Prozesswasserteilstromproben wäre die Durchführung des Projekts nicht möglich gewesen. In Bezug auf die Bereitstellung von Abwasser- und ausgewählten Prozesswasserteil-

stromproben ist an dieser Stelle auch allen Brauereien, die sich in Form der vorhabensspezifischen Aufwendungen der Wirtschaft (vAW) an diesem Projekt beteiligt haben, Dank auszusprechen.

Das IGF-Vorhaben 16262 N, der Forschungsvereinigung Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin e.V., Seestraße 13, 13353 Berlin, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom BMWi gefördert.

Zusammenfassung

Nicht nur vor dem Hintergrund steigender Wasser- und Abwasserkosten, sondern auch aufgrund der eingeschränkten Rohwasserverfügbarkeit und -qualität hat das Bestreben nach einem sparsamen Umgang mit der Ressource „Wasser“ in Brauereien immer mehr an Bedeutung gewonnen. Neben einem ausgeklügelten Wassermanagement steht die Teilstrombehandlung, aber auch die Aufbereitung des Gesamtablaufs mit dem Ziel der Wasserrückführung im Mittelpunkt zahlreicher Forschungsprojekte und technischer Praxisanwendungen.

Vor diesem Hintergrund führte die Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin e.V. in Kooperation mit der Technischen Universität Berlin das zweieinhalbjährige AiF-Projekt N 16262 „Verbesserung der Recyclingeigenschaften von Brauereiabwasser“ durch. Das übergeordnete Projektziel bestand darin, Membranverfahren für das Abwasserrecycling in Brauereien durch Beeinflussung der Abwassermatrix hinsichtlich Wirtschaftlichkeit und Sicherheit zu optimieren.

Basierend auf umfangreichen qualitativen und quantitativen Analysen von Abwasserproben aus unterschiedlichen Brauereien wurden sechs Prozesswasserteilströme identifiziert, die einen negativen Effekt auf die Filtrationsleistung von Ultrafiltrationsmembranen haben könnten. Dies sind im Einzelnen die PVPP-Ablauge, die Abläufe der Flaschenreinigungsmaschine (FRM) und Bandschmierung sowie die Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller. Im Testzellen- und Technikumsmaßstab zeigte sich bei praxisnaher Zugabe der problematischen Teilströme zu vollbiologisch behandeltem Brauereiabwasser eine Verschlechterung der Filtrationsleistung, so dass Vorschläge zu deren Elimination, Substitution oder Vermeidung ausgearbeitet und in einer Bewertungsmatrix zusammengefasst wurden.

Zur Wiederverwendung der PVPP-Ablauge sowie der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller im Produktionsprozess empfiehlt sich aus technischer, ökonomischer und ökologischer Sicht deren separate Aufbereitung mit Nanofiltration. Das eingesetzte Bandschmiermittel sollte durch ein gut biologisch abbaubares substituiert werden. Die Rückgewinnung der verschmutzten FRM-Lauge mittels Sedimentation, Zentrifugation oder Membranverfahren ist bereits Stand der Technik.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Inhaltsverzeichnis

1. Problemstellung **1**

1.1. Hintergrund 1

1.2. Zielsetzung 5

2. Grundlagen **7**

2.1. Brauprozess 7

2.1.1. Würzeherstellung 7

2.1.2. Gärung und Reifung 15

2.1.3. Filtration 18

2.2. Abwasser aus Brauereien 22

2.2.1. Einleitbedingungen 22

2.2.2. Anfallstellen und Zusammensetzung 24

2.2.3. Abwasserrecycling 26

2.3. Membranverfahren 29

2.3.1. Definition und Klassifizierung 29

2.3.2. Trennmechanismus 31

2.3.3. Modulkonstruktionen 33

2.3.4. Membranfouling und -scaling 37

2.3.5. Membranreinigung 40

3. Material und Methoden **43**

3.1. Probenahmestrategie 43

3.1.1. Biologische Abwasserbehandlungsanlagen 45

3.1.2. Probenahmeplan 54

3.2. Analytik 57

3.2.1. Chromatographie 57

3.2.2. Organische Summenparameter 66

3.2.3. Physikalische Parameter 74

3.3. Versuchsanlagen 77

3.3.1. Labormembran-Testanlage LSta80 77

3.3.2. Technikumsanlage MF/UF 78

3.3.3. Technikumsanlage NF/RO 80

3.3.4. Biologischer Reaktor 81

3.4. Versuchsdurchführung 83
3.4.1. Einfluss problematischer Prozesswasserteilströmen auf die UF 83
3.4.2. Aufbereitung problematischer Prozesswasserteilströme 86
3.4.3. Einfluss der biologischen Behandlung auf die UF 94

4. Ergebnisse und Diskussion **99**
4.1. Abwasseranalysen 99
4.1.1. Gesamtabläufe biologischer Abwasserbehandlungsanlagen* 99
4.1.2. Prozesswasserteilströme* 102
4.1.3. Kontinuierliche TOC-Messungen in der Brauerei E** 103
4.2. Einfluss problematischer Teilströme 106
4.2.1. Testzellenversuche 106
4.2.2. Technikumsversuche 111
4.3. Teilstrombehandlung 113
4.3.1. Verfahrensauswahl und Methodik** 113
4.3.2. PVPP-Ablauge 115
4.3.3. Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller 132
4.4. Einfluss der biologischen Behandlung 141
4.4.1. Ultrafiltration 141
4.4.2. Umkehrosmose*, ** 145

5. Fazit **148**

6. Nutzen der erzielten Ergebnisse **153**
6.1. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse 153
6.2. Wirtschaftliche Ergebnisse 154
6.3. Innovativer Beitrag der erzielten Ergebnisse 154

7. Ergebnistransfer in die Wirtschaft **156**
7.1. Transfermaßnahmen während der Laufzeit 157
7.2. Transfermaßnahmen nach der Laufzeit 159

A. Abwasser- und Prozesswasserteilstromanalysen **183**
A.1. Brauerei A 183
A.2. Brauerei B 186
A.3. Brauerei C 191
A.4. Brauerei D 196
A.5. Brauerei E 203
A.6. Brauerei F 208
A.7. Brauerei G 214

B. Versuchsbegleitende Analytik **218**
B.1. Einfluss problematischer Prozesswasserteilströme auf die UF 218
B.1.1. Testzellenversuche 218
B.1.2. Technikumsversuche 222
B.2. Einfluss der biologischen Behandlung 224
B.2.1. Testzellenversuche 224
B.2.2. Technikumsversuche 225

C. Sonstige Tabelle **227**

D. Datenblätter **229**

1. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

1.1. Hintergrund

Nicht nur vor dem Hintergrund steigender Wasser- und Abwasserkosten, sondern auch aufgrund der eingeschränkten Rohwasserverfügbarkeit und -qualität hat das Bestreben nach einem sparsamen Umgang mit der Ressource „Wasser“ in Brauereien immer mehr an Bedeutung gewonnen. Neben einem ausgeklügelten Wassermanagement steht die Teilstrombehandlung, aber auch die Aufbereitung des Gesamtablaufs mit dem Ziel der Wasserrückführung im Mittelpunkt zahlreicher Forschungsprojekte und technischer Praxisanwendungen.

Dabei kann die Motivation für eine weitergehende Abwasseraufbereitung sehr unterschiedlich sein: Neben dem Bestreben die Produktionskosten zu senken oder zu halten, können auch sich verschärfende Einleitbedingungen (für Direkt- und Indirekteinleiter) ein Beweggrund sein. Bei limitierter Frischwasserversorgung kann durch ein Abwasserrecycling auch die Produktionskapazität der Brauerei erhöht werden.

Insbesondere in europäischen Ländern mit vergleichsweise hohen Wasserkosten hat ein Abwasserrecycling monetäre Vorteile wie folgende Beispielrechnung zeigt: Der spezifische Frischwasserverbrauch einer modernen Brauerei liegt in Abhängigkeit von den individuellen Produktionsgegebenheiten in der Größenordnung von 4 hL/hL Verkaufsbier (VB), wenn keine Recyclingtechniken angewendet werden (Abb. 1.1); davon werden ca. 2,5 hL/hL VB als Abwasser abgegeben [The Brewers of Europe, 2002]. Für eine mittelgroße Brauerei mit einer jährlichen Ausstoßmenge von 1 Mio. hL VB leiten sich hieraus ein Frischwasserbedarf von 400.000 m^3/a und eine Abwassermenge von 250.000 m^3/a ab. Selbst in modernen Brauereien ergeben sich so bei einem Frischwasserpreis von ca. 2,20 €/m^3 und einem Abwasserpreis von ca. 2,50 €/m^3 für den Berliner Raum [Berliner Wasserbetriebe, 2010] jährliche Wasserkosten in

Höhe von ca. 1,5 Mio. €[1]. Wird nun berücksichtigt, dass sich bis zu 30% des Frischwassers bei ausschließlicher Verwendung des recycelten Abwassers für Prozesse ohne Produktkontakt (z.B. externe Reinigungs- und Spülprozesse, Kühltürme, Kesselspeisung) substituieren lassen [Kunzmann, 2008], ist die enorme Wasserkosteneinsparung durch ein Abwasserrecycling in Brauereien erkennbar.

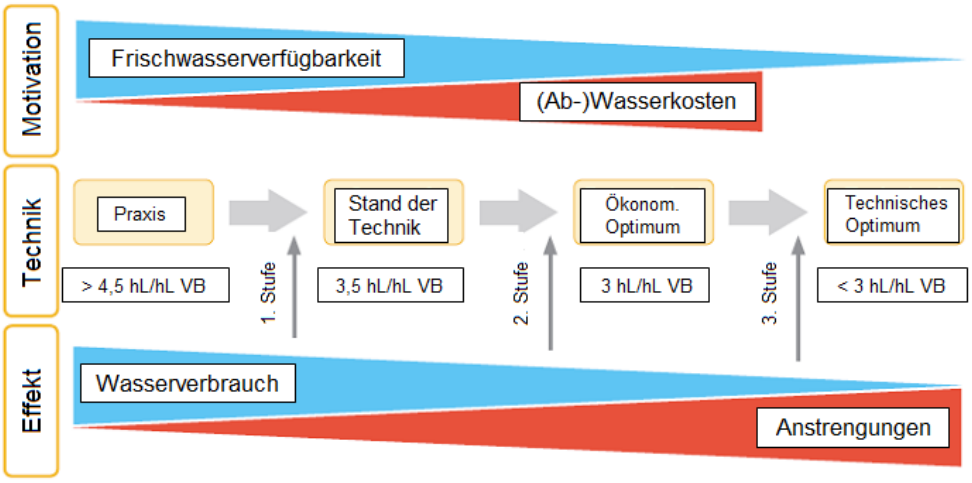


Abbildung 1.1.: Stufen modernen Wassermanagements in Brauereien

Demgegenüber stehen jedoch die Kosten für die Abwasserbehandlung, welche wesentlich durch Anlagenaufbau und -größe bestimmt werden. Die reinen Betriebskosten eines Membranbioreaktors mit nachgeschalteter Nanofiltration belaufen sich auf etwa 1,35 €/m^3 Abwasser [Wienands, 2005]. Für die oben beschriebene Beispielbrauerei ergeben sich hieraus jährliche Aufbereitungskosten von 337.500 €. Bei einer angenommenen Investitionssumme von 200.000 bis 300.000 € [Englisch, 2006] würde sich die Anlage unter Berücksichtigung der eingesparten Wasserkosten in zwei bzw. drei Jahren amortisieren, so dass ein Abwasserrecycling auch aus ökonomischer Sicht für die Brauereien vorteilhaft ist.

Bei einem Bierverbrauch von rund 98 Mio. hL im Jahr 2011 [Statistisches Bundesamt, 2011] beträgt der Wasserbedarf der Brauereien in Deutschland insgesamt ca. 39 Mio. m^3/a, woraus ca. 25 Mio. m^3/a Abwasser generiert werden [The Brewers of Europe, 2002], welche überwiegend indirekt eingeleitet werden. Diese Menge entspricht ca. 0,2% des gesamten kommuna-

[1] Frisch- und Abwasserpreise sind regional spezifisch; einige Brauereien nutzen Brunnenwasser statt Stadtwasser für die Frischwasserversorgung, so dass sich dann die Kosten entsprechend reduzieren

len Abwassers in Deutschland (ca. 10 Mrd. m^3/a [Statistisches Bundesamt, 2009]). In anderen Industrienationen ist der Wasserverbrauch vergleichbar; in Dritt- und Schwellenländern liegt der spezifische Verbrauch sogar deutlich höher und führt bereits heute in ariden Gebieten zu Produktionsengpässen aufgrund einer limitierten Frischwasserversorgung. Der hohe Wasserbedarf in Verbindung mit dem beträchtlichen Kostenfaktor treibt die Bestrebungen zum Einsparen von Frischwasser voran.

Dies hat dazu geführt, dass Untersuchungen im Pilot- und Demonstrationsmaßstab in Brauereien durchgeführt wurden und bereits einige großtechnische Anlagen für das Abwasserrecycling installiert wurden. Abb. 3.3 zeigt das Verfahrensfließbild der Abwasserrecyclinganlage einer westdeutschen Brauerei. Zentraler Bestandteil sind zweistufige Membrananlagen, die i.d.R. stabil laufen, aber dennoch häufig nicht in einem ökonomisch sinnvollen Bereich zu betreiben sind. Eine erschwerende Problematik sind die häufig schwankenden und variierenden Abwasserzusammensetzungen bedingt durch die Batch-Produktion einer Brauerei sowie stark schwankende Abwasserzusammensetzungen zwischen verschiedenen Brauereien, welche die Membrantechnik vor Herausforderungen stellen. Das Projekt zielt daher darauf ab, das Abwasser zu fraktionieren und/oder einzelne Abwasserteilströme vorzubehandeln, um so eine Verbesserung der Recyclingeigenschaften und somit der Wirtschaftlichkeit solcher Anlagen zu erzielen.

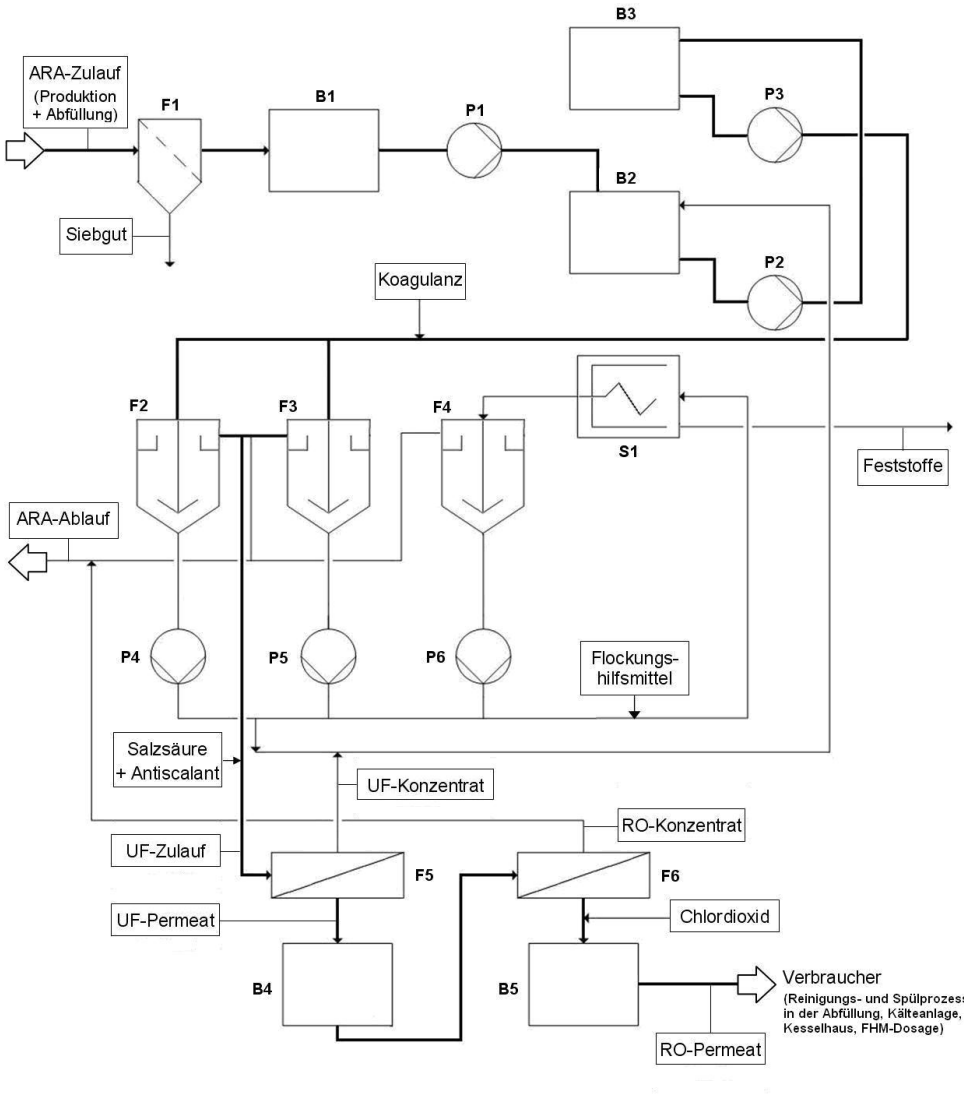


Abbildung 1.2.: Abwasserrecyclinganlage einer deutschen Brauerei nach [Englisch, 2006]

1.2. Zielsetzung

Das übergeordnete Ziel des Projektes bestand darin, Membrantrennverfahren für das Abwasserrecycling in Brauereien durch Beeinflussung der Abwassermatrix in Hinblick auf Wirtschaftlichkeit und Sicherheit zu optimieren. Damit werden die Umwelt und der Wasserhaushalt auf nationaler und globaler Ebene entlastet. Dieses für viele Projekte geltende Ziel wird durch die Kombination von substanziellen Kenntnissen der Verfahrenstechnik und der Brautechnologie anspruchsvoll, innovativ und anwendbar. Der Einsatz von Membrantrennverfahren soll durch die Identifikation und ggf. Elimination von Problemstoffen sowie durch die Auswahl geeigneter Prozesswasserteilströme optimiert werden, so dass sie für Brauereien wirtschaftlich, effizient und sicher für das Abwasserrecycling anwendbar werden.

Die folgenden Sekundärziele werden verfolgt:

- Verringerung der Konzentration inerter Verbindungen im Brauereiabwasser
  $\rightarrow$ Absenkung des inerten CSB im Ablauf der Brauereien
  $\rightarrow$ Verbesserung des Abwasserrecyclings und Einhaltung der Einleiterbedingungen
- Wertstoffrückgewinnung (z.B. Polyphenole, Tenside, etc.)
- Substitution von Problemstoffen
- Reduzierung des Frischwasserbedarfs durch das Erkennen von Einsparpotenzialen (Wassermanagement)

Anhand einer umfangreichen quantitativen und qualitativen Analyse von Gesamtabwässern und Prozesswasserteilströmen mehrerer Brauereien mit unterschiedlichen Produktionsspektren und/oder verschiedenen Abwasseraufbereitungskonzepten soll untersucht werden, wo und in welchen Konzentrationen hinsichtlich einer Membranfiltration problematische Stoffe und Teilströme (z.B. Salze, inerter CSB, Biopolymere bzw. PVPP-Ablauge) anfallen. Mit diesen Daten sollen neben der Möglichkeit der Substitution der Problemstoffe (Eintragspfade erkennen) eine Auswahl von geeigneten Verfahren für eine Vorkonditionierung (z.B. Membranverfahren, oxidative Prozesse, Extraktion) des Prozesswasserteilstromes getroffen werden, die im Testzellen- und Technikumsmaßstab mit Standard- und Praxiswässern untersucht werden

sollen. Abfallströme wie z.B. Konzentrate oder Salzlösungen sollen mit dem primären Ziel der Wertstoffrückgewinnung und dem sekundären Ziel der Destruktion/Verbesserung der Entsorgung betrachtet werden. In einer Matrix sollen die Problemstoffe im Abwasser von Brauereien in Abhängigkeit vom Brauprozess und der Behandlungsmethode zusammengestellt sowie Maßnahmen aufgezeigt werden, mit denen diese Stoffe eliminiert oder substituiert werden können. Da das Produktionsspektrum in Brauereien vielfältig ist, ist die Entwicklung einer Strategie, die neben technischen auch betriebswirtschaftliche Bewertungen enthält, ein weiteres wichtiges Ziel.

Der Schwerpunkt der Forschungsarbeit liegt also nicht darin verschiedene Techniken der Membranfiltration von Abwasserströmen in der Brauindustrie näher zu untersuchen, sondern vielmehr darin die Probleme (Verblockungen), die bei einer Aufbereitung mittels Membranen entstehen, den entsprechenden Wasserinhaltsstoffen zuzuordnen, um im weiteren Verlauf der Untersuchungen über geeignete Maßnahmen (Vermeidung, Substitution oder Vorbehandlung) zur Reduzierung dieser für die Membranfiltration problematischen Inhaltsstoffe im Kläranlagenablauf zu entscheiden. Damit sollen die Recyclingeigenschaften von Brauereiabwässern verbessert werden.

Diese Untersuchungen zur Anpassung des aufzubereitenden Abwassers an die Membranfiltration sind bisher noch nicht durchgeführt worden und bieten vollkommen neue Möglichkeiten der Optimierung. Die Charakterisierung von Brauereiabwasser mit den genannten Zielen ist neuartig und insbesondere vor dem Hintergrund von Bedeutung, dass umfangreiche Untersuchungen des Brauereiabwassers bereits eine Dekade zurückliegen [Heidemann u. a., 1993; Pluta u. a., 1998; Glas und S., 1998] und inzwischen Veränderungen der Abwasserzusammensetzung aufgrund veränderter Produktionsspektren und/oder Reinigungsstrategien zu erwarten sind.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Brauprozess

Die Herstellung von Bier in Deutschland basiert rohstoffseitig auf dem ausschließlichen Einsatz von Getreidemalzen, Hopfen, Wasser und Kulturhefen. Zusammenfassend wird das Getreidemalz zu Beginn der Bierherstellung geschrotet und unter Zugabe von Brauwasser in einem ersten Produktionsschritt zu der so genannten Maische verarbeitet. In einem sich daran anschließenden Filtrationsprozess werden die wasserunlöslichen Bestandteile der Maische, die so genannten Treber, vom im Wasser gelösten Extrakt des Getreidemalzes, der Würze, getrennt. Die Würze wird abschließend über die wesentlichen Verfahrensschritte Kochung, Heißtrubabscheidung, Würzekühlung, Gärung, Reifung, Filtration und gegebenenfalls Entalkoholisierung zum fertigen Bier/Biermixgetränk weiterverarbeitet (Abb. 2.1).

2.1.1. Würzeherstellung

Übergeordnetes Ziel der Arbeiten im Sudhaus ist die Überführung der unlöslichen Malzbestandteile in wasserlösliche Abbauprodukte. Vor allem die durch malzeigene Enzyme katalysierte hydrolytische Spaltung der im Endosperm des Kornes befindlichen Stärke zu Glukose, Maltose, Maltotriose sowie untergeordnet zu Fruktose und Saccharose bildet die Grundlage für die spätere alkoholische Gärung auf der Basis ausgewählter Reinzuchthefen.

Zu Beginn der Verarbeitung von Malzen im Brauprozess erfolgt nach deren Annahme und zwischenzeitlichen Speicherung in Silos das Entstauben und Entsteinen. Ziel dieser Arbeitsschritte ist das Entfernen von Fremdkörpern. Das sich daran anschließende Schroten ist der erste Arbeitsschritt im eigentlichen Brauprozess. Das Schroten ist ein mechanischer Zerkleinerungs- und Mahlvorgang. Die resultierende Oberflächenvergrößerung verbessert den enzymatischen Abbau der Malzinhaltsstoffe.

Die Auswahl des Schrotungssystems erfolgt assoziiert an die zur Fest-/Flüssigseparation von Trebern und Würze verwendeten Anlagentechnik. Bei dem Einsatz eines Läuterbottichs und der damit einhergehenden Notwendigkeit der strukturellen Integrität der Spelzen als natürliche Filterschicht kommen Walzenmühlen zum Einsatz. Erfolgt die Fest-/Flüssigseparation auf Basis von Dünnschichtmaischefiltern finden vorzugsweise Hammermühlen Anwendung. In Abhängigkeit der Mühlenart variiert dem zur Folge das Malzschrot in seiner Zusammensetzung (Abb. 2.2).

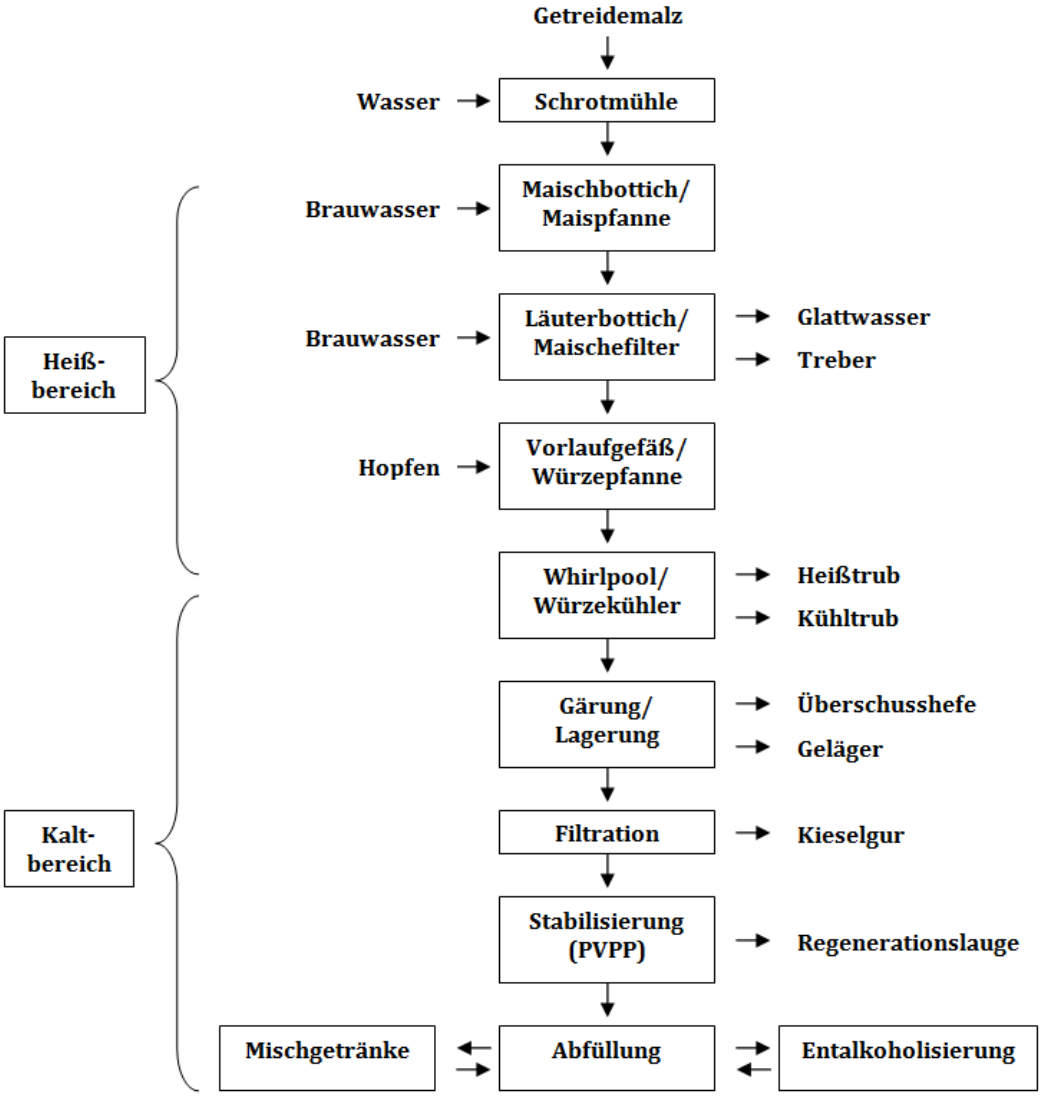


Abbildung 2.1.: Verfahrensschema der Bierherstellung

Das sogenannte Maischen ist innerhalb der Würzebereitung der wichtigste Prozessschritt. Verfahrensweise und Prozessbedingungen, die an das jeweils zum Einsatz kommende Malzschrot, das mit Brauwasser vermengt wird, variabel anzupassen sind, bestimmen Quantität und im Hinblick auf die Zusammensetzung auch die Qualität des resultierenden Extraktes. Unter Extrakt sind alle wasserlöslichen Bestandteile des Malzes zu verstehen. Diese Bestandteile resultieren überwiegend aus der durch malzeigene Enzyme katalysierten Hydrolyse der wasserunlöslichen Bestandteile des Malzkorns, die zu den nachstehend aufgelisteten Abbauprozessen zusammengefasst werden kann:

- Amylolyse (Stärkeabbau)
- weiterführende Proteolyse (Proteinabbau)
- weiterführende Cytolyse (β-Glucanabbau)

Für die alkoholische Gärung auf Basis des Einsatzes obergäriger bzw. untergäriger Reinzuchthefen ist die Verfügbarkeit verstoffwechselbarer Zucker eine zwingende Voraussetzung. Dem zur Folge ist die Amylolyse von besonderer Bedeutung. Der Stärkeabbau kann allgemein in Gelatinisierung und die enzymkatalysierte Verflüssigung sowie Verzuckerung unterteilt werden. Während der Gelatinisierung bedingt die temperaturinduzierte Wasseraufnahme, dass Quellen und schlussendlich das Aufplatzen der einzelnen Stärkekörner. Entscheidend ist in diesem Zusammenhang die Konversion der kristallinen hin zur amorphen Struktur der Stärke als Grundlage der weiterführenden enzymatischen Teilreaktionen. Während der Verflüssigung und der anschließenden Verzuckerung werden die frei zugänglichen Polysaccharidstrukturen der Stärke (Amylose und Amylopektin) durch α- und β-Amylasen überwiegend zu Maltose und Maltotriose sowie zu Glukose, Fruktose, Saccharose und Grenzdextrinen hydrolytisch gespalten (Abb. 2.3).

Neben der Amylolyse erfolgt beim Maischen das Weiterführen der bei der Vermälzung von Getreide induzierten und überwiegend abgeschlossenen proteo- und cytolytischen Abbauvorgänge. Die im Malzkorn enthaltenen Proteine werden in Abhängigkeit der Temperatur im Wesentlichen zu löslichen, höher molekularen Makropeptiden bzw. einfacheren Peptiden und Aminosäuren abgebaut. Beeinflusst die höhermolekulare Peptidfraktion die Schaumstabilität, den

Körper sowie die Trübungsneigung des späteren Bieres, bilden einfache Peptide sowie Aminosäuren die Stickstoffquelle für anabole Stoffwechselwege der Reinzuchthefen während der alkoholischen Gärung. Parallel zur Freisetzung von Amylose und Amylopektin während der Gelatinisierung der Stärke erfolgt der β-Glucanabbau.

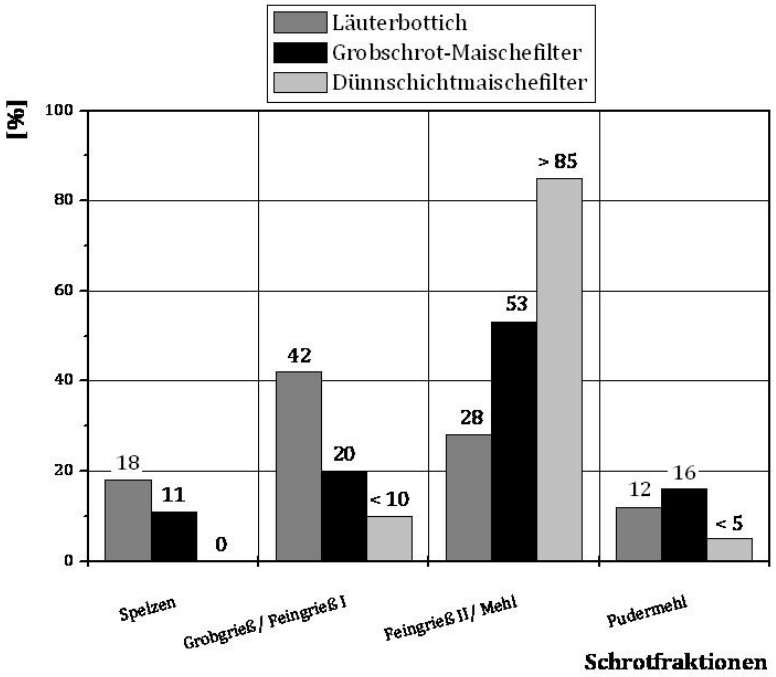


Abbildung 2.2.: Fraktionierung verschiedener Schrottypen [Menger, 2004]

Die Aktivität der amylo-, proteo- und cytolytischen Enzyme wird neben den Faktoren Zeit und pH-Wert maßgeblich durch die Temperatur beeinflusst. Jedes dieser Enzyme besitzt ein spezifisches Temperaturoptimum bzw. einen Temperaturbereich erhöhter Aktivität (Tab. 2.1).

Daher wird die aus dem Mischen von Malzschrot und Brauwasser hervorgehende Maische erwärmt und beim Erreichen der jeweiligen Temperaturoptima definierte Rasten eingehalten. Da die Amylolyse der Stärke zur Bereitstellung vergärbarer Zucker für die alkoholische Gärung im Vordergrund steht und die heutzutage zum Einsatz kommenden Malze cytolytisch meist gut gelöst sind, überwiegt verfahrenstechnisch das sogenannte Infusionsverfahren mit Einmaischtemperaturen von > 60°C sowie der Durchführung einer Maltose- und Verzucke-

rungsrast bevor bei ungefähr 78°C abgemaischt wird. Wesentliche Vorteile gegenüber dem Dekoktionsverfahren sind ein höherer Automatisierungsgrad sowie ein niedrigerer Energiebedarf. Beim Dekoktionsverfahren, das in Abhängigkeit der Anzahl der gezogenen Kochmaischen als 1-, 2- bzw. 3-Maischverfahren zu bezeichnen ist, wird ein Teil der Maische abgezogen, gekocht und anschließend zur Temperaturerhöhung für die nächste Rast zur Gesamtmaische zurückgepumpt.

Tabelle 2.1.: Temperaturoptima malzspezifischer Enzyme

Abbauprozess	**Enzym**	**Temperatur [°C]**
Amyloyse	α-Amylase	70 - 74
	β-Amylase	58 - 65
Proteolyse	Endopeptidase	45 - 50
	Carboxypeptidase	50
	Aminopeptidase	45
	Dipeptidase	45
Cytolyse	β-Glucanase	40 - 48
	β-Clucansolubilase	50 - 70

Das Läutern ist ein dem Maischen nachfolgender Filtrationsprozess in dem die wasserunlöslichen Bestandteile der Maische, die so genannten Treber, von dem im Wasser gelösten Extrakt des Malzes, der Würze, getrennt werden. Aus technologischer Sicht bestehen für die als Nasstreber (Wassergehalt von 70-80%) vorliegenden, wasserunlöslichen Malzbestandteile im Hinblick auf die eigentliche Bierherstellung keine weiteren Verwertungsmöglichkeiten, sodass Selbige seitens der Brauereien als Biomasse-Abfall zu entsorgen sind. Konventionelle Vorgehensweisen zur Entsorgung sind die in Deutschland nicht zulässige Deponierung, die Kompostierung und der überwiegende Einsatz als Futtermittelzusatz in der Milchviehwirtschaft.

Aufgrund kontinuierlich steigender Energiekosten, sich verändernder Entsorgungsbedingungen für biologische Brauereireststoffe und der zu beobachtenden Tendenz, dass die Produktion hochwertiger Lebens- und Futtermittel zunehmend mit dem Anbau von Biomasse für eine energetische Nutzung konkurriert, wird zunehmend die Tendenz ersichtlich, Treber auf Grund ihres Heizwertes von 19-21 MJ/kg TS energetisch zu verwerten [Pesta, 2008]. In diesem Zusammenhang ist neben der Treberverbrennung [Becher, 2007; Frisch, 2005; Herfellner u. a., 2006; Pecher, 2006] dessen Nutzung als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Biogas,

Bioethanol oder anderen werthaltigen, höheren Alkoholen [Xiros, 2009, 2008b,a; White, 2008] zu nennen.

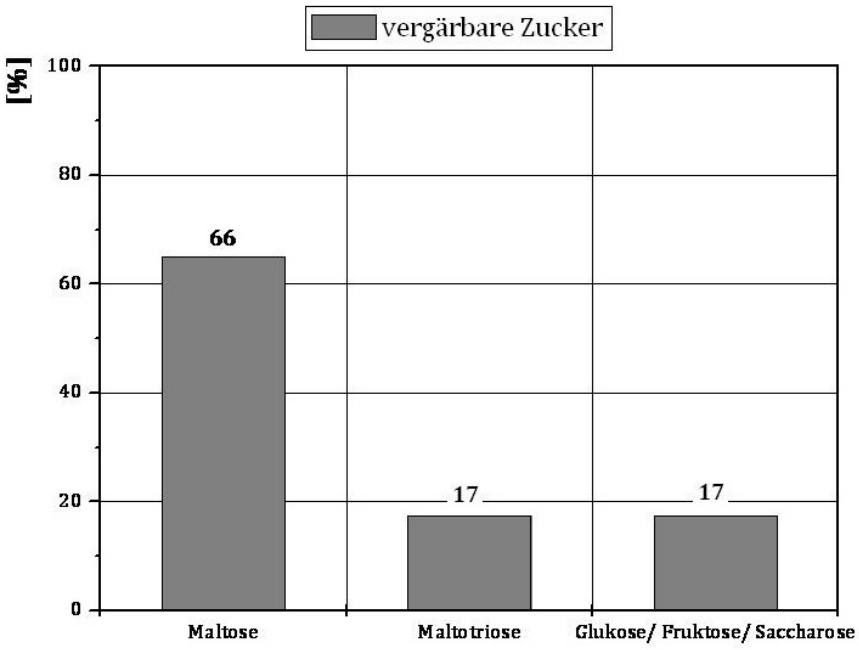


Abbildung 2.3.: Fraktionierung der während des Maischens in Lösung gehenden Zucker

Die während des Läuterns von den Trebern separierte Vorderwürze sowie die zur Auslaugung der Treber gegebenen Nachgüsse bilden die sogenannte Pfanne-Voll-Würze, die im Anschluss an das Läutern üblicherweise 50 bis 70 min intensiv gekocht, wodurch das überschüssige Wasser verdampft und die gewünschte Extraktkonzentration, in Abhängigkeit von der weiteren Prozessführung und der Sortentypizität des aus der Würze herzustellenden Bieres, eingestellt wird. Das Würzekochen bewirkt außerdem die Zerstörung der Enzyme, die Sterilisation der Würze, eine pH-Wert-Absenkung und die Ausdampfung unerwünschter, flüchtiger Aromastoffe wie z.B. Dimethylsulfid (DMS). Die hochmolekularen Eiweiße verbinden sich mit den Gerbstoffen des Hopfens und des Malzes zu in der Hitze unlöslichen Produkten und werden als Bruch ausgeschieden.

Eine wesentliche Funktion der Würzekochung ist die thermisch induzierte Isomerisation der alpha-Säuren des zumeist in Form von Pellets bzw. Extrakt zugegebenen Hopfens (Abb. 2.4). Neben den Hopfenharzen sind es vor allem die alpha-Säuren, die dem späteren Bier seien

typisch bitteren Geschmack verleihen. Vorsetzung dafür ist das in Lösung bringen der alpha-Säuren, deren Wasserlöslichkeit durch die Isomerisation signifikant verbessert wird. [Kunze, 2011]

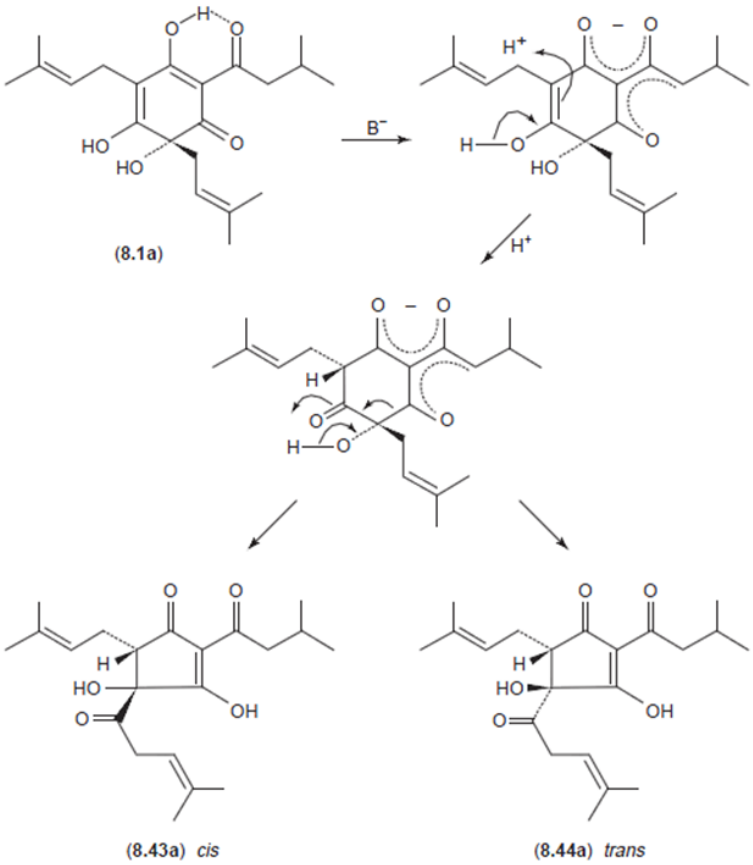


Abbildung 2.4.: Isomerisierung von Humulon [Briggs, 2004]

Nach dem Kochen werden die ungelösten Hopfentreber und denaturierten Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen (Grobtrub, auch Koch- oder Heißtrub) entfernt, da diese u.a. die Klärung der Würze behindern und die Bierfiltration erschweren. Das Ausschlagen der Würze erfolgt heutzutage zumeist im Whirlpool, einem zylindrischen Behälter, in dem die Partikel über Zentrifugation abgetrennt werden.

Die Würze wird dem Whirlpool tangential zugeleitet, wodurch eine Rotationsbewegung hervorgerufen wird. Die Zentrifugalkraft bewirkt, dass die Würze an die Behälterwand gedrückt wird und sich ein Rotationsparaboloid ausbildet. Die Trubteilchen, welche Durchmesser von

30 bis 80 μm aufweisen, setzen sich mittig auf dem Behälterboden ab und die geklärte Würze kann seitlich abgezogen werden. Bei früheren Verfahren wurden Kühlschiffe oder Setzbottiche eingesetzt, in denen die Abtrennung des Trubs von der Würze durch die unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten der Teilchen (Sedimentation) erfolgte. Diese Techniken werden jedoch als veraltet angesehen und nicht mehr eingesetzt. Einen Blick in das Sudhaus der Schweizer Feldschlößchen Getränke AG zeigt Abb. 2.5. [Kunze, 2011; Heyse, 1995]

Im Würzekühler wird die Würze auf die für die Hefegärung notwendige Temperatur abgekühlt. Diese ist abhängig vom gewählten Verfahren: Die klassische Untergärung findet bei Temperaturen zwischen 4 und 7°C statt; forcierte Verfahren bei 10 bis 15°C, die Obergärung bei 12 bis 18°C [Narziß, 2005]. Das Kühlen der Würze mittels Plattenwärmeübertrager sollte möglichst schnell erfolgen, da sich sonst bierschädigende Mikroorganismen bilden können. Bei Temperaturen unter 60°C entstehen in der zuvor blanken Würze winzige Trubpartikel mit Durchmessern von ca. 0,5 μm (Grobtrub, auch Kälte- oder Kühltrub), die auf Grund ihrer geringen Größe sehr schlechte Absetzeigenschaften besitzen. Um zu verhindern, dass sich der Kühltrub später an die Hefezellen anlagert und durch Verringerung der Kontaktoberfläche den Gärprozess beeinträchtigt, wird dieser durch Filtrations-, Flotations-, Sedimentations- oder Zentrifugationsprozesse abgetrennt. [Kunze, 2011; Heyse, 1995]

Abbildung 2.5.: Blick in das Sudhaus der Schweizer Feldschlößchen Getränke AG [Feldschlößchen Getränke AG, o.J.]

2.1.2. Gärung und Reifung

Der Prozess der alkoholischen Gärung dient der Umwandlung der in der Würze enthaltenen Zucker zu Ethanol (C_2H_5OH) und Kohlenstoffdioxid (CO_2). Er untergliedert sich in zwei Vorgänge: die Hauptgärung und die Nachgärung. Neben Ethanol und Kohlenstoffdioxid bedingt der Metabolismus der zum Einsatz kommenden Kulturhefen die Entstehung so genannter Gärungsnebenprodukte (GNP). Dazu zählen neben verschiedenen Estern und organischen Säuren auch höhere Alkohole, Aldehyde, Schwefeldioxid, Diacetyl und Weitere. Bedingt durch ihre spezifischen Aromaprofile tragen Gärungsnebenprodukte maßgeblich zum Geruch und Geschmack der Biere bei. Die Entstehung der GNP sowie deren Sekretion in die gärende Würze/das Jungbier bzw. deren anschließende Reassimilierung und weiterführende Verstoffwechselung seitens der Hefe erfolgt zu unterschiedlichen Zeitpunkten und kann durch Variation der Prozessbedingungen technologisch beeinflusst werden. Eine allgemeine Übersicht zum Kohlenhydratstoffwechsel liefert die nachstehende Abb. 2.6 [Kunze, 2011]

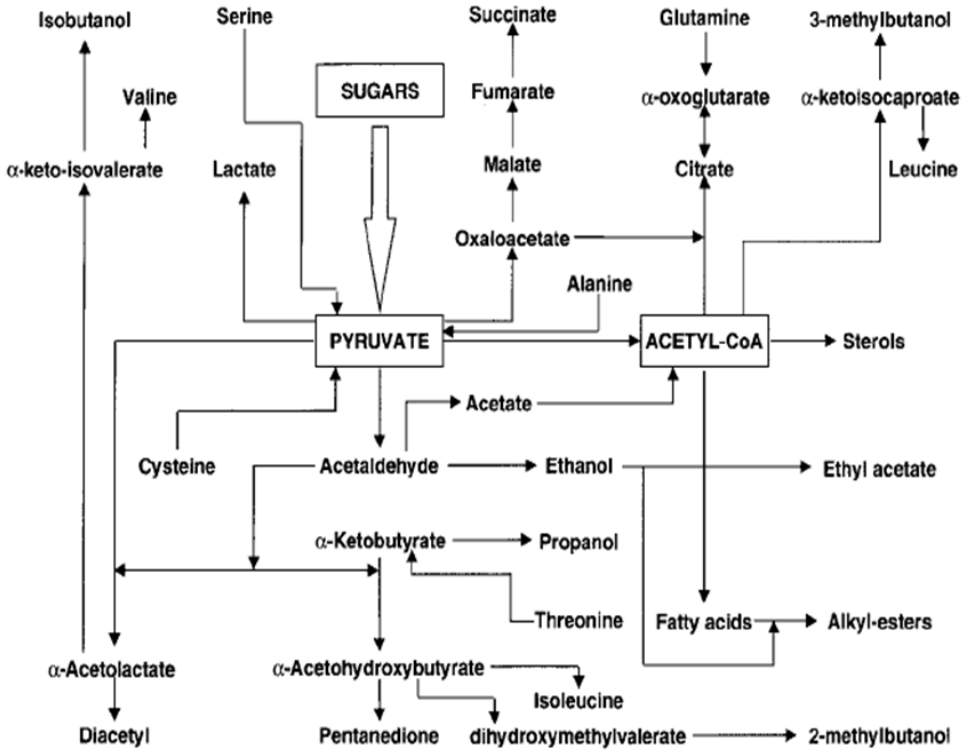


Abbildung 2.6.: Positionierung des Pyruvats und Acetyl-CoA bei der Bildung aromaaktiver Metabolite [Boulton und Quain, 2001]

Die Hauptgärung findet im Gärkeller statt und wird durch die Zugabe der Hefe initiiert, dem sogenannten Anstellen. Die zum Einsatz kommenden Kulturhefen können allgemein in untergärige (Saccharomyces carlsbergensis) und obergärige Hefen (Saccharomyces cerevisiae) unterteilt werden. Während des Gärprozesses vermehren sich die Hefezellen ausschließlich vegetativ durch Sprossung um das zwei- bis vierfache und es wird Energie in Form von Wärme freigesetzt, so dass die Gärtemperatur ansteigt und die enzymatisch katalysierten Stoffwechselvorgänge beschleunigt werden. Aus qualitativen Gründen dürfen jedoch bestimmte Höchsttemperaturen nicht überschritten werden.

Während des Anstellens ist für eine ausreichende Sauerstoffversorgung der Hefen zu sorgen. Die durch den Sauerstoff zunächst induzierte aerobe Gärung, d.h. alkoholische Gärung und Zellatmung verlaufen parallel, ermöglicht im Vergleich zur reinen alkoholischen Gärung über die Teilschritte Glykolyse, Tricarbonsäurezyklus und die in den Mitochondrien der Hefezelle lokaliserte Atmungskette einen signifikant höheren Energieumsatz pro Mol Glukose und dem zur Folge eine intensivere Biomassezunahme. Bedingt durch den sogenannten Crabtree-Effekt wird jedoch bei Zuckerkonzentrationen im Substrat von > 0,1 g/L auch bei ausreichender Sauerstoffversorgung der Atmungsstoffwechsel der Hefe im weiteren Verlauf zugunsten einer vollständig anaeroben Gärung gehemmt. Der Crabtree-Effekt ist eine durch die Zucker induzierte Katabolitrepression der Cytochromoxidase in der Atmungskette, bei der die Oxidation des in Form der Reduktionsäquivalente $FADH_2$ und NADH + H^+ gespeicherten Wasserstoffs zu Wasser inhibiert wird. Je nach Gärführung und Beschaffenheit der Würze dauert die Hauptgärung vier bis sechs Tage (Abb. 2.7). [Annemüller und Manger, 2009]

Der Fortschritt der Gärung lässt sich mit Hilfe des Vergärungsgrades beschreiben. Dieser gibt das Verhältnis des vergorenen Extrakts zum Extraktgehalt der Anstellwürze an. Ausgangspunkt ist hierbei der im Labor ermittelte Endvergärungsgrad, bei dem keine Extraktabnahme mehr festzustellen ist. Bei konventionellen Gär- und Reifungsverfahren liegt der Gärkellervergärungsgrad etwa 10 bis 12% über dem Endvergärungsgrad. In Verbindung mit einem entsprechend geringen Hefegehalt hat das Jungbier seine Schlauchreife erreicht. [Heyse, 1995]

Beim Schlauchen wird das Jungbier aus den Gärtanks in die Lagertanks geleitet. In Abhän-

gigkeit vom Hefe- und Extraktgehalt wird zwischen grün schlauchen und lauter schlauchen unterschieden. Wird grün geschlaucht, steht noch viel Hefe und Extrakt für die Nachgärung zur Verfügung; wird hingegen lauter geschlaucht, sind der Hefe- und Extraktgehalt gering. Nach Beendigung des Schlauchprozesses bleibt die sedimentierte Hefe am Boden des Gärbottichs zurück. Sie kann getrocknet als Viehfutter verkauft oder unter bestimmten Bedingungen, d.h. in Abhängigkeit der Anzahl der Führungen, der daraus hervor gehenden Anzahl an Generationen und damit verbunden der Vitalität sowie Viabilität, für das Anstellen des nächsten Sudes verwendet werden. [Heyse, 1995; Kunze, 2011]

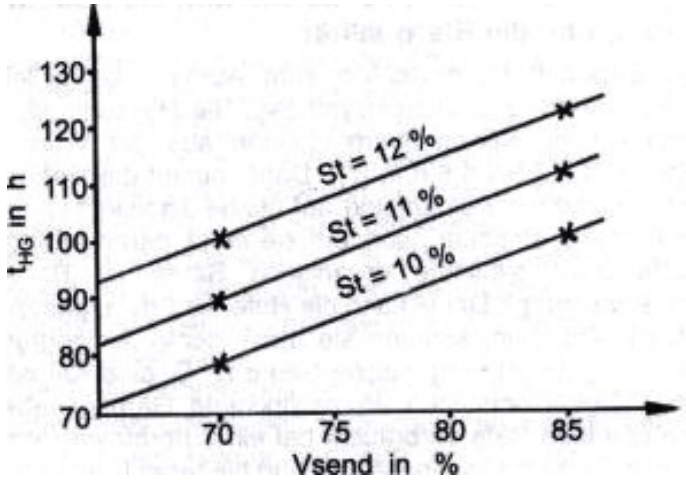


Abbildung 2.7.: Einfluss der Zuckermenge bei einer normalen Malzwürzezusammensetzung auf die Dauer der Hauptgärung t_{HG} [Annemüller und Manger, 2009]

Je nach Art des Bieres verbleibt das geschlauchte Jungbier einige Tage bis mehrere Wochen bei -2 bis +2°C zumeist in ZKTs (Zylindrokonische Tanks) des Lagerkellers. Während der Nachgärung und Reifung wird das noch vorhandene Extrakt weiter abgebaut. Begünstigt wird dieser Vorgang durch die Bewegung des Jungbieres und der Hefe. In Abhängigkeit von Druck und Temperatur reichert sich Kohlensäure im Bier an, die eine wichtige Komponente hinsichtlich Geschmack, Schaumbildung und biologische Stabilität darstellt. Weiterhin setzten sich während der Lagerung trübende Bestandteile wie Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen und Hefezellen im Konusbereich der ZKTs ab, was zu einer Klärung des Jungbieres führt. Darüber hinaus unterliegt das Bier auch sensorischen Veränderungen. Der anfängliche Jungbiercharakter geht mit zunehmender Lagerdauer verloren. Aroma- und Geschmacksausprägung des Bieres erfahren eine Harmonisierung. [Narziß, 2005]

2.1.3. Filtration

Nach dem Abziehen der Hefe wird das unfiltrierte Bier aus den ZKTs über einen zur Vorklärung vorgeschalteten Separator und einem assoziierten Puffertank der Hauptfiltration zugeführt. Allgemein werden dabei an das zu filtrierende Bier, die in Tab. 2.2 aufgeführten Anforderungen gestellt.

Tabelle 2.2.: Bierqualität vor der Filtration [Kunze, 2011]

Parameter	**Wert**
Temperatur [°C]	0 bis -1
CO_2-Gehalt [%]*	$\geq$ 0,5
pH-Wert [-]	4,2 - 4,6
Hefezellzahl [1/mL]	$2 \cdot 10^6$ bis $5 \cdot 10^6$
Diacetyl [mg/L]$\leq$	0,1
Sauerstoff [mg/L]	0

* ohne Nachkarbonisieren

Ziel der Filtration ist es verbliebene Hefezellen sowie weitere trübungsrelevante Stoffe zu entfernen. In Bezug auf die Filtermittel werden heutzutage überwiegend Siebe auf denen durch Anschwemmung von Filterhilfsmitteln wie Kieselgur, Perliten oder Zellulosefasern künstlich Filterschichten aufgebaut werden oder aber Membranen eingesetzt. Gängigstes Filterhilfsmittel im Bereich der Anschwemmfiltration ist Kieselgur, winzige Partikel fossiler Kieselalgen (Diatomeen). Die Anschwemmfilter sind prinzipiell in Form von Kerzen- bzw. Schichtenfiltern konzipiert. Membranfilter werden in Bezug auf ihre bauliche Form als Kerzen- bzw. Modulfilter angewendet.

2.1.3.1. Kolloidale Stabilisierung

Im Hinblick auf die Qualität des verkaufsfertigen Bier ist neben der Geschmacksstabilität die kolloidale Stabilität ein entscheidendes Kriterium. Entsprechend der Verbrauchererwartungen müssen filtrierte Biere über einen möglichst langen Zeitraum klar und glanzfein sein. In diesem Zusammenhang als negativ zu bewertende Trübungen des Bieres können allgemein biologischen bzw. nicht-biologischen Ursprungs sein. Nicht-biologische Trübungen können unter anderem durch alpha- bzw. beta-Glukane, Pentosane sowie Oxalate hervorgerufen werden. Des

Weiteren ist die kolloidale Trübung in Form der zunächst reversiblen Kältetrübung und der daraus hervorgehenden irreversiblen Dauertrübung zu nennen. Ursächlich für die Kältetrübung des Bieres zeichnet sich zunächst bedingt durch die Brownsche Molekularbewegung die vereinzelte Ausbildung von H-Brücken zwischen höher molekularen Eiweißabbauprodukten und hoch kondensierten Polyphenolen. Durch Einflussfaktoren wie Wärme, Oxidation sowie Bewegung des Bieres und Licht wird die H-Brückenbildung intensiviert und es entstehen zunehmend größere Konglomerate (Abb. 2.8). Den Angaben der Literatur [Pöschl, 2007] entsprechend gilt polyphenolseitig Flavan-3-ol in Kombination mit prolinreichen Proteinen als primärer Trübungsbildner.

Technologische Maßnahmen zur Verbesserung der kolloidalen Stabilität beinhalten in diesem Zusammenhang den Zusatz von Stabilisierungsmitteln, wobei heutzutage Kieselgele und/ oder Polyvinylpolypyrrolidon (PVPP) einzeln bzw. in Kombination Anwendung finden.

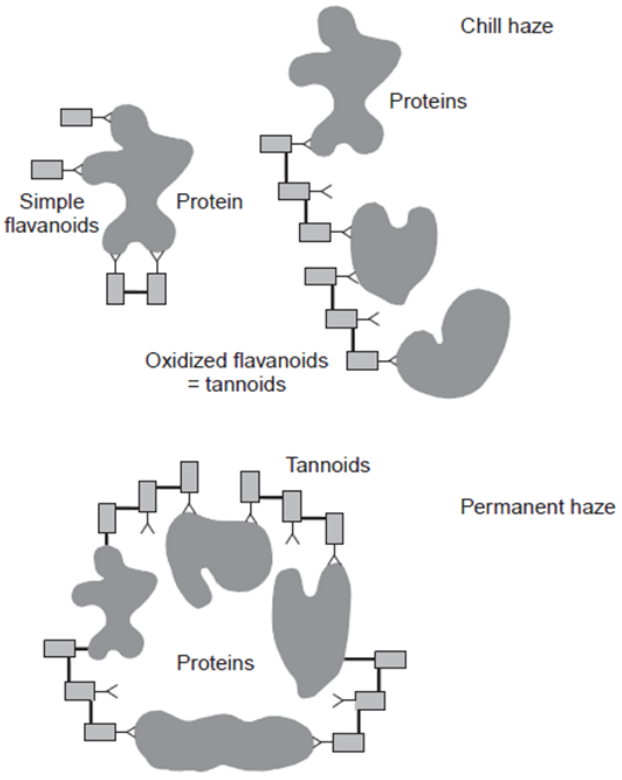


Abbildung 2.8.: Erklärungsmodell der reversiblen bzw. irreversiblen kolloidalen Trübung von Bier [Briggs, 2004]

Kieselgelpräparate werden in Hydro- (H_2O-Gehalt 45 - 65 %) bzw. Xerogele (H_2O-Gehalt < 5%) unterschieden. Durch die Zugabe von Kieselgelen während des Schlauchens bzw. vor der Filtration werden trübungsbildende Proteine entfernt; schaumaktive Substanzen werden jedoch nicht gebunden. Pro hL Bier werden 50 bis 150 g eingesetzt. [Kunze, 2011]

Alternativ kann zur Verbesserung der kolloidalen Stabilität Polyvinylpolypyrrolidon (PVPP) zur Entfernung von Polyphenolen eingesetzt werden. Nach [Magalhães u. a., 2009] erfolgt deren Adsorption am PVPP u.a. durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Protonendonatoren der Polyphenole und den Carbonylgruppen des PVPPs sowie einer Überlappung der p-Elektronenbindungen vom aromatischen Ring der Phenole und dem PVPP-Ring. PVPP kann dem Bier entweder als Pulver hinzugefügt oder direkt in Filterschichten eingearbeitet werden. Pro hL Bier dürfen maximal 50 g PVPP verwendet werden. Da PVPP sehr teuer ist, wird das Pulver einem Regenerationsprozess mit zumeist 1%iger, bis zu 85°C heißer Natronlauge unterzogen. Der hohe pH-Wert und die hohe Temperatur der Lauge bewirken, dass die Bindungen zwischen PVPP und Polyphenolen wieder aufgehoben werden. Die Rückgewinnungsverluste sind 1%. [Kunze, 2011]

Auch durch die Vermehrung von im Bier enthaltenen Mikroorganismen können wie zuvor erwähnt Trübungen entstehen. Biologische Stabilität kann zum Beispiel durch Pasteurisation erzielt werden. Hierbei werden die Mikroorganismen durch Erhitzen abgetötet. Bier kann schon nach 10 bis 20 min bei Temperaturen von 60 bis 62°C haltbar gemacht werden; bei höheren Temperaturen verkürzt sich die notwendige Erhitzungsdauer exponentiell. Verfahrenstechnisch gibt es mehrere Möglichkeiten: Wird das Bier einer längeren Hitzebehandlung unterzogen, können die Flaschen im Tunnelpasteur mit heißem Wasser berieselt werden oder in Pasteurisierkammern wird Heißluft oder Dampf eingeblasen. Bei der Kurzzeiterhitzung (KZE) wird das Bier vor der Abfüllung mittels Plattenwärmeübertrager auf 68 - 72°C erhitzt und in einer Heißhaltestrecke für ca. 50 Sekunden auf der gewünschten Pasteurisationstemperatur gehalten. Im Anschluss erfolgt die Abkühlung des Bieres auf Abfülltemperatur (2 - 5°C) in dem kaltes Bier aus der Filtration (ca. 0°C), das der KZE zugeleitet wird, im Gegenstrom zum auslaufenden, bereits pasteurisierten Bier geführt wird. In Abb. 2.9 sind die gängigen Verfahrenswege der Bierfiltration in einem Fließschema zusammenfassend abgebildet. [Kunze, 2011]

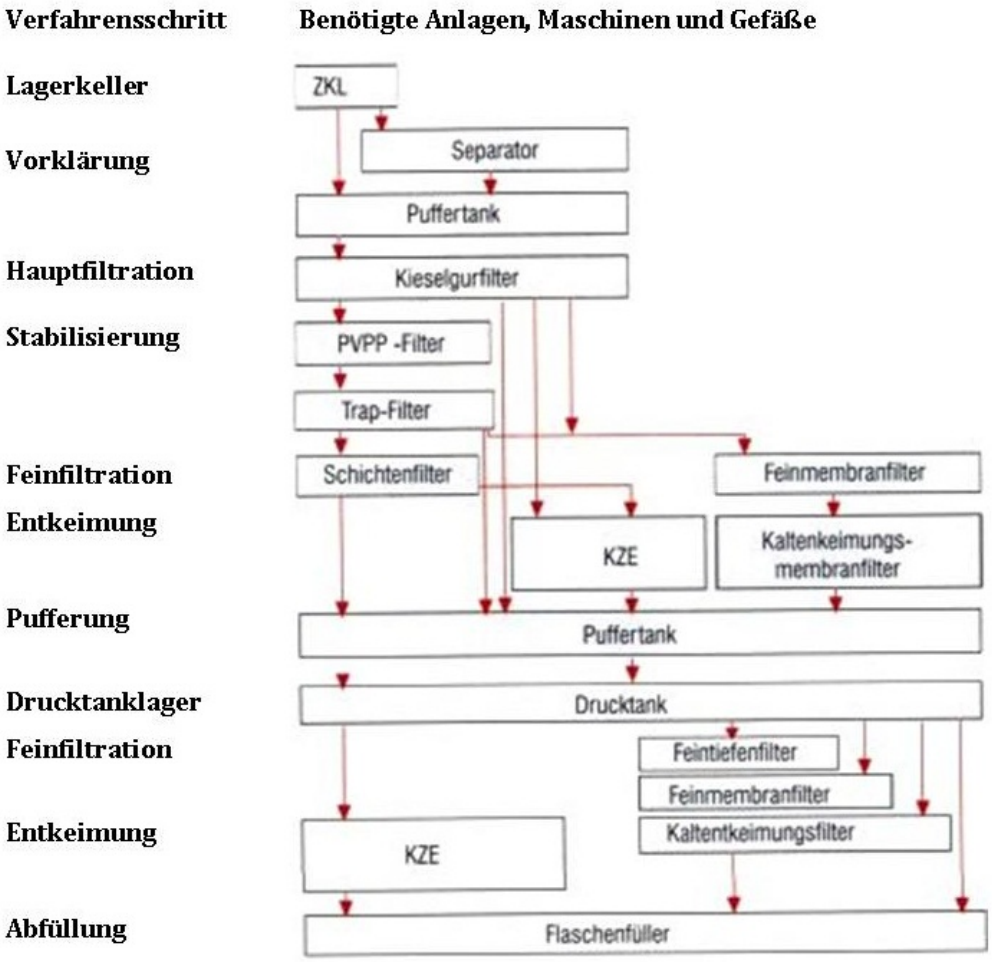


Abbildung 2.9.: Verfahrenswege bei der Bierfiltration [Kunze, 2011]

2.1.3.2. Abfüllung

In der Abfüllung wird das Bier in Flaschen, Dosen, Kegs, Partyfässer oder kleinere Gebinde abgefüllt. Mehrwegflaschen werden zunächst in der Flaschenreinigungsmaschine (FRM) gesäubert bevor sie erneut befüllt, verschlossen und etikettiert werden können. In Abb. 2.10 ist die vollautomatisierte Abfüllanlage der Badischen Staatsbrauerei Rothaus AG zu sehen. Das fertige Produkt ist nun für den Versand bereit. [Kunze, 2011]

Abbildung 2.10.: Abfüllanlage der Badischen Staatsbrauerei Rothaus AG [Badische Staatsbrauerei Rothaus AG, 2012]

2.2. Abwasser aus Brauereien

2.2.1. Einleitbedingungen

Der spezifische Frischwasserverbrauch von Brauereien variiert in Abhängigkeit von individuellen Produktionsgegebenheiten wie Ausstoßverteilung, verwendete Technik und Technologie oder Sortiment sowie zusätzlich durch betriebsgrößenbedingte Degressionseffekte. Dem zur Folge sind die in der Literatur aufgeführten Mittelwerte zum Frischwassereinsatz und damit assoziierten anfallenden Abwassermengen, ungeachtet der in den letzten Jahren zu beobachtenden Einsparungstendenzen, stets in Relation zu den teils nicht unerheblichen Spannweiten zu betrachten. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Ermittlung des Frischwasserverbrauchs sowie des Abwassers für jede Brauerei eine Einzelfallbetrachtung widerspiegelt. Demnach kann für Brauereien ohne Abwasserrecyclinganlage im Mittel ein spezifischer Frischwasserverbrauch von 4 bis 7 hL/ hL VB und eine Abwassermenge von 2,5 bis 5 hL/ hL VB angenommen werden. Eine umfassende Übersicht liefert in diesem Zusammenhang Abb. 2.11. [Schu, 2011]

Mehr als 90% der deutschen Brauereien sind Indirekteinleiter [Nieroda, 2007], d.h. das Abwasser wird zur kommunalen Kläranlage abgeleitet. Auf Grund von Einleitbegrenzungen, steigenden Abwasserkosten oder Überlastung kommunaler Kläranlagen bei Mitbehandlung ha-

ben jedoch einige Brauereien eine betriebseigene (Vor-)Behandlungsanlage installiert [DWA, 2010].

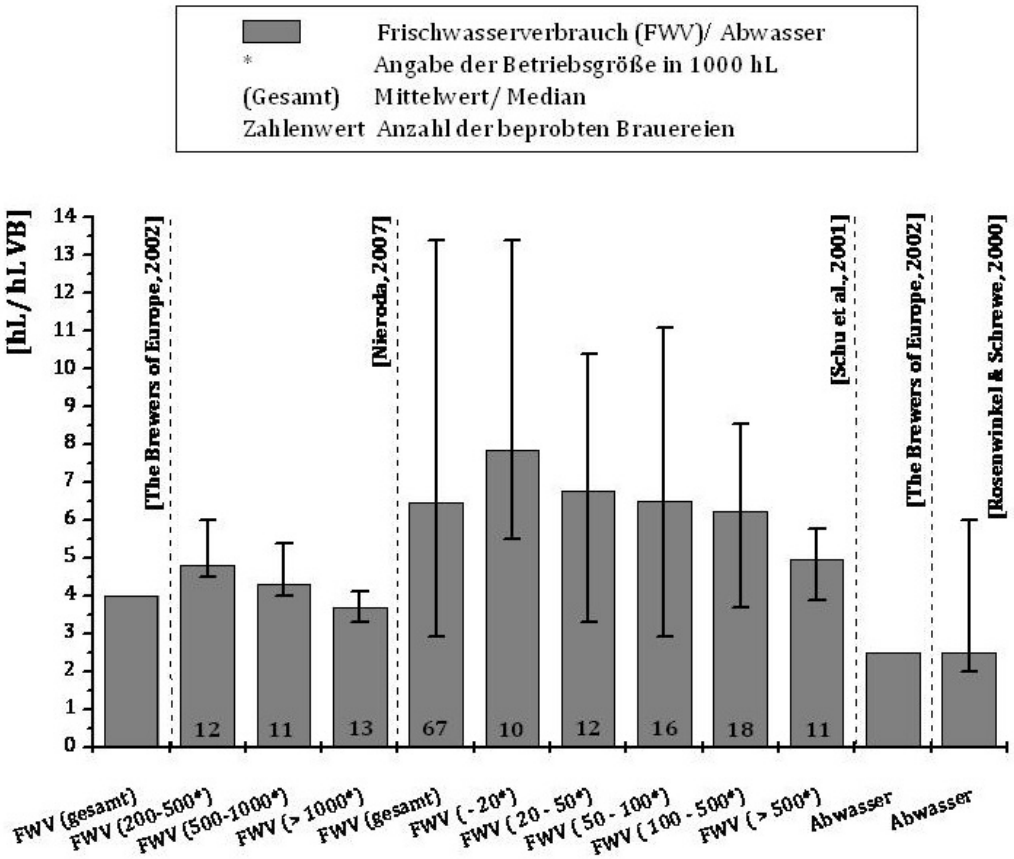


Abbildung 2.11.: Frischwasser- und Abwassermengen in der Brauerei

Indirekteinleitergenehmigungen sind entsprechend den geltenden Ortssatzungen i.d.R. nicht notwendig. Bei Anwendung des DWA-Merkblatts M 115-2 sind aber Vorgaben für Temperatur ($< 35^{\circ}$C) und pH-Wert (6,5 bis 10) einzuhalten. Ist eine Schlammabscheidung erforderlich, ist eine Begrenzung der absetzbaren Stoffe auf 1 bis 10 mL/L vorgesehen. Weiterhin werden Grenzwerte für den Nährsalzgehalt des Abwassers empfohlen. Für die Größenzuordnungen $\leq$ 5.000 EW und $>$ 5.000 EW soll die Summe aus Ammonium- und Ammoniakstickstoff den Wert von 100 bzw. 200 mg/L nicht überschreiten. Bei hohen organischen Belastungen können Starkverschmutzerzuschläge fällig werden. Die gesetzlichen Mindestanforderungen nach Anhang 11 der Abwasserverordnung (AbwV)[1] für Brauereiabwasser bei Direkteinleitung können

[1] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer - Abwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 8 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist

Tab. 2.3 entnommen werden.

Tabelle 2.3.: Mindestanforderungen für Brauereiabwasser bei Direkteinleitern nach Anhang 11 AbwV

Parameter	**Einheit**	**Wert**
CSB	[mg/L]	110
BSB_5	[mg/L]	25
NH_4-N	[mg/L]	10$^{*)}$
N_{ges}	[mg/L]	18$^{*)}$
P_{ges}	[mg/L]	2$^{**)}$

$^{*)}$ bei $T_e \geq 12°C$ und $N_{ges} \geq 100$ kg/d. Bei Elimination $TN_b \geq 70\%$ bis 25 mg N_{ges}/L möglich

$^{**)}$ bei $P_{ges} \geq 20$ kg/d

2.2.2. Anfallstellen und Zusammensetzung

Die Abwassermenge und -zusammensetzung variieren nicht nur innerhalb einer Brauerei sehr stark; sie schwanken auch im Vergleich zu anderen Brauereien. Eine Vielzahl von Einflussfaktoren sind hierbei ausschlaggebend [Ahrens, 2008]:

- das Produktionsspektrum - Biersorten, Anteile an Biermischgetränken und/oder alkoholfreien Getränken
- eine ggf. stark ausgeprägte Produktionsganglinie innerhalb der Produktionswoche - Sudtage, Filtration, Abfüllung, Reinigung
- die Art der Abfüllung - Einweg- und Mehrweganteil bei der Flaschenabfüllung
- der Chemikalieneinsatz bei der Reinigung und Desinfektion
- der allgemeine Stand der Abwasservermeidung in Abhängigkeit vom Frischwassereinsatz sowie
- der Grad der Auslastung der Produktionsanlagen

Bei fast jedem Verfahrensschritt in einer Brauerei wird Frischwasser gebraucht und somit Abwasser erzeugt. Der größte Teil des Abwassers entsteht bei Reinigungsprozessen, wobei der Bereich Flaschenkeller als Hauptverbraucher anzusehen ist [Walter, 2005]. Abb. 2.12 zeigt die

prozentuale Verteilung des Frischwassereinsatzes in den unterschiedlichen Produktionsbereichen einer Beispielbrauerei.

Bei Prozessen mit direktem Produktkontakt entstehen Abwässer mit sehr hohen CSB-Konzentrationen und Schwebstoffanteilen, da diese mit Produkt- und Nebenproduktresten wie etwa Treber, Kieselgur, Glattwasser, Heiß- und Kühltrub belastet sind. In den Bereichen Sudhaus, Gär- und Filterkeller fallen daher stark partikelhaltige Abwasserströme mit einer hohen organischen Belastung an. Eine Ausnahme bilden hier die CIP-Lösungen, welche beispielsweise zur Reinigung von Tanks, Filtern, Separatoren oder Leitungen verwendet werden. [Walter, 2005]

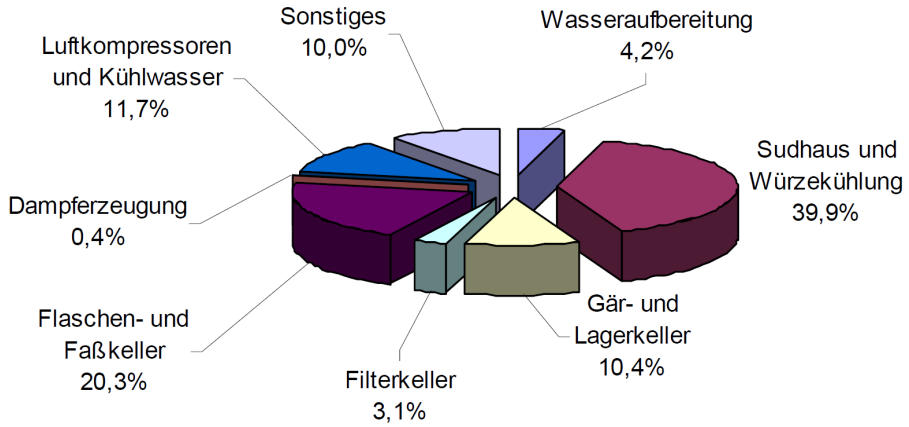


Abbildung 2.12.: Frischwassereinsatz in den unterschiedlichen Produktionsbereichen einer Beispielbrauerei [Walter, 2005]

Abgesehen vom Ablauf der FRM enthalten die Abwasserströme aus dem Filterkeller kaum bis gar keine Partikel und weisen nur geringe CSB-Konzentrationen auf. Es handelt sich im Wesentlichen um Bier-Wasser-Gemische mit geringen Produktanteilen. In der Wasseraufbereitung fallen zweierlei Abwasserströme an: partikelfreie Abwässer mit hohen Salzkonzentrationen aus den Ionenaustauschern und stark partikelhaltige, schwach belastete Abwasserströme aus der Enteisenung und Entmanganung. In Tab. 2.4 sind die Charakteristika des Gesamtablaufs aus Brauereien zusammengefasst. Tab. 2.5 verdeutlicht im Hinblick auf Menge und CSB-Fracht die entscheidenden, produktionsbereichspezifischen Teilströme eines Wochengangs eines Beispielbetriebes. [Walter, 2005]

Tabelle 2.4.: Charakteristika des Brauereiabwassers [DWA, 2010; Anger, 2005]

Parameter	**Einheit**	**Schwankungsbereich**
CSB	[g/L]	3 bis 4
BSB_5	[g/L]	1,7 bis 2,4
Verhältnis CSB/BSB_5	[-]	1,3 bis 1,9; im Mittel 1,7
Absetzbare Stoffe	[mL/L]	10 bis 60
pH-Wert	[-]	5 bis 12; im Gesamtabwasser meist alkalisch
Temperatur	[°C]	25 bis 35
N_{ges}	[mg/L]	30 bis 100
P_{ges}	[mg/L]	10 bis 30

2.2.3. Abwasserrecycling

In den vergangenen Jahren wurde in Brauereien vermehrt der Versuch unternommen, durch eine gezielte Aufbereitung von Prozesswasserteilströmen, aber auch von Abläufen aus vollbiologischen Reinigungsanlagen, betriebsinterne Wasserkreisläufe zu schaffen und das aufbereitete Abwasser an anderer Stelle innerhalb des Betriebs wieder einzusetzen.

Forschungsarbeiten, die sich mit der Aufbereitung von Prozesswasserteilströmen in Brauereien befassten, zielten vorrangig darauf ab, mit möglichst geringem technischen Aufwand den Frischwasserverbrauch in der Flaschenreinigung der Brauereien zu senken [Weinzierl u. a., 2003a; Kunzmann u. a., 2005], da hier nicht nur große Mengen an Frischwasser gebraucht werden, sondern auch gleichzeitig ein erhebliches Potential für ein Teilstromrecycling vorhanden ist. Weiterhin wurden Untersuchungen zur Aufbereitung von Regenerations- und Spülwässern aus schwachsauren Kationenaustauschern [Kunzmann, 2007] sowie zum Recycling der PVPP-Ablauge mittels Membrantechnik [Chmiel, 2005] durchgeführt.

Biologisch gereinigtes Brauereiabwasser mittels Membrantechnik aufzubereiten, um somit durch die Wiederverwendung des aufbereiteten Abwassers bei Prozessen ohne Produktkontakt Einsparungen auf der Frischwasserseite zu erzielen, war ebenfalls Gegenstand mehrerer Forschungsarbeiten [Walter, 2005; Englisch, 2006] und Bemühungen einzelner Brauereien [Browne, 2005; Masche, 2007]. Neben verschiedenen Pilot- und Demonstrationsanlagen haben bereits einige Brauereien großtechnische Membrananlagen für das Abwasserrecycling installiert (Abb. 3.3). Die Aufbereitung von biologisch gereinigten Brauereiabwässern mit Mem-

brantechnik kann also als Stand der Technik angesehen werden, wobei viele dieser Anlagen aus ökonomischer Sicht noch Optimierungspotential bieten. Dies ist nicht nur auf den derzeit geringen wissenschaftlichen Kenntnisstand hinsichtlich des Einflusses brauereispezifischer Wasserinhaltsstoffe auf die Filtrationsleistung von Membranen zurückzuführen. Auch die aufgrund der Batch-Produktion und dem unterschiedlichen Produktspektrum häufig schwankende und variierende Abwasserzusammensetzung in einer Brauerei sowie im Vergleich zu anderen Brauereien stellt die Membrantechnik vor Herausforderungen.

Tabelle 2.5.: Teilströme einer Beispielbrauerei während eines Wochengangs [Glas, 1999]

Abteilung	**Abwasserteilstrom**	**Beschreibung**	**Menge [m^3]**	**CSB [g O_2/L]**
Sudhaus	Treberpresssaft	Produktreste	1,2	40
	Läutersieb entleeren	Produktreste	0,45	17,7
	Separieren Wasser-Würze-Gemisch	Produktreste	13,5	7,2-155
	CIP:			
	Separator	R&D-Mittel	5,8	0,5-1,7
	Würzepfanne	R&D-Mittel	1,6	4,1-18
	Würzeweg	R&D-Mittel	3	0,9
	Würzekühler	R&D-Mittel	24	2,7
Gär-/ Lagerkeller	Separieren Bier-Hefe-Gemisch	Produktreste	1,5	180
	Separieren Bier-Wasser-Gemisch	Produktreste	0,6	37
	CIP:			
	Kellerleitung	Produktreste	9,2	22,5
	ZKT (Vorspülen)	Produktreste	9	5,2
	ZKT (Reinigung)	R&D-Mittel	16,8	2,0-3,6
Filterkeller	**Kieselgurpresse**:			
	Abspritzen	Produktreste	0,8	4,4
	Presssaft	Produktreste	2,2	34
	Schlamm	Produktreste	5	63
	CIP:			
	Filter	Produktreste/ R&D-Mittel	5,6	7,6-22,4
	Drucktank	Produktreste/ R&D-Mittel	1	4,4
	ZHF	R&D-Mittel	12	1-1,2
Abfüllung	**Füller:**			
	Leeren	Produktreste	0,12	8
	Spülen	Produktreste	18	0,8
	Kastenwascher	R&D-Mittel	15	0,3-0,45
	FRM	R&D-Mittel	16,4	0,1-6,4
	Vollgutduschen	Produktreste	6	21,4
	Bandschmierung	R&D-Mittel	6	4,5

2.3. Membranverfahren

2.3.1. Definition und Klassifizierung

Unter Membranen werden flächige, teildurchlässige Gebilde verstanden, die zwei Phasen voneinander trennen und die für einzelne Komponenten der Phasen unterschiedlich gut durchlässig sind. Der Begriff leitet sich von dem lateinischen Wort „membrana“ ab, welches übersetzt so viel bedeutet wie „Häutchen“. Die Natur dient hierbei als Vorbild, denn ohne Membranen könnte das Leben in der uns bekannten Form nicht existieren. Fast alle pflanzlichen, tierischen und menschlichen Zellen besitzen Zellwände, also Membranen, die vor äußeren Einflüssen schützen. Außerdem sind Zellwände durchlässig für Stoffe, die dem Stoffwechsel dienen. Andere Stoffe werden hingegen zurückgehalten. Als Beispiele für biologische Membranen seien die Haut, die Darmwand oder aber auch die Nierenzellen angeführt. [Melin und Rautenbach, 2007]

Neben der Klassifizierung nach der Herkunft in biologische und synthetische Membranen lässt sich auch eine Einteilung entsprechend der eingesetzten Werkstoffe vornehmen. Synthetische Membranen können aus flüssigen oder festen Werkstoffen hergestellt werden. Als feste Werkstoffe werden sowohl organische also auch anorganische Materialien eingesetzt, wobei insbesondere organischen Polymermembranen eine große Bedeutung zukommt. Des Weiteren lassen sich Membranen auch hinsichtlich ihrer Morphologie unterscheiden. Bei porösen Membranen lassen sich unter dem Mikroskop Poren erkennen, während dies bei dichten Lösungs-Diffusions-Membranen nicht der Fall ist. Die Struktur der Membranen kann entweder symmetrisch oder asymmetrisch sein und ist für den Trennmechanismus der Membran und somit für deren Anwendung entscheidend. Nicht zuletzt lassen sich Membranen auch nach dem Herstellungsverfahren klassifizieren. Integral-asymmetrische Phaseninversionsmembranen werden aus einem einzigen Polymer gefertigt, während zusammengesetzt-asymmetrische Kompositmembranen aus mehreren Polymeren gefertigt werden. Abb. 2.13 zeigt die Klassifizierung von Membranen nach Herkunft, Werkstoffen, Morphologie und Struktur. [Melin und Rautenbach, 2007]

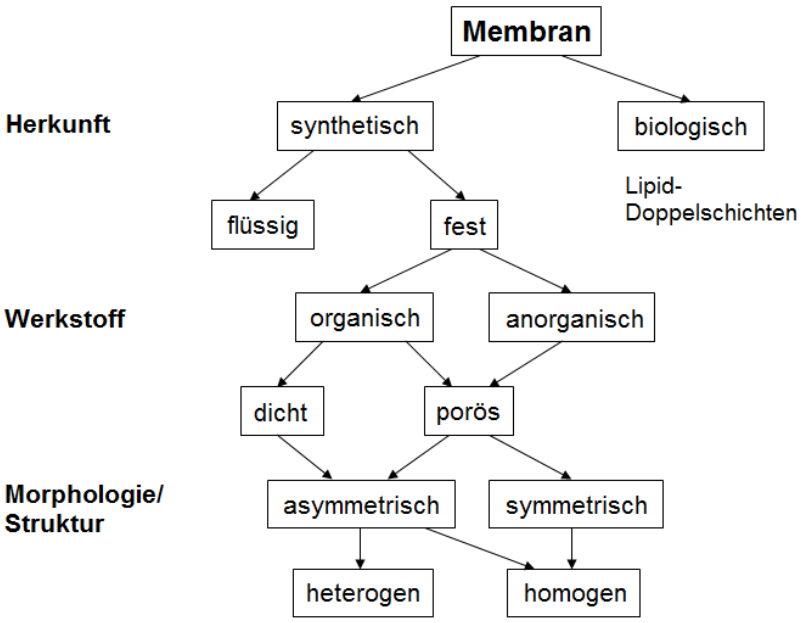


Abbildung 2.13.: Klassifizierung von Membranen nach [Melin und Rautenbach, 2007]

In Abhängigkeit von der Größe oder der Molmasse der durchgelassenen Komponenten ergeben sich für druckgetriebene Membranverfahren unterschiedliche Arbeitsbereiche und Einsatzgebiete. Mit Hilfe poröser Mikrofiltrations (MF)- und Ultrafiltrations (UF)- Membranen lassen sich suspendierte Partikel und Tropfen abtrennen. Hinreichend feinporige UF-Membranen können auch gelöste Makromoleküle wie beispielsweise Proteine aus Molke zurückhalten. Dichte Nanofiltrations (NF)- Membranen sind hingegen für die Abtrennung von Molekülen mit Molmassen über 300 g/mol geeignet. Auf Grund elektrostatischer Wechselwirkungen von Ionen mit dem Polymermaterial können sie einwertige von mehrwertigen Ionen trennen. Bei der Umkehrosmose (RO, engl. reverse osmosis) werden dichte Membranen eingesetzt, die auch gelöste und kolloidal gelöste Stoffe aus Wasser abtrennen. Aus diesem Grund findet die RO großtechnisch bei der Trinkwassergewinnung in ariden Zonen Anwendung. In Abb. 2.14 sind die Arbeitsbereiche druckgetriebener Membranverfahren dargestellt. [Melin und Rautenbach, 2007]

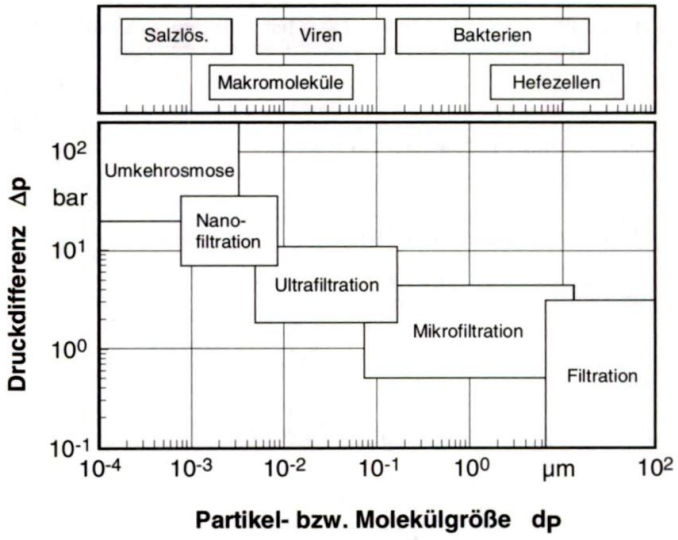


Abbildung 2.14.: Arbeitsbereiche druckgetriebener Membranen nach [Melin und Rautenbach, 2007]

2.3.2. Trennmechanismus

Der Trennmechanismus einer Membranen entspricht prinzipiell dem eines Filters. Auch hier erfolgt die Trennung rein physikalisch, so dass die zu trennenden Komponenten weder eine thermische, noch eine chemische oder eine biologische Veränderung erfahren. Grundsätzlich ist daher eine Wiedergewinnung oder Wiederverwendung der einzelnen Komponenten möglich. Das vereinfachte Prinzip der Membrantrennung wird in Abb. 2.15 gezeigt.

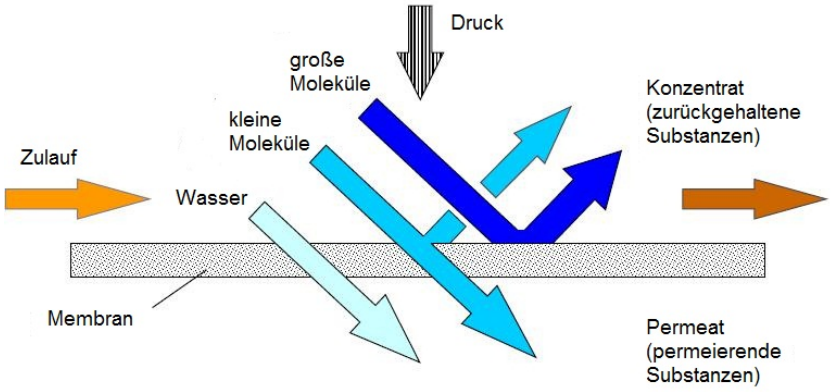


Abbildung 2.15.: Schematische Darstellung des Trennverhaltens von Membranverfahren

Die physikalische Triebkraft bei der Trennung ist die Differenz zwischen dem Druck der durchgelassenen Komponenten (Permeat) und dem der zurückgehaltenen Komponenten (Retentat oder Konzentrat). Diese Druckdifferenz wird auch als Transmembrandruck (TMP, engl. trans-

membrane pressure) bezeichnet, welcher sich folglich aus dem feedseitigen Ein- und Ausgangsdrucks abzüglich des permeatseitigen Drucks (Gl. 2.1) ergibt [Melin und Rautenbach, 2007].

$$\text{TMP} = \frac{p_{\text{Feed, ein}} + p_{\text{Feed, aus}}}{2} - p_{\text{Permeat}} \tag{2.1}$$

Auch der Permeatflux J_P ist eine wichtige Betriebsgröße. Dieser wird aus dem Permeatvolumenstrom bezogen auf die Membranfläche ermittelt (Gl. 2.2). Wird der Permeatflux J_P auf einen TMP von 1 bar normiert, lässt sich die Permeabilität L_P ermitteln.

$$J_P = \frac{\dot{V}_{\text{Filtration}}}{A_{\text{Membran}}} \tag{2.2}$$

Um den Stofftransport durch die Membran zu beschreiben, werden zwei grundlegende Modelle herangezogen: das Porenmodell und das Lösungs-Diffusions-Modell. Diese sind in Abb. 2.16 veranschaulicht. Das Lösungs-Diffusions-Modell beschreibt den Stofftransport in porenfreien Polymermembranen. Dieser erfolgt rein diffusiv, wobei nur die trennaktive Schicht und nicht die poröse Stützschicht berücksichtigt wird. Beim Porenmodell hingegen wird davon ausgegangen, dass der Stofftransport bevorzugt konvektiv abläuft. Für den Trennschnitt sind vor allem die Porengröße und die Porengrößenverteilung entscheidend. [Melin und Rautenbach, 2007; ATV, 1999]

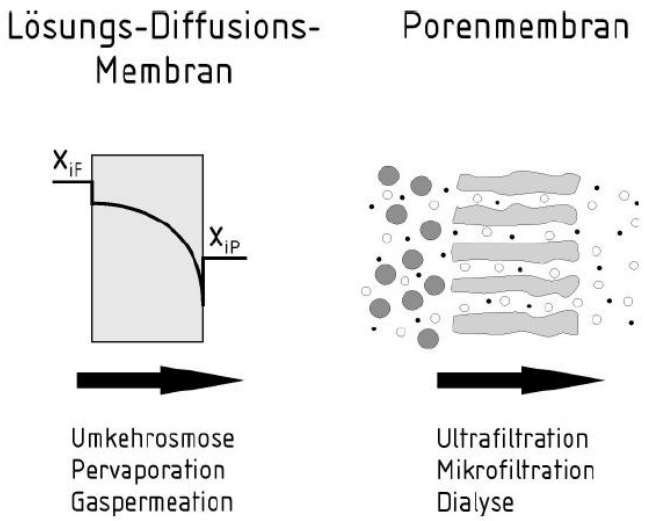


Abbildung 2.16.: Idealisierte Modelle einer Membran [Melin und Rautenbach, 2007]

2.3.3. Modulkonstruktionen

Das Kernstück jeder Membrananlage sind die Membranmodule, in welchen die einzelnen Membranen anwendungsspezifisch angeordnet sind. Bei den meisten Modulen handelt es sich um 3-End-Module. Dies bedeutet, dass die Module für einen Eingangsstrom (Feed) und zwei Ausgangsströme (Permeat und Konzentrat) konstruiert sind. Es ist jedoch auch möglich, die Module als 2-End-Module (Dead-End-Betrieb) zu betreiben. Hierbei wird der Konzentrat-Ausgang während des Filtrationsprozesses zeitweise verschlossen, wodurch sich unter Umständen betriebstechnische Vorteile ergeben. Wird mit einer definierten Überströmung gearbeitet, werden die entsprechenden Module als 4-End-Module bezeichnet. [Melin und Rautenbach, 2007]

Die Strömungsführung im Modul lässt sich grundsätzlich auf fünf verschiedene Arten gestalten: Gegenstrom, Gleichstrom, Kreuzstrom, freier Permeatfluss und vollständige Durchmischung. Während Gegenstrom, Gleichstrom und Kreuzstrom der klassischen Strömungsführung in Wärmetauschern entsprechen, wird beim freien Permeatfluss das Permeat senkrecht zur Membran abgezogen. Daher sind weder eine Vermischung noch ein Druckgradient zu beobachten. Herrscht überall im Permeat- und Feedraum der gleiche Zustand hinsichtlich Konzentration, Druck und Temperatur, so wird von einer vollständigen Durchmischung gesprochen. Die Abb. 2.17 zeigt die unterschiedlichen Strömungsführungen in Membranmodulen. [Melin und Rautenbach, 2007]

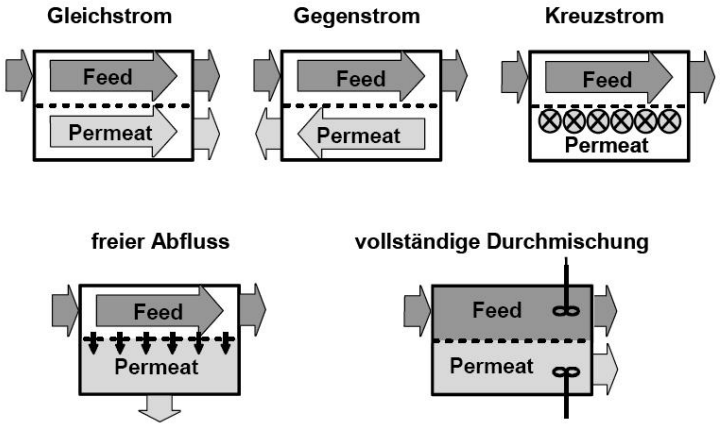


Abbildung 2.17.: Unterschiedliche Strömungsführungen in Membranmodulen [Melin und Rautenbach, 2007]

In Abhängigkeit von der Anwendung der Membranverfahren werden an die Entwicklung der Module unterschiedliche Anforderungen gestellt. Diese sind im Wesentlichen [Melin und Rautenbach, 2007]:

- gute, gleichmäßige Überströmung der Membran (keine Totwasserzonen)
- mechanische, chemische und thermische Stabilität
- große Packungsdichte
- kostengünstige Fertigung
- gute Reinigungsmöglichkeiten
- kostengünstige Möglichkeit des Membranwechsels
- geringe Druckverluste

Auf dem Markt sind derzeit verschiedenste Modultypen verfügbar, die je nach Einsatzzweck des Moduls die eine oder andere der genannten Anforderungen stärker berücksichtigen. Abgesehen von konstruktiven Einzelheiten lassen sich die Module in zwei Bauklassen mit je drei Bauarten einteilen. Die unterschiedlichen Bauformen sind in Tab. 2.6 aufgelistet.

Tabelle 2.6.: Modulbauformen nach [Melin und Rautenbach, 2007]

Flachmembran	**Schlauchmembran**
Plattenmodul	Rohrmodul
Kissenmodul	Kapillarmodul
Wickelmodul	Hohlfasermodul

Da im Rahmen des Projekts ausschließlich Rohr- und Spiralwickelmodule verwendet werden, sollen diese im Folgenden nähere Erläuterung finden.

2.3.3.1. Spiralwickelmodule

Spiralwickelmodule gehören zu den am weitesten verbreiteten Modulbauformen. Sie werden vorrangig für die RO und NF eingesetzt, finden heutzutage aber auch im Bereich der UF Anwendung. Spiralwickelmodule bestehen aus einer oder mehreren Membrantaschen, die aus

zwei Membranen und einem dazwischen liegenden Permeatspacer aus Kunststoff aufgebaut sind. Die Membrantasche wird mit der offenen Seite an ein perforiertes Permeatsammelrohr angeschlossen und spiralförmig aufgewickelt. Die Anströmung des Moduls erfolgt stirnseitig, so dass der Feedstrom axial durch das Modul fließt, während das Permeat spiralförmig dem Sammelrohr zuströmt und zentral abgeleitet wird. Feedseitige Spacer fungieren hierbei nicht nur als Abstandshalter zwischen den Membranen; durch die Verwirbelung des Feedstroms wirken sie insbesondere bei geringen Überströmgeschwindigkeiten der Konzentrationspolarisation entgegen und haben somit einen positiven Effekt auf den Stofftransport. Abb. 2.18 zeigt den schematischen Aufbau eines Spiralwickelmoduls. [Melin und Rautenbach, 2007]

Die wesentlichen Vorteile der Spiralwickelmodule bestehen in der hohen Packungsdichte (< 1000 m^2/m^3), dem geringen Energieverbrauch durch das sehr günstige Verhältnis von Strömungsquerschnitt zu Membranfläche, der einfachen und kostengünstigen Herstellung sowie der stabilen Bauform, die eine hohe Festigkeit gegenüber Druck und Druckstößen aufweist. Mit der hohen Packungsdichte sind jedoch auch hohe Druckverluste und eine schlechte Modulspülbarkeit verbunden. Die Module sind i.d.R. weder mechanisch zu reinigen noch rückspülbar, weshalb sie für die UF nur bei geringem Foulingpotential und/oder Feststoffgehalten eingesetzt werden können. [Melin und Rautenbach, 2007]

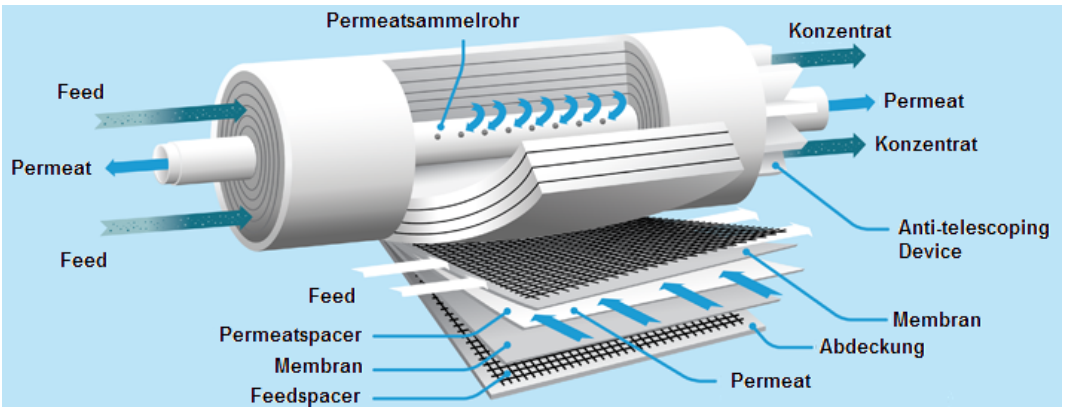


Abbildung 2.18.: Aufbau eines Spiralwickelmoduls [Koch Membrane Systems Inc., 2012]

2.3.3.2. Rohrmodule

Rohrmodule werden vorrangig im Bereich der MF und UF, gelegentlich auch für die RO als erste Stufe eingesetzt. Sie bestehen aus druckfesten Rohren mit Durchmessern zwischen 5 und 25 mm, auf deren Innenseite die schlauchförmige Membran liegt. Die Rohre werden von innen nach außen durchströmt, so dass das Permeat über den Außenraum abgeleitet wird. Abb. 2.19 zeigt den schematischen Aufbau eines Rohrmoduls. [Melin und Rautenbach, 2007]

Auf Grund der geringen Packungsdichte (< 200 m^2/m^3) werden zwecks Kostensenkung meist mehrere Rohrmembranen in einem Mantelrohr zusammengefasst und in Reihe geschaltet. Damit verbunden sind häufige Umlenkungen des Feeds, welche einen hohen Druckverlust und somit einen deutlich erhöhten Energiebedarf bedingen. Ein weiterer Nachteil der Rohrmodule ist in dem großen Feedvolumenstrom pro Membranfläche zu sehen. Die geringe Packungsdichte ermöglicht aber auch sehr gute Reinigungsmöglichkeiten. Auf Grund des großen Strömungsquerschnittes und der freien Strömung im Feedkanal, sind Rohrmodule weitgehend verstopfungsunempfindlich. Sie können daher auch für die Behandlung von Abwässern mit hohem Foulingpotential und/oder Feststoffgehalten eingesetzt werden. Die Druckverluste im Modul selbst sind gering. [Melin und Rautenbach, 2007]

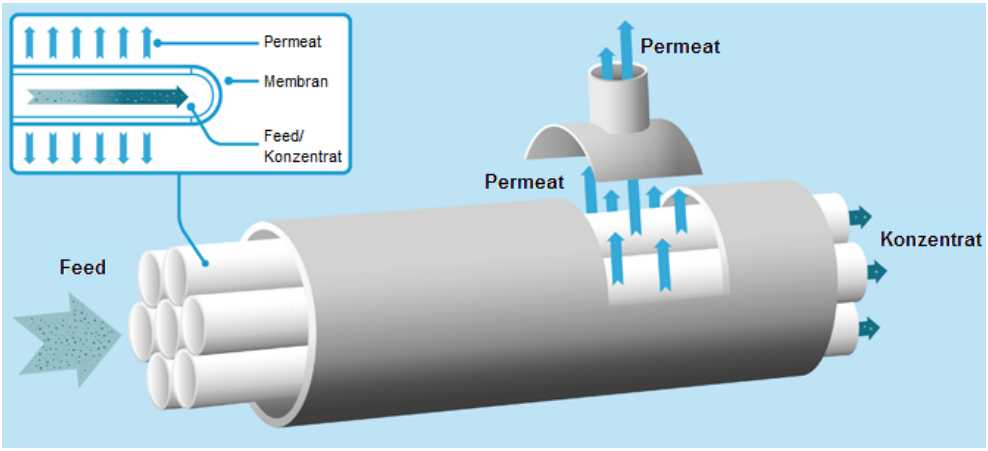


Abbildung 2.19.: Aufbau eines Rohrmoduls [Koch Membrane Systems Inc., 2012]

2.3.4. Membranfouling und -scaling

Das größte Problem beim Betrieb von Membrananlagen stellt das Membranfouling dar. In der Membrantechnik gibt es keine einheitliche Definition des Begriffs. In Anlehnung an die Definition der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) bezeichnet Membranfouling einen

> *„Process resulting in loss of performance of a membrane due to the deposition of suspended or dissolved substances on its external surfaces, at its pore openings, or within its pores.“ [IUPAC, 1996]*

Grundsätzlich werden also unter Membranfouling alle Prozesse verstanden, die eine Verringerung der Leistungsfähigkeit der Membran hervorrufen. Zu diesen Prozessen zählen Konzentrationspolarisation, Deckschichtbildung, Scaling und Biofouling [Wett, 2005]. Der Leistungsrückgang der Membran wird durch einen sinkenden Flux und/oder einen Anstieg des TMP ersichtlich. Kann der anfängliche Flux durch eine physikalische Reinigung (zum Beispiel Rückspülung mit Permeat, Wasser oder Luft) wiederhergestellt werden, so wird von reversiblem Fouling gesprochen. Bei irreversiblem Fouling ist jedoch trotz chemischer Membranreinigung eine hydraulische Leistungsminderung der Membran zu beobachten [Wett, 2005]. In Abb. 2.20 sind verschiedene Foulingraten während des Langzeitbetriebs eines Membranbioreaktors (MBR) schematisch dargestellt.

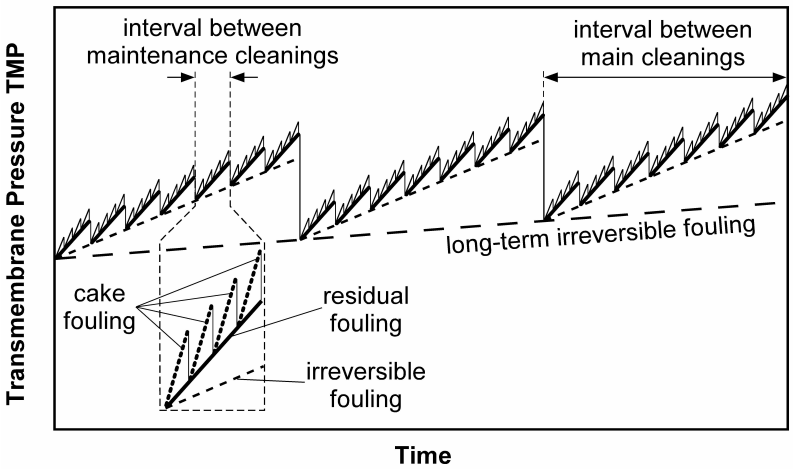


Abbildung 2.20.: Verschiedene Foulingraten während des Langzeitbetriebs eines MBRs [Kraume u. a., 2007]

Kommt es zur unerwünschten Ablagerung von Mikroorganismen auf Oberflächen, wird dies als Biofouling bezeichnet. Dabei entstehen mikrobielle Beläge, so genannte Biofilme. Die Mikroorganismen bilden extrazelluläre polymere Substanzen (EPS), welche als Hauptursache für das Biofouling angesehen werden. Es handelt sich hierbei um schleimige Stoffwechselprodukte, in die sich die Mikroorganismen einbetten. EPS bestehen unter anderem aus Huminsäuren, Proteinen, Lipiden, Polysacchariden und Nukleinsäuren [Mayer u. a., 1999]. Durch den Biofilm bildet sich eine Gel-Phase zwischen Membran und flüssiger Phase. Da der Biofilm als Sekundärmembran wirkt, erhöht sich der TMP und die Leistungsfähigkeit der Membran nimmt ab, die Rückhaltung kann aber verbessert werden. [Flemming und Amano, 1995]

Weiterhin kann ein Biofilm unter Umständen auch Kristallisationskeime für übersättigte Salzlösungen liefern. Auf Grund dessen können diese Salze ausgefällt werden, so dass Biofouling auch Scaling fördern kann [Flemming und Amano, 1995]. Der Begriff Scaling ist definiert als Auskristallisierung von Salzen wie Sulfaten, Carbonaten, Silicaten und Fluoriden, wodurch der Stofftransport durch die Membran negativ beeinflusst wird. Da sich die Entfernung des Scalings insbesondere in Wickel- und Hohlfasermodulen als sehr schwierig bis unmöglich erweist, sollte die Bildung des Kristallschlamms möglichst von vornherein vermieden werden. Dies kann durch chemische Umwandlung, Entfernung oder Stabilisierung der Substanzen sowie durch Begrenzung der Aufkonzentrierung geschehen. Bei letzterer Methode sollte die Aufkonzentrierung derart erfolgen, dass auch am Modulausgang, an welchem die höchste Konzentration vorliegt, die Sättigungskonzentration für keinen der gelösten Wasserinhaltsstoffe erreicht wird. [Melin und Rautenbach, 2007]

Membranfouling wird wesentlich durch die Zusammensetzung des Feeds, die Membraneigenschaften und die Betriebsbedingungen beeinflusst. Einen Überblick über die wichtigsten Fouling bestimmenden Faktoren gibt Abb. 2.21. Nach [Cornel, 2008] zählen zu den potentiellen Störstoffen im Feed u.a. folgende Substanzen: Langfaserige, fädige, stark abrasive oder scharfkantige Inhaltsstoffe (z.B. Kieselgur), Scaling verursachende Inhaltsstoffe wie Calcium, Phosphat, Sulfat, Barium, Strontium oder Silicate sowie Fouling verursachende Inhaltsstoffe wie persistente Kolloide oder Makromoleküle (Entschäumer, Tenside). Auch Abwasserteilströme mit einer erhöhten Produkt- oder Nebenproduktbelastung wie hohe Hefekonzentrationen,

Treberpresssäfte oder Teilströme aus der Filtration mit aufkonzentrierten Protein-, Polyphenol- oder Polysaccharidfraktionen können einen negativen Effekt auf die Filtrationsleistung von Membranen haben. Einige der vorgenannten Störstoffe lassen sich auch in biologisch gereinigtem Brauereiabwasser finden (Abb. 2.22). Auf Grund der Komplexität der Abwassermatrix lässt sich jedoch nur schwer abschätzen, welche Inhaltsstoffe eine Verblockung an und/oder in den Membranen verursachen und welche einen eher untergeordneten oder keinen Einfluss auf die Fluxentwicklung haben.

Um Fouling zu vermindern und somit die Leistungsfähigkeit der Membran zu erhalten, sollten möglichst alle genannten Faktoren beachtet werden. Hierzu ist es unerlässlich die Eigenschaften der zu filtrierenden Suspension zu kennen, um eine geeignete Membran auswählen zu können. Nur durch die Anpassung der Betriebsbedingungen kann eine optimale Filtrationsleistung erreicht werden.

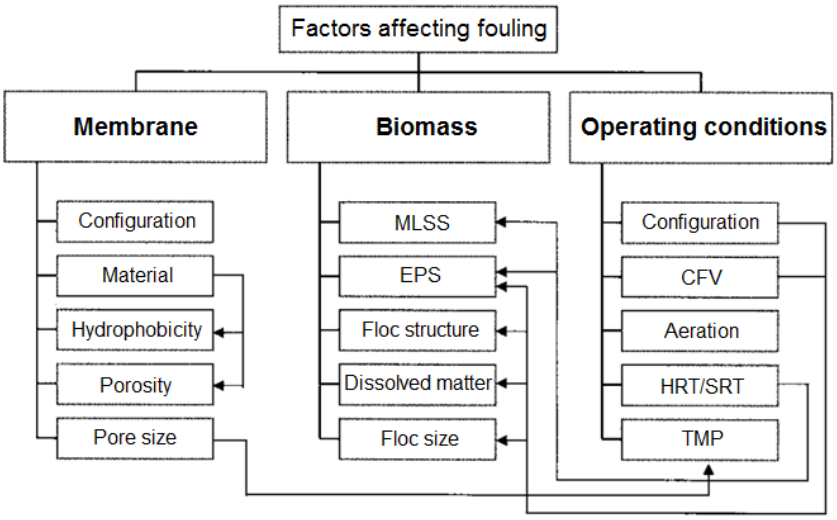


Abbildung 2.21.: Fouling bestimmende Faktoren nach [Chang u. a., 2002]

Zwar lässt sich Membranfouling wie bereits erwähnt durch physikalische oder chemische Reinigung wieder entfernen, doch wirken sich der Erfolg und der finanzielle Aufwand für die Reinigung in erheblichem Maße auf die Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit der Membrananlage aus [Melin und Rautenbach, 2007]. Reinigungschemikalien können eine schädigende Wirkung auf die Membran haben, so dass in der Praxis ein Kompromiss zwischen Effektivität der chemischen Reinigung und potenzieller Schädigung der Membran in Form von einer

beschleunigten Membranalterung gefunden werden muss [Wett, 2005]. Auch wird durch die Membranreinigung eine neue Entsorgungsproblematik geschaffen, da die entstehenden Reinigungslösungen aufbereitet und/oder entsorgt werden müssen. In Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit gilt es daher die Anlage unter Berücksichtigung der oben genannten Faktoren optimal zu betreiben, damit Membranfouling und -scaling möglichst gar nicht erst entstehen und sich die Anzahl der Reinigungen reduziert [Wett, 2005].

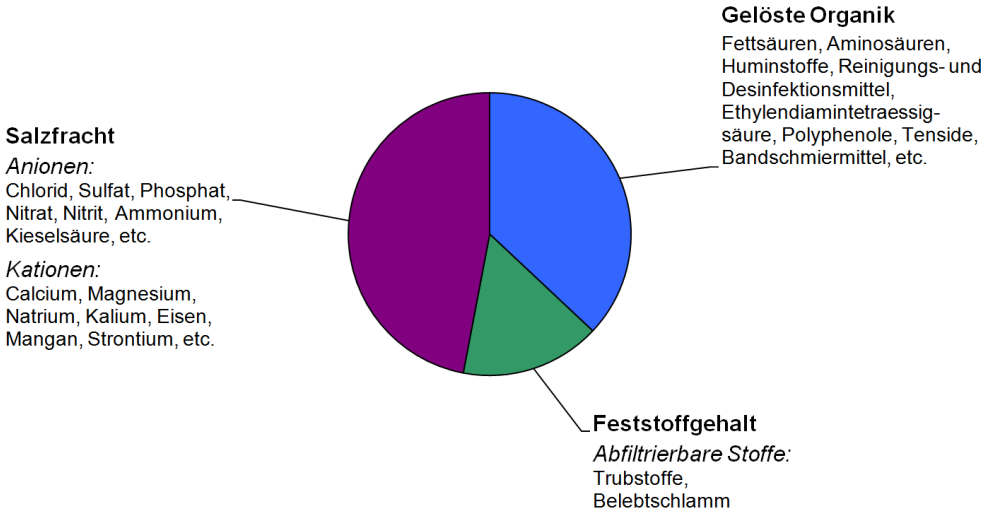


Abbildung 2.22.: Zusammensetzung biologisch gereinigten Brauereiabwassers nach VLB-Erfahrungen

2.3.5. Membranreinigung

Zur Reduzierung des Membranfoulings wurden in den vergangenen Jahren große Anstrengungen unternommen: Durch eine Verbesserung der Vorfiltration, Vorbehandlung durch Flockung, Weiterentwicklung von Rück- und Luftspülung sowie optimierte Modulkonzepte und Membranen kann heutzutage ein stabiler Anlagenbetrieb gewährleistet werden. Dennoch müssen ab und an nicht vermeidbare Verschmutzungen von der Membran beseitigt werden, die nicht durch die regelmäßige Modulspülung entfernt werden. Dies ist üblicherweise je nach Konfiguration und Betriebsparametern ca. zweimal pro Jahr bis einmal pro Monat [Cornel und Krause, 2006] sowie nach starken Foulingereignissen der Fall. Wird keine Reinigung der Membran vorgenommen, sinkt deren Permeabilität und der Betrieb der Anlage wird unwirtschaftlich. [Loi-Brügger und Panglisch, 2006]

Um verschmutzte Membranen zu regenerieren, werden derzeit hauptsächlich chemische Reinigungsverfahren eingesetzt. Die Leistungsfähigkeit und die Wirtschaftlichkeit der Anwendung wird vom Reinigungserfolg und -aufwand in Form von Kosten für die Reiniger, Energie und Konzentratentsorgung, Personalaufwand und Anlagenverfügbarkeit stark beeinflusst. Die Reinigung beinhaltet in der Regel mehrere Stufen. Erfolgt die Reinigung „ex-situ“ werden die Membranmodule in ein separates Reinigungsbecken gegeben oder aber das Schlammwassergemisch wird vollständig aus dem System entfernt und gegen Reinigungslösung ausgetauscht [Cornel und Krause, 2006]. Nachdem mehrere chemische Reinigungsschritte durchgeführt wurden kann gegebenenfalls eine Desinfektion durchgeführt werden. Die Reinigung kann aber auch „in-situ“ bei befüllter Anlage erfolgen. Verschmutzungs- und/oder Reinigerreste werden falls nötig zwischen den einzelnen Reinigungsschritten oder am Ende der Reinigung mittels Klarwasserspülung entfernt. Die in regelmäßigen Abständen durchgeführten Reinigungen werden als „Maintenance“-Reinigungen bezeichnet. Bei so genannten „Recovery“-Reinigungen werden die Membranmodule ausgebaut und in speziellen Vorrichtungen intensiv gesäubert (s. hierzu Abb. 2.20). [Melin und Rautenbach, 2007]

Die Aufgabe der chemischen Reinigung besteht nach Melin und Rautenbach [2007] in der Entfernung der unterschiedlichsten Foulingphänomene und der Ermöglichung eines Austrags der Foulingsubstanzen ohne neuerliche Anhaftung. Zu den wichtigsten Reinigungsmechanismen zählen:

- Erhöhung der elektrostatischen Abstoßungskräfte und Verminderung der hydrophoben Wechselwirkungen durch Beeinflussung des Zeta-Potentials oder der Hydrophilität der Membran
- Chemische Modifikation der Foulingsubstanzen, z.B. Verseifung von Fetten und Ölen, Oxidation oder Spaltung von Proteinen, Komplexierung von zweiwertigen Kationen, Rücklösung von Metalloxiden durch entsprechende Säuren
- Ablösen der Foulingsubstanzen von der Membran, z.B. durch konkurrierende Adsorption von Tensiden, Lösung von Foulingsubstanzen in der Reinigungsflüssigkeit
- Abtötung von Mikroorganismen auf der Membran

Die Effektivität der chemischen Reinigung wird durch die Reinigungszeit, die chemische Aktivität der Reinigungslösung, die Temperatur und die hydrodynamischen Verhältnisse an der Membran beeinflusst [Melin und Rautenbach, 2007]. Die chemische Aktivität hängt wiederum von der Wahl der Reinigungschemikalie, der Dosierung und der Wasserqualität für die Reinigungslösung ab. Die wichtigsten Reinigungschemikalien und deren Verwendung sind in Tab. 2.7 zusammmengefasst.

Tabelle 2.7.: Reinigungschemikalien und deren Verwendungszweck [Melin und Rautenbach, 2007]

Kategorie	**Verwendungszweck**	**Beispiele**
Alkalisch	Hydrolyse, Lösung	NaOH
Sauer	Lösung, Hydrolyse	Zitronensäure, Salpetersäure
Oxidierend/Desinfizierend	Oxidation, Desinfektion	NaOCl, H_2O_2
Komplexbildner	Komplexbildung	Zitronensäure, EDTA
Tenside	Emulgierung, Dispergierung, Oberflächenkonditionierung	Anionische Tenside
Enzyme	Protein-, Fettspaltung	Proteasen, Lipasen

3. Material und Methoden

3.1. Auswahl und Beprobung der Brauereien

Grundlage der inhaltlichen Umsetzung des Forschungs- & Entwicklungsprojekts „Verbesserung der Recyclingeigenschaften von Brauereiabwasser“ ist die Beprobung von Beispielbetrieben, demnach Brauereien, in ausreichendem Umfang. Ziel der Beprobung ist die Bereitstellung von Abläufen verschiedener biologischer Abwasserbehandlungsanlagen sowie von Brauchwasserteilströmen ausgewählter Produktionsbereiche in entsprechender Quantität.

Die Abläufe der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen sowie die Brauchwasserteilströme sind Basis der im Ergebnisteil (Vgl. Kap. 4) beschriebenen und ausgewerteten Versuchsreihen sowie der im Vorfeld und parallel zu den Versuchsreihen durchgeführten physikalisch-chemischen Untersuchungen. Ziel ist es den Einfluss der biologischen Abwasserbehandlung sowie ausgewählter Brauchwasserteilströme auf die Filtrierbarkeit des Gesamtablaufs unter Annahme des nachgeschalteten End-of-pipe-Einsatzes von Membranverfahren zu betrachten.

Bezug nehmend auf die in Abb. 1.1 dargestellte Gliederung modernen Wassermanagements in Brauereien sind mit dem Einsatz von Membranverfahren zum Recycling von biologisch vorbehandelten Brauch- bzw. Abwässern die größten monetären Aufwendungen bei gleichzeitig niedrigstem Wassereinsparpotential gegenüber anderen Maßnahmen verbunden. Dies setzt einen gewissen Stand der Technik und Technologie der Produktionsanlagen voraus, der überwiegend in Großbrauereien vorzufinden ist.

Demnach bestand die Prämisse dieser Aufgabenstellung in der Auswahl von Beispielbetrieben entsprechender Größe (Jahresausstoß > 1 Mio. hL VB) bei gleichzeitiger Abdeckung der in der Brauindustrie real umgesetzten biologischen Abwasserbehandlungsstrategien zur Ge-

währleistung von Direkt- bzw. Indirekteinleiterbedingungen. In diesem Zusammenhang verdeutlicht Abb. 3.1 die Betriebsgröße der ausgewählten Beispielbetriebe A bis F auf der Basis des Gesamtjahresausstoßes. Zuzüglich sind Informationen zur Ausstoßverteilung enthalten.

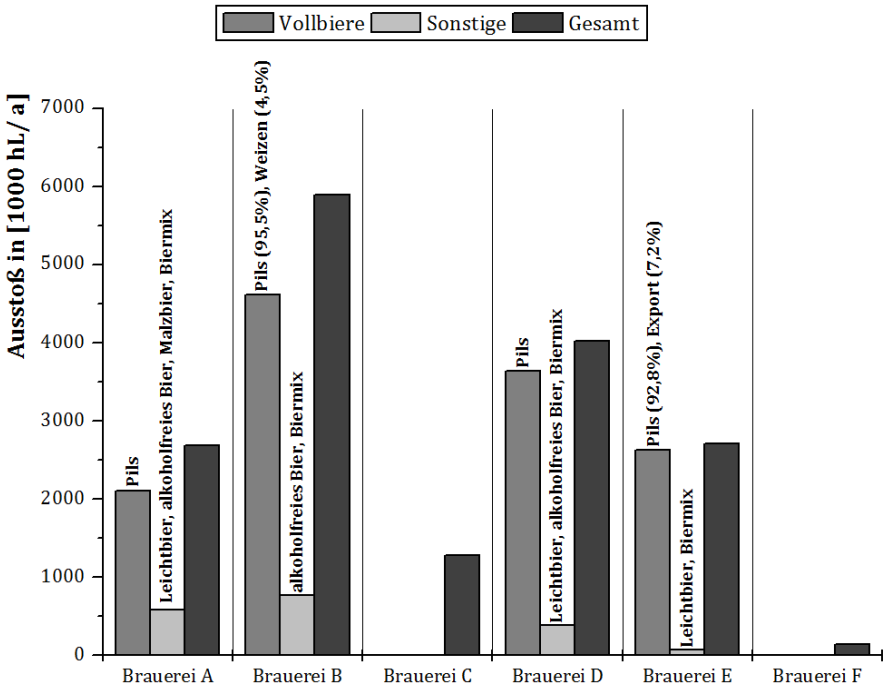


Abbildung 3.1.: Gesamtausstoß und Angaben zur Ausstoßverteilung der untersuchten Beispielbetriebe

Im Beispielbetrieb A wird eine jährliche Verkaufsbier (VB)-Menge von ca. 2,7 Mio. hL produziert. 78% des Jahresausstoßes entfallen auf untergäriges Vollbier Pilsener Brauart. Sonstige Produkte umfassen Leicht-, Malz- und alkoholfreies Bier sowie Radler und weitere Biermischgetränke. Ca. 100.000 hL entfallen dabei auf Leicht-, Malz- und alkoholfreies Bier sowie Radler. Sonstige Biermischgetränke werden im Umfang von ca. 500.000 hL produziert.

Beispielbetrieb B verzeichnet mit 5,4 Mio. hL den größten Jahresausstoß im Vergleich zu den weiteren innerhalb des Forschungsprojektes beprobten Betrieben. 4,6 Mio. hL sind als Vollbier auszuweisen, wobei mehr als 95% untergäriges Bier Pilsener Brauart und weniger als 5% obergäriges Hefeweizen widerspiegeln. Etwa 14% des Jahresausstoßes sind sonstige Produkte in Form von alkoholfreiem Bier und Biermischgetränken.

Brauerei C produziert ca. 1,3 Mio. hL. Nähere Angaben zur prozentualen Ausstoßverteilung sind nicht bekannt. Es überwiegt jedoch deutlich der Anteil untergärigen Vollbieres Pilsener Brauart. Daneben existieren im Produktportfolio alkoholfreies Bier und ein Biermischgetränk.

Der Jahresgesamtausstoß des Beispielbetriebes D beläuft sich auf ca. 4 Mio. hL. Auch in diesem Betrieb überwiegt mit 3,6 Mio. hL und demnach ca. 90% der Anteil untergärigen Vollbieres Pilsener Brauart. Radler, Radler alkoholfrei sowie Cola werden mit 212.000 hL ausgewiesen, alkoholfreies und Leichtbier mit 140.000 hL und sonstige mit lediglich 36.000 hL.

Brauerei E weist im Vergleich zu Beispielbetrieb A einen annähernd äquivalenten Jahresgesamtausstoß von ca. 2,7 Mio. hL auf. Etwa 97% entfallen dabei auf untergäriges Vollbier mit einem Pilsanteil von ca. 93%. Die weiteren 7% sind Export zuzuordnen. Sonstige Produkte wie Leicht- und Schwarzbier sowie Biermischgetränke entsprechen einem Ausstoßvolumen von lediglich 76.000 hL. Bezogen auf die Betriebsgröße in Abhängigkeit des Ausstoßvolumens sind die Beispielbetriebe A bis E demnach als Großbrauereien zu bezeichnen.

Einzig Brauerei F ist mit 140.000 hL/a kleinen, mittelständischen Betrieben zuzuordnen. Entscheidend für die Auswahl dieses Betriebes war die nachstehend skizzierte Form der biologischen Abwasserbehandlung. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Brauereien in Bezug auf die prozentuale Verteilung vergleichbare Produktionsspektren ausweisen. In allen Betrieben überwiegt der Anteil untergärigen Vollbieres Pilsener Brauart. Dem zur Folge kann die störende Einflussnahme eines variierenden Produktportfolios auf die Zusammensetzung und physikalisch-chemische Charakterisierung der Gesamtabwässer und dem zur Folge auf deren Filtrierbarkeit als gering eingestuft werden.

3.1.1. Biologische Abwasserbehandlungsanlagen

Brauerei A:

Die biologische Abwasserbehandlung im Beispielbetrieb A basiert auf einem einstufigen Belebungsverfahren mit Misch- und Ausgleichs (M+A)-Becken, Neutralisation und nachgeschalteter Trockenfiltration zur Direkteinleitung (Abb. 3.2). Die Einleitbedingungen sowie die im Betrieb anfallenden Frisch- und Abwassermengen sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

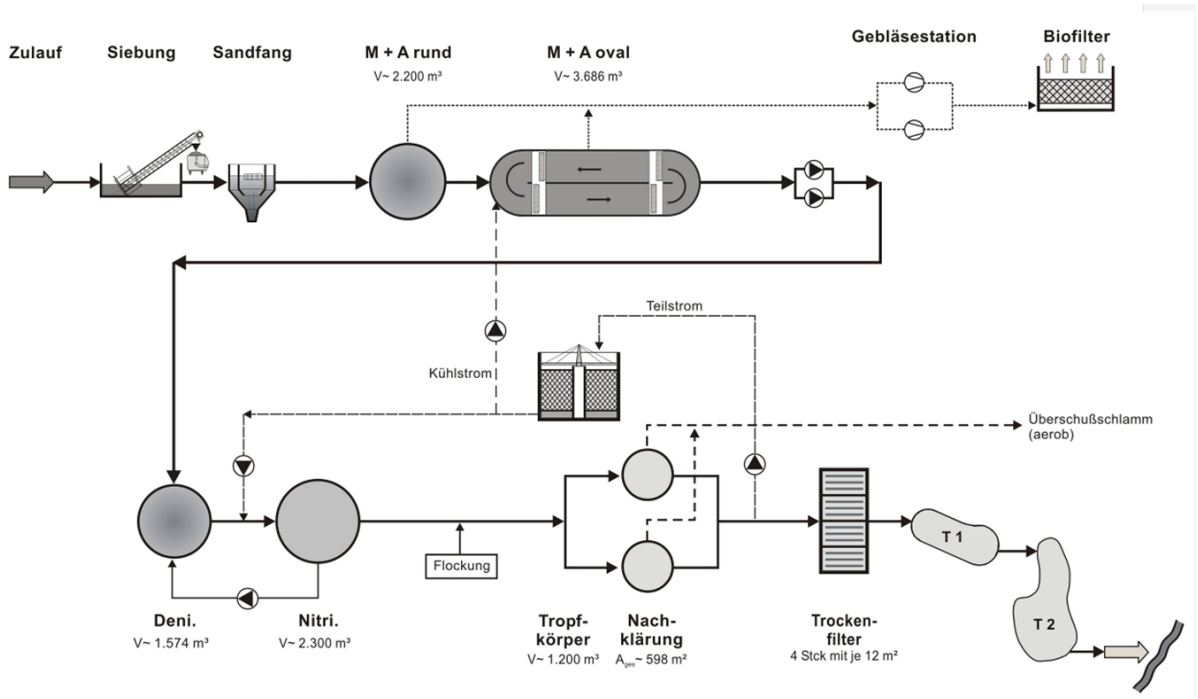


Abbildung 3.2.: Aerob-Anlage zur Direkteinleitung der Brauerei A [DWA, 2010]

Tabelle 3.1.: Verbrauchswerte & Einleitbedingungen der Brauerei A [DWA, 2010]

Abwasseranfall- & Frischwasserverbrauch		
Position	**Einheit**	**Wert**
Abwasser	[m^3/hL VB]	0,268
Frischwasser	[m^3/hL VB]	0,385
Einleitbedingungen		
Position	**Einheit**	**Wert**
CSB	[mg/L]	60
BSB_5	[mg/L]	7
NH_4-N	[mg/L]	3
N_{ges}	[mg/L]	18
P_{ges}	[mg/L]	2
Absetzbare Stoffe	[mL/L]	0,1

Brauerei B:

Die Brauerei B ist Indirekteinleiter. Eine biologische Abwasserbehandlungsanlage ist nicht vorhanden. Die Brauerei verfügt lediglich über ein Misch- und Ausgleichsbecken mit Belüftung. Eine weiterführende Behandlung des Abwassers ist nicht vorgesehen.

Angaben zu den Einleitbedingungen sowie zum Frischwasserbedarf oder der Abwassermenge sind nicht bekannt. Innerhalb des Forschungsvorhabens wurde der Gesamtablauf der Brauerei im Hinblick auf die physikalisch-chemische Zusammensetzung sowie die Filtrierbarkeit als Referenz eines Brauereirohabwassers gewertet.

Brauerei C:

Der Beispielbetrieb C ist ebenfalls Indirekteinleiter. Die biologische Abwasserbehandlungsanlage ist in Abb. 3.3 schematisch zusammengefasst. Der erwähnte Beispielbetrieb ist die einzige deutsche Großbrauerei mit einer sich in Betrieb befindlichen, der biologischen Abwasserbehandlung nachgeschalteten Membranfiltrationsanlage. Diese ist zweistufig mit der Kombination Ultrafiltration (UF)/Umkehrosmose (RO) ausgeführt. Die im Betrieb anfallenden Frisch- und Abwassermengen sowie das theoretische Recyclingvolumen sind in Tab. 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2.: Verbrauchswerte der Brauerei C

Abwasseranfall- & Frischwasserverbrauch		
Position	**Einheit**	**Wert**
Abwasser	[m^3/a]	0,42 Mio.
Frischwasser	[m^3/a]	0,22 Mio.
Theo. Recyclingvolumen	[m^3/a]	0,06 Mio.
Recyclingquote	[%]	14,3

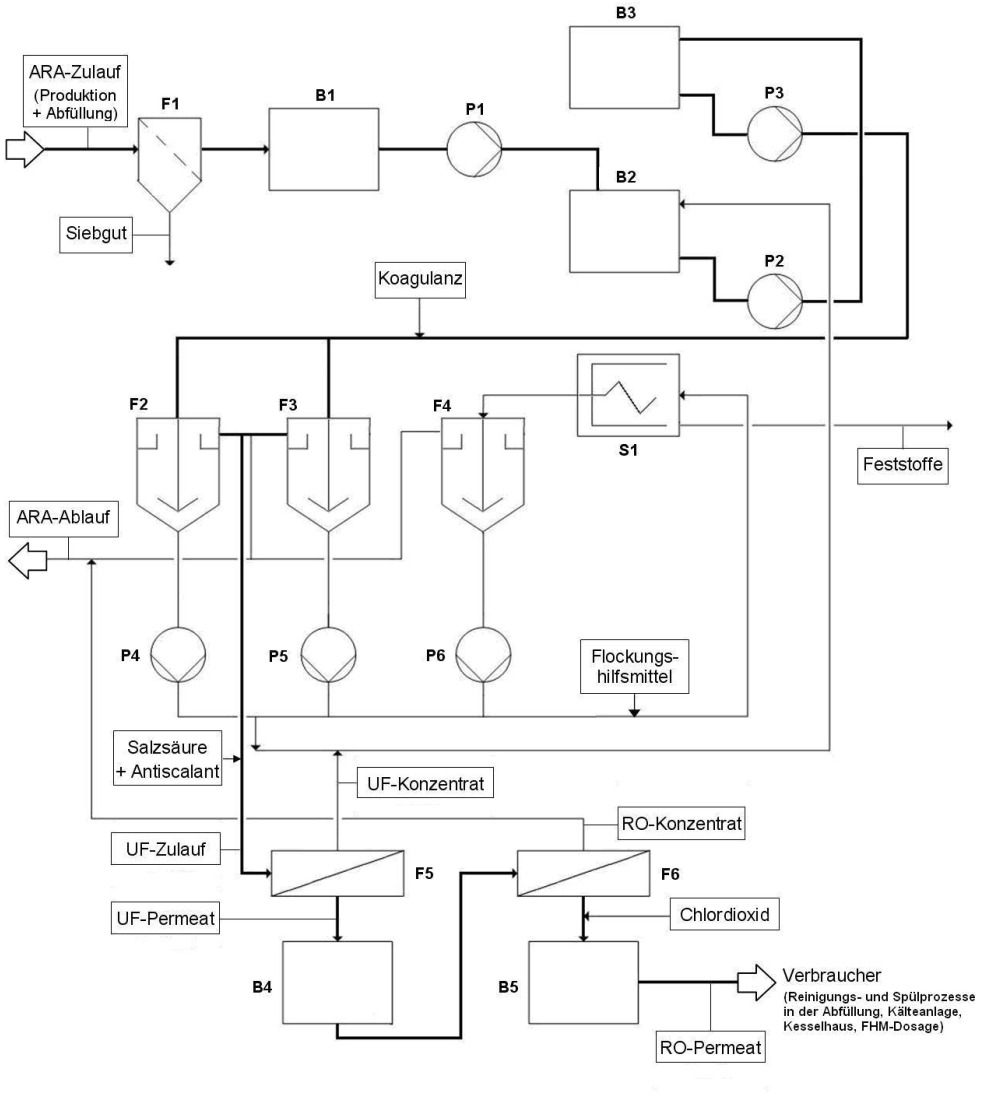


Abbildung 3.3.: Biologische Abwasserbehandlung zur Indirekteinleitung mit 2-stufiger Membranfiltrationsanlage der Brauerei C [Englisch, 2006]

Brauerei D:

Die biologische Abwasserbehandlung im Beispielbetrieb D ist eine Anaerob-aerob-Anlage zur Direkteinleitung (Abb. 3.4). Abwassermenge und die damit der Anlage zugeführte Schmutzfracht sind in Tab. 3.3 zusammengefasst.

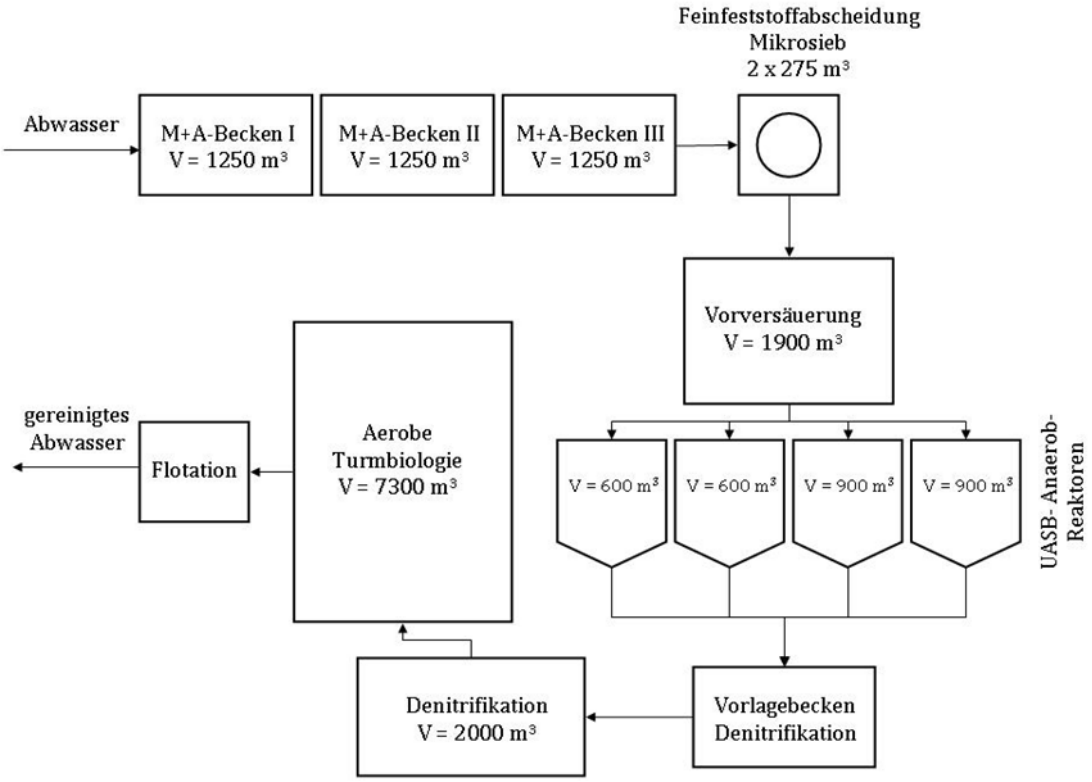


Abbildung 3.4.: Anaerob-Aerob-Anlage zur Direkteinleitung der Brauerei D

Tabelle 3.3.: Verbrauchswerte der Brauerei D

Abwasseranfall- & Frischwasserverbrauch		
Position	**Einheit**	**Wert**
Abwasser	[m^3/hL VB]	0,37
Schmutzfracht	[kg CSB/ hL VB]	0,8

Brauerei E:

Die biologische Abwasserbehandlung im Beispielbetrieb E ist eine Anaerob-aerob-Anlage zur Indirekteinleitung (Abb. 3.5). Ablauf- bzw. Grenzwerte der Anlage sowie die im Betrieb anfallenden Abwassermengen sind in Tab. 3.4 zusammengefasst.

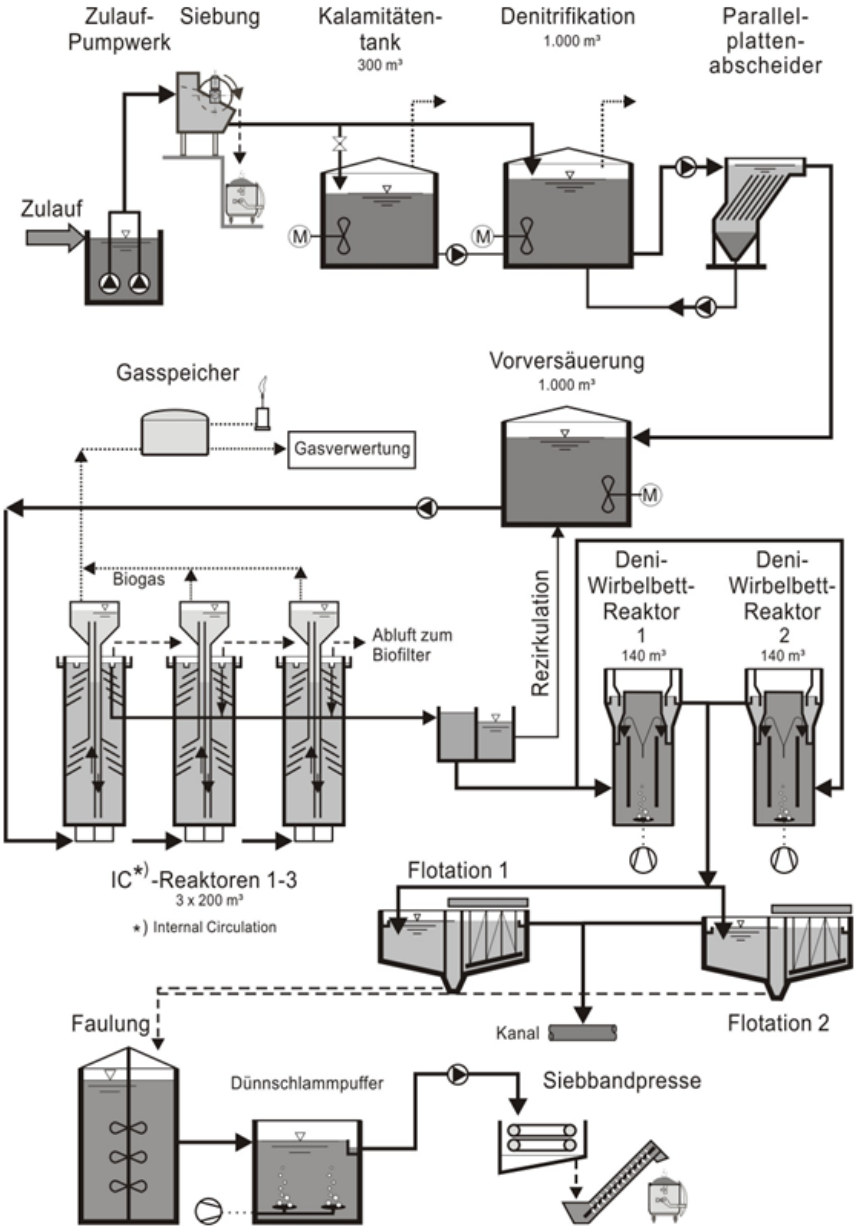


Abbildung 3.5.: Anaerob-aerob-Anlage zur Indirekteinleitung der Brauerei E [DWA, 2010]

Tabelle 3.4.: Verbrauchswerte & Ablaufbedingungen der Brauerei E [DWA, 2010]

Abwasseranfall- & Frischwasserverbrauch			
Position	**Einheit**	**Wert**	
Abwasser	[m^3/hL VB]	0,186	
Ablaufwerte			
Position	**Einheit**	**Grenzwert**	**Ist-Mittelwert**
pH-Wert	[-]	6,5 - 10	8
Temperatur	[°C]	< 35	31
abfiltrierbare Stoffe	[mg/L]	-	52
absetzbare Stoffe	[mL/L]	10	0,8
CSB	[mg/L]	1.200	93
N_{ges}	[mg/L]	220	18
NH_4-N	[mg/L]	200	5
P_{ges}	[mg/L]	15	2

Der spezifische Abwasseranfall des Beispielbetriebs E beträgt 0,186 m^3/hL VB mit einer durchschnittlichen Wochenmenge von 9.800 bis 12.000 m^3. Die Konzentrationen im Anlagenzulauf betragen im Mittel für den CSB 2.800 mg/L und für N_{ges} 75 mg/L. Die entsprechenden Frachten betragen durchschnittlich 5.600 kg CSB/d und maximal 10.000 kg CSB/d.

Das gesamte Abwasser wird im Zulaufschacht (70 m^3) gesammelt und über ein Drehsieb (Spaltweite 0,75 mm) über den Verteiler in den Denitrifikationstank (1.000 m^3) gepumpt. Vom Denitrifikationstank wird das Abwasser dem Vorversäuerungstank (1.000 m^3) zugeführt.

Aus der Vorversäuerung wird das Abwasser drei parallel geschalteten anaerob arbeitenden IC®-Reaktoren (Internal Circulation, je 200 m^3) zugeführt. Die durchschnittliche Verweilzeit im Reaktor beträgt 3 h. Die drei Reaktoren sind für eine Fracht von maximal 12 t CSB pro Tag ausgelegt. Der durchschnittliche Abbaugrad beträgt 73%. In der nächsten Stufe, zwei aeroben Deni-CIRCOX Reaktoren (je 130 m^3) erfolgt parallel zum weiteren CSB-Abbau in einer oxischen und einer anoxischen Zone die Nitrifikation und Denitrifikation. Der Abbaugrad für TN liegt durchschnittlich bei 70%.

Nach den Reaktoren gelangt das Abwasser in zwei parallel betriebene Flotationen mit einem maximalen Durchsatz von jeweils 85 m^3/h. Von dort gelangt der Klarablauf zur Übergabemessung an das öffentliche Kanalnetz. Das Biogas aus den IC-Reaktoren und der Faulung wird über ein BHKW verwertet [DWA, 2010].

Brauerei F:

Die biologische Abwasserbehandlung im Beispielbetrieb F ist eine Aerob-Anlage nach dem SBR-Verfahren zur Indirekteinleitung (Abb. 3.6). Die anfallende Abwassermenge, Schmutzfrachten und der Frischwasserverbrauch sind in Tab. 3.5 zusammengefasst.

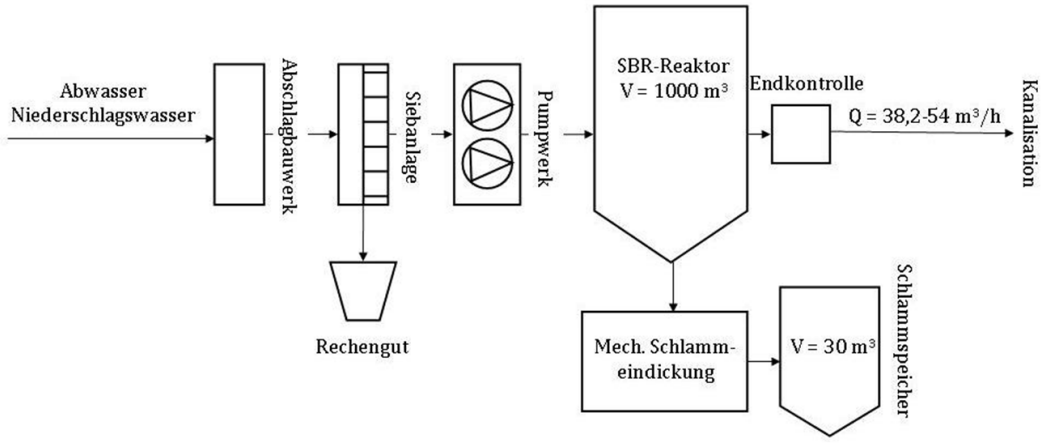


Abbildung 3.6.: Aerob-Anlage zur Indirekteinleitung der Brauerei F

Tabelle 3.5.: Verbrauchswerte der Brauerei F

Frischwasserverbrauch, Abwasser & Schmutzfracht		
Position	**Einheit**	**Wert**
Frischwasser	[m^3/a]	87.000
	[m^3/hL VB]	0,63
Abwasser	[m^3/a]	67.300
	[m^3/hL VB]	0,49
Schmutzfracht	[kg CSB/ hL VB]	1,1

Die Beschickungswassermenge des SBR-Reaktors wird über das vorgeschaltete Pumpwerk auf 80 ^{3}/h begrenzt. Darüber hinaus anfallende Wassermengen werden bei Überschreitung einer definierten Wasserspiegellage im Abschlagbauwerk direkt der städtischen Kanalisation

zugeführt. Dem Abschlagbauwerk nachgestellt ist eine Siebanlage in der mittels Filterrechen Störstoffe wie Etiketten, Glasbruch, Kronkorken etc. aus dem vorzureinigenden Abwasser entfernt werden.

Hinter der Siebanlage wird das mechanisch vorgereinigte Abwasser dem Abwassersumpf des Pumpwerks zugeführt. Die Abwasserförderung zum SBR-Reaktor wird über zwei frequenzgeregelte Abwassertauchmotorenpumpen realisiert. Die Pumpen werden im Wechsel betrieben. Die Förderleistung ist auf 80 m^3/h begrenzt.

Neben der Reduktion der Schmutzfracht übernimmt der SBR-Reaktor zusätzlich die Funktion der Vergleichmäßigung des Abwassers innerhalb des Wochengangs. Der Reaktor hat einen Durchmesser von 15,5 m mit einer dazugehörigen Fläche von ca. 190 m^2. Das Dauerstauvolumen beträgt 254 m^3 und der Ablaufvolumenstrom ca. 190 m^3/d. Innerhalb der zyklischen Betriebsweise des SBR-Reaktors erfolgen Befüllung, Homogenisierung, Belüftung, Sedimentation und Abziehen des Klarwassers.

Der Klarwasserabzug wird über einen im SBR-Reaktor schwimmenden Ablauf in einem Bereich von 190 bis 270 m^3/d realisiert. Die Mindestlaufzeit des Klarwasserabzugs beträgt 5 h. Im Klarwasserabzugssystem befindet sich zu Beginn meist Biomasse, die nicht ins städtische Kanalnetz abgelassen werden soll. In diesem Zusammenhang wird der erste Klarwasserstoß über eine automatische Spüleinrichtung in den SBR-Reaktor zurückgeführt.

Einmal wöchentlich erfolgt der Abzug des Primär- und Überschussschlammes aus dem SBR-Reaktor. Über eine Dünnschlammpumpe wird der Schlamm aus der Absetzzone des SBR-Reaktor entfernt und der mechanischen Eindickung zugeführt und der Dickschlamm bis zur Abfuhr in einem Speicherbehälter zwischengelagert.

Brauerei G:

Die Brauerei G ist Indirekteinleiter und verfügt über keine betriebseigene Abwasserbehandlungsanlage.

3.1.2. Probenahmeplan

Die in den Absätzen 3.1 sowie 3.1.1 beschriebenen Beispielbetriebe waren innerhalb des vorliegenden Forschungsvorhabens im Hinblick auf ausgewählte Brauchwässer sowie die Abläufe der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen gezielt zu beproben. Für Brauchwässer erfolgte eine Vorauswahl dahin gehend, dass möglichst jene Teilströme mit hohen organischen Belastungen bzw. Salzfrachten einer näheren Untersuchung zugeführt werden sollten. Dem zur Folge standen Vorspül-, Regenrations- und Stapelwässer sowie Säuren und Laugen von CIP-Prozessen bzw. der PVPP-Regeneration aus den Produktionsbereichen Wasseraufbereitung, Würzebereitung, Gärung, Filtration/Stabilisierung und Abfüllung im Fokus der Betrachtung.

Die zu untersuchenden Brauereien wurden nach terminlicher Absprache vor Ort durch Mitarbeiter der beteiligten Forschungseinrichtungen in Zusammenarbeit mit zuständigem Betriebspersonal beprobt. Der Umfang der Beprobung der Brauchwässer richtete sich nach deren prozessbedingter Verfügbarkeit am jeweiligen Probenentnahmetag. Tab. 3.6 liefert eine Gesamtübersicht in Form eines Probenschlüssels für die Beispielbetriebe A bis G.

Tabelle 3.6.: Probenübersicht Brauereien A bis G (x = beprobt, - = nicht beprobt)

Bereich	Probenahmestelle	Probennr.	A	B	C	D	E	F	G
Frischwasser-aufbereitung	CIP-Lauge Ultrafiltration	1.1	-	x	-	-	-	-	-
	Rückspülwasser Ultrafiltration	1.2	-	x	-	-	-	-	-
	Konzentrat Umkehrosmose	1.3	-	-	-	-	-	x	-
Abfüllung	Ablauf Kastenwascher	2.1	x	x	x	x	x	x	-
	Vorweiche FRM	2.2	-	x	x	x	x	x	-
	Hauptlauge FRM	2.3	-	x	x	x	x	x	x
	Ablauf Bandschmierung	2.4	-	-	-	x	X	-	x
	Ablauf Keganlage	2.5	-	-	-	x	-	-	-
	CIP-Lauge Keganlage	2.6	-	-	-	x	-	x	-
	Rinserwasser Einwegflaschen	2.7	-	-	-	x	-	-	-
	Flaschendusche	2.8	-	-	-	x	-	-	-
Filtration	Spülwasser Filtration	3.1	x	x	-	x	-	x	-
	PVPP-Ablauge	3.2	-	-	x	x	x	-	x
	Rückspülwasser aus Enthärtung (Na-Austauscher)	3.3	-	-	-	x	-	-	-
	Biermischtank CIP-Säure	3.4	-	x	-	-	-	-	-
	Lagertank CIP-Säure	3.5	-	x	-	-	x	-	-
Produktionsbereich: Lagerung Filtrat	Vorspülwasser Drucktank	4.1	-	-	-	x	-	-	-
	Einlauf Na-Austauscher	4.2	-	-	-	x	-	-	-
	Rückspülwasser (Spülwasserreserve)	4.3	-	-	-	x	-	-	-

Bereich	Probenahmestelle	Probennr.	A	B	C	D	E	F	G
Produktionsbereich:	Vorspülwasser Maischbottich	5.1	-	-	-	x	-	-	-
Sudhaus	Maischbottich	5.2	-	-	-	x	-	-	-
	Vorspülwasser Würzepfanne	5.3	-	-	-	x	-	-	-
	Würzepfanne	5.4	-	-	-	x	-	-	-
	Würzekühlung CIP-Lauge	5.5	-	-	x	x	-	-	-
	CIP-Säure	5.6	-	-	-	-	x	-	-
Sonstige Spülwässer	Rückspülwasser Kationenaustauscher	6.1	-	-	-	x	-	-	-
	CIP-Vorspülwasser Hefetank	6.2	-	-	-	x	-	-	-
	Vorspülwasser Lagertank	6.3	-	-	-	x	-	-	-
	Stapelwasser Sudhaus	6.4	-	-	-	-	x	-	-
	Stapelwasser Gärkeller	6.5	-	x	-	-	-	-	-
Laugenstapeltank	Stapellauge Sudhaus	7.1	-	x	x	x	x	x	x
	Stapellauge Filterkeller	7.2	-	-	-	-	x	x	x
	Stapellauge Gärkeller	7.3	-	x	-	x	x	x	x
Abwasserbehandlung	Zulauf Abwasserbehandlungsanlage	8.1	x	x	x	x	x	x	-
	Ablauf biologische Behandlung:								
	nach Anaerobie	8.2.1	-	-	-	x	x	-	-
	nach Anaerobie und Aerobie	8.2.2	-	-	x	-	-	-	-
	Ablauf Membranfiltration:								
	Permeat 1. Stufe	8.3.1.1	-	-	x	-	-	-	-
	Konzentrat 1. Stufe	8.3.1.2	-	-	x	-	-	-	-
	Permeat 2. Stufe	8.3.2.1	-	-	x	-	-	-	-
	Ablauf Abwasserbehandlungsanlage	8.4	x	x	x	x	x	x	-

3.2. Analytik

3.2.1. Chromatographie

Chromatographie bezeichnet eine analytische Trennmethode, bei der das Probengemisch mit einer oder mehreren zu bestimmenden Komponenten zwischen zwei Phasen im chromatographischen Bett (Trennsäule oder Flachbett) verteilt wird. Während die eine Phase ruht (stationäre Phase), strömt die andere (mobile Phase) an dieser vorbei. Die stationäre Phase besitzt die Fähigkeit zur Adsorption und besteht aus festen Teilchen, behandelten Oberflächen oder flüssigkeitsbelegten Trägern. Bei der Gaschromatographie (GC, engl. gas chromatography) ist die mobile Phase gasförmig, bei der Flüssigchromatographie (LC, engl. liquid chromatography) flüssig. Letztere wird unterteilt in so genannte Flachbettverfahren und in die Säulenflüssigchromatographie, zu der u.a. die Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC, engl. high performance liquid chromatography), die Flüssigchromatographie mit Detektion des organischen Kohlenstoffs (LC-OCD, engl. liquid chromatography - organic carbon detection) und die Ionenchromatographie (IC) gehören. [Meyer, 2009]

3.2.1.1. HPLC

Mit der HPLC lassen sich kleinste Substanzmengen innerhalb weniger Minuten chromatographisch trennen. Auf Grund der geringen Teilchengrößen im Bereich um 5 μm wird ein hoher Säulenfülldruck von bis zu 80 bar benötigt, um die mobile Phase durch die Trennsäule strömen zu lassen. Auf diese Weise werden sehr hohe lineare Strömungsgeschwindigkeiten von 0,1 bis 5 cm/s erzielt. Für die HPLC verwendete Trennsäulen weisen innere Durchmesser im Bereich von 2 bis 6 mm auf. [Gey, 2008]

Die HPLC liefert sowohl qualitative als auch quantitative Informationen über die einzelnen Analyten. Im Chromatogramm ist ein Signal (z.B. UV-Absorption) gegenüber der Zeit aufgetragen. Die Analyten treten in Form von Peaks auf. Die von einem Analyten benötigte Zeit zum Passieren der Trennsäule (Retentionszeit t_R) ist unter gleichen chromatographischen Bedingungen (Trennsäule, mobile Phase, Fließgeschwindigkeit, Temperatur) stets gleich. Über den Vergleich der Retentionszeiten mit denen eingespritzter Standards lassen sich qualitative Aussagen treffen. Zur quantitativen Ermittlung der Analyt-Konzentrationen werden die Peakflächen

herangezogen, da diese zu den injizierten Stoffmengen proportional sind. Mittels Messung von Standardlösungen verschiedener Konzentrationen werden Kalibriergeraden erstellt, mit Hilfe derer sich den Peakflächen die Konzentrationen der gesuchten Stoffe zuordnen lassen. [Gey, 2008; Engelhardt, 1977; Meyer, 2009]

HPLC-System

Für die qualitative und quantitative Bestimmung ausgewählter Polyphenole in der PVPP-Ablauge wurde ein HPLC-System der Fa. Agilent Technologies (Santa Clara CA 95051, United States) aus der 1200er Serie verwendet. Dieses beinhaltet den Säulenofen TCC G1316A, den UV-Detektor VWD G1314B, den Degasser G1322A, die Pumpe G1311A und den Probengeber ALS G1329A. Die verwendete Trennsäule Shimadzu Shimpack ODS-2 weist eine Länge von 250 mm und einen Innendurchmesser von 4,6 mm auf. Die Porengröße beträgt 12 nm, die Teilchengröße 5 μm. Über die Software ChemStation for LC 3D Systems in Rev. B.04.02[96] werden das System gesteuert und die Analysedaten ausgewertet.

Auswahl der Leitsubstanzen

Im Bier und in der PVPP-Ablauge sind die in Tab. C.1 des Anhangs C aufgeführten Polyphenole enthalten. Die in der PVPP-Ablauge in den höchsten Konzentrationen vorliegenden Polyphenole wurden als Leitsubstanzen ausgewählt. Außer diesen wurden noch zwei weitere Substanzen, welche auch bei HPLC-Messungen polyphenolhaltiger Olivenölabwässer am Fachgebiet identifiziert werden konnten, als Standards verwendet. In Tab. 3.7 sind die für die HPLC-Messung der Polyphenole in der PVPP-Ablauge ausgewählten Leitsubstanzen mit Summenformel, Molekulargewicht und Reinheit der Standards aufgelistet.

Tabelle 3.7.: Ausgewählte Leitsubstanzen für die HPLC-Messung von Polyphenolen in der PVPP-Ablauge

Leitsubstanz	**Summenformel**	**Molekulargewicht [g/mol]**	**Reinheit der Standards [%]**
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	170,12	97,5 - 102,5
Protokatechusäure	$C_7H_6O_4$	154,12	97
Catechin	$C_{15}H_{14}O_6 \cdot x\ H_2O$	290,00	98
Vanillinsäure	$C_8H_8O_4$	168,14	98
p-Cumarsäure	$C_9H_8O_3$	164,16	98
Ferulasäure	$C_{10}H_{10}O_4$	194,19	98

HPLC-Methode

Da sich in der Literatur keine HPLC-Methode zur Bestimmung von Polyphenolen in der PVPP-Ablauge finden ließ, wurden verschiedene Methoden, mit denen Polyphenole in anderen Medien gemessen wurden, modifiziert und auf ihre Übertragbarkeit auf den vorliegenden Anwendungsfall hin untersucht [Gabler, 2011]. Ausgewählt wurde letztlich eine von Whittle u. a. [1999] vorgestellte Methode zur Bestimmung von Polyphenolen in Bier, die an die Laborbedingungen angepasst und stark gekürzt wurde, da über einen längeren Zeitraum keine Analyten detektiert wurden. Als Laufmittel wurden 0,2%-ige Essigsäure (A) und Methanol (B) verwendet. Das angewandte Laufmittelprogramm ist Tab. 3.8 zu entnehmen.

Tabelle 3.8.: Laufmittelprogramm für die angewandte HPLC-Methode

Zeit [min]	**Laufmittel A [%]**	**Laufmittel B [%]**
0	100	0
60	70	30
80	20	80
85	100	0

Bei der Messung der Standards mit der oben beschriebenen Methode ergaben sich die in Tab. 3.9 aufgeführten Retentionszeiten. Um die Standards auch quantitativ erfassen zu können, wurden Stammlösungen unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt. Die gefundenen Peakflächen wurden den bekannten Konzentrationen zugeordnet und in einer Kalibrationstabelle gespeichert, mit Hilfe derer die Software des HPLC-Systems die Peakflächen in Kon-

zentrationen umrechnet. Zur Absicherung der Ergebnisse wurden stets mindestens Doppelbestimmungen durchgeführt. Abb. 3.7 zeigt das Chromatogramm einer HPLC-Messung der als Leitsubstanzen ausgewählten Polyphenolen in einer Standardlösung mit Integrationsgrenzen und Retentionszeiten.

Tabelle 3.9.: Retentionszeiten t_R der als Standards ausgewählten Polyphenole

Polyphenol	t_R **[min]**
Gallussäure	15,97
Protokatechusäure	26,04
Catechin	42,99
Vanillinsäure	46,76
p-Cumarsäure	63,20
Ferulasäure	67,15

Probenvorbereitung

Vor der HPLC-Messung wurden die Proben mit Salzsäure (HCl) auf pH 2,5 angesäuert, da dissoziiert vorliegende Moleküle nicht mit der reversed phase-Säule der HPLC wechselwirken und somit die Trennleistung ohne Ansäuerung schlechter wäre [Wollersen, 2004]. Bei Konzentratproben wurde eine 1 zu 20 - Verdünnung vorgenommen, um den Säureverbrauch zu verringern und eine Überladung der Trennsäule zu vermeiden. Da es wie auch durch Alt [2001] beschrieben bei der Absenkung des pH-Wertes zu Ausfällungen kam, wurden die Proben anschließend mit 0,45 μm-Membranfiltern (Whatman GmbH, 37586 Dassel, Deutschland) filtriert. Dabei ist unklar, wie stark sich die Polyphenolkonzentration durch mit ausfallende oder an ausgefällten Substanzen adsorbierende Polyphenole verringert, so dass das Ansäuern der Proben eine nicht unwesentliche Fehlerquelle sein kann. Das Absenken des pH-Wertes ist jedoch gerade wegen der Ausfällungen unerlässlich, da diese andernfalls während der HPLC-Messung bei der Vermischung der Proben mit dem Laufmittel (niedriger pH-Wert) auftreten und dann die Trennsäule verstopfen oder verschmutzen.

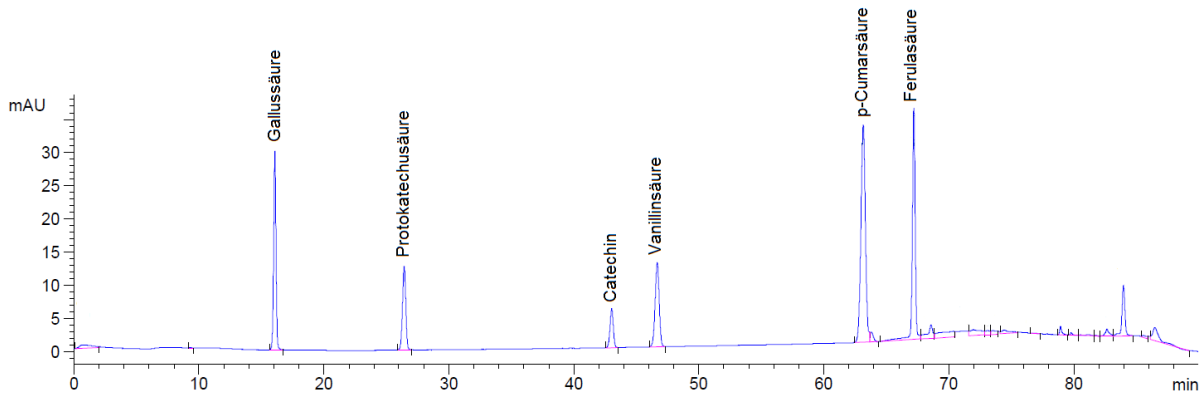


Abbildung 3.7.: Chromatogramm einer HPLC-Messung der ausgewählten Leitsubstanzen in einer Standardlösung

3.2.1.2. LC-OCD

Bei der LC-OCD handelt es sich um eine Größenausschlusschromatographie (SEC, engl. size exclusion chromatography), welche die kontinuierliche Quantifizierung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC, engl. dissolved organic carbon) der aufgetrennten Fraktionen in wässrigen Medien ermöglicht. Mit der LC-OCD können Wasserproben mit TOC-Konzentrationen unter 50 ppb ohne vorherige Probenaufkonzentrierung analysiert werden. Moderne LC-OCD-Geräte sind vollautomatisiert und enthalten neben einem UV-Detektor (λ = 254 nm) auch einen Stickstoffdetektor. [Huber, 2006]

Die Auftrennung des DOC erfolgt hierbei nach der Molekülgröße. Um so größer die organischen Kohlenstoffe sind, desto schneller passieren sie die Trennsäule und treten desto schneller im Chromatogramm in Form von Peaks auf. Sind diese jedoch zu groß, können sie nicht in die Trennharzporen diffundieren und eluieren bereits mit dem Totvolumen. Dem LC-OCD-Chromatogramm ist eine Auftrennung des DOC in die Fraktionen Biopolymere (Polysaccharide, Proteine und weitere organische Kolloide wie z.B. Bestandteile bakterieller Zellwände), Huminstoffe, Building Blocks (huminähnliche Substanzen mit einer kleineren Molekülgröße als Huminstoffe), organische Säuren sowie neutrale und amiphiphile Stoffe (z.B. Laugen, Tenside) wie beispielhaft in Abb. 3.8 gezeigt zu entnehmen. Über die manuelle Integration der Peakflächen lassen sich die organischen Kohlenstofffraktionen auch quantitativ bestimmen. Die Biopolymere sind hierbei von besonderem Interesse, da diese zu den wesentlichen Fakto-

ren für das Membranfouling zählen (Vgl. Kap. 2.3.4). [Haberkamp, 2008]

LC-OCD-System

Für die Fraktionierung des gelösten organischen Kohlenstoffs wurde das LC-OCD-System der Fa. DOC-LABOR Dr. Huber eingesetzt. Die SEC-Trennsäule (Alltech-Grom GmbH, 72108 Rottenburg-Hailfingen, Deutschland) im *Gräntzel*-Dünnfilmreaktor ist mit dem Trennharz TOYOPEARL® HW 50S (Tosoh Bioscience, 105-8623 Tokyo, Japan) ausgestattet. Das System beinhaltet außerdem einen WELLCHROM Festwellenlängen- Detektor K-200 (KNAUER GmbH, 14163 Berlin, Deutschland) und einen nicht-dispersiven Infrarotdetektor ULTRAMAT 6 (Siemens AG, 80333 München, Deutschland). Die Software FIFFIKUS (DOC-LABOR Dr. Huber) wurde zur Quantifizierung der DOC-Fraktionen genutzt. Abb. 3.9 zeigt das LC-OCD-System mit dem *Gräntzel*-Dünnfilmreaktor und dem Reaktorauslass für die Nachoxidation und Detektion des organisch gebundenen Stickstoffs.

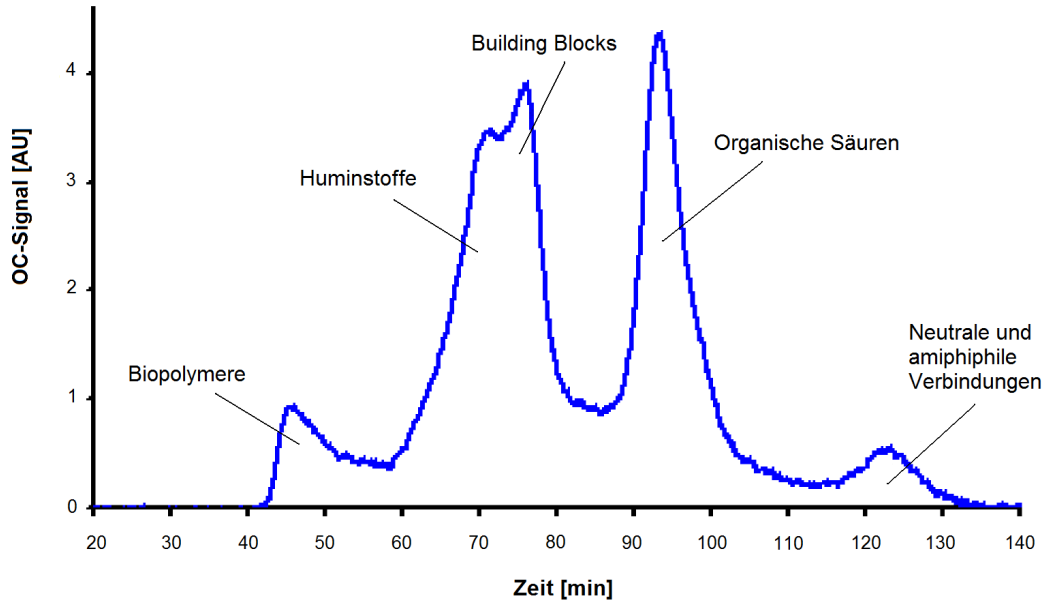


Abbildung 3.8.: LC-OCD-Chromatogramm eines anaerob behandelten Brauereiabwassers

Probenvorbereitung

Zur Abtrennung partikulärer Substanzen wurden alle Proben vor der LC-OCD-Messung mit Cellulosenitrat-Filtern (Sartorius AG, 37075 Göttingen, Deutschland) filtriert und bei DOC-Konzentrationen außerhalb des optimalen Messbereiches von 3 bis 5 mg DOC/L entsprechend mit Reinstwasser verdünnt. Der pH-Wert und die Ionenstärke blieben unverändert. Nach Haberkamp (2008) sind die Wiederfindungsraten hinsichtlich des organisch gebundenen Stickstoffs ungenügend, weshalb das Stickstoff-Signal auch im Rahmen des Projekts keine weitergehende Berücksichtigung findet.

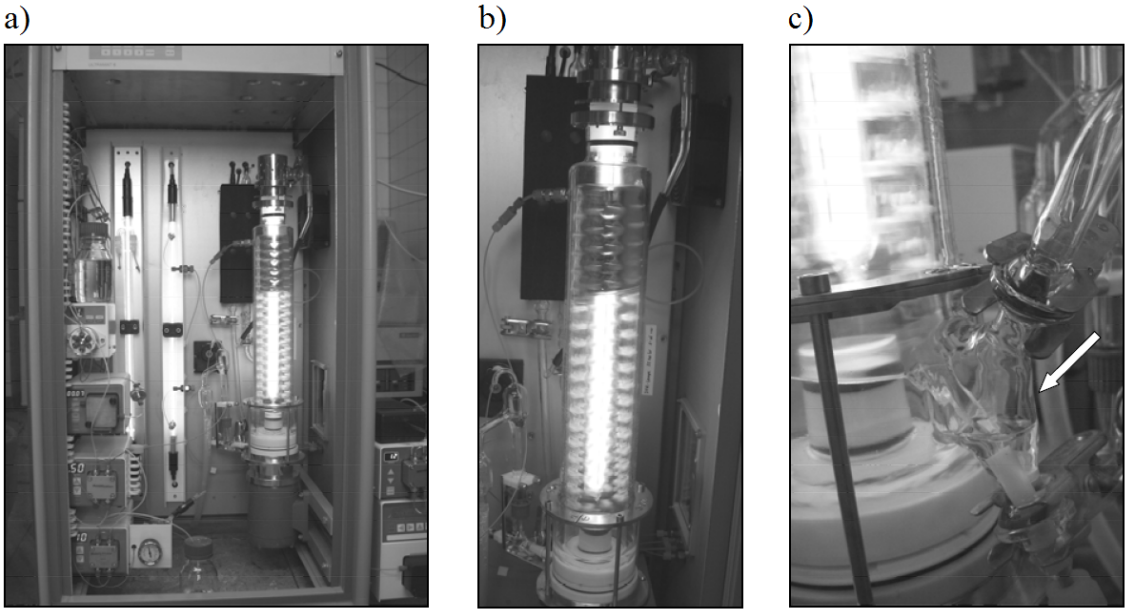


Abbildung 3.9.: LC-OCD-System: a) Gesamtansicht b) *Gräntzel*-Dünnfilmreaktor c) Reaktorauslass für die Nachoxidation und Detektion des organisch gebundenen Stickstoffs [Haberkamp, 2008]

3.2.1.3. IC

Für die flüssigchromatographische Analyse organischer und anorganischer Ionen eignet sich die IC, die auf dem Trennmechanismus der Ionenaustauschchromatographie basiert. Hierbei ermöglicht eine Ionenaustauscher-Trennsäule die selektive Trennung der Ionen auf Grund deren Affinitäten in der mobilen Phase zum Trägermaterial.

Die Ionenaustauscher müssen mit wässrigen Pufferlösungen eluiert werden, die selbst hohe Ionenkonzentration enthalten. Aus diesem Grund werden Leitfähigkeitsdetektoren zur empfindlichen Online-Detektion der Ionen eingesetzt. Dennoch würde die hohe Eigenleitfähigkeit der hochkonzentrierten Pufferlösungen jedes einzelne Ionensignal überdecken. Der Ionenaustauscher wird daher mit einer Suppressor-Säule gekoppelt, welche der Neutralisation des Eluenten dient. Die Suppressor-Säule besteht bei der Anionenanalyse aus einem Kationenaustauscher mit hoher Kapazität, dessen Aufgabe wie im unteren Teil der Abb. 3.10 gezeigt in der Elimination der Natriumionen aus der mobilen Phase besteht. [Gey, 2008; Schwedt, 2008]

In der Anionenchromatographie werden spezielle oberflächensulfonierte Latex-Anionenaustauscher auf Styren-Divinylbenzen-Basis als stationäre Phasen eingesetzt. Diese weisen Partikelgrößen zwischen 5 bis 10 μm auf und sind über Van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen mit winzigen aminierten Polymerkügelchen (Durchmesser ca. 0,1 μm) verbunden. Die quartarnären oder sekundären Ammoniumgruppen (-NR_3^+ bzw. -NHR_2^+) lassen anionische Wechselwirkungen mit den Probeionen zu. Trotz der stark basischen Ammoniumgruppen sind die Austauschkapazitäten auf Grund der geringen Partikelgröße niedrig. Als mobile Phasen sind Gemische aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat oder verdünnte Natronlauge gängig. [Gey, 2008]

Das Trennprinzip der Anionenchromatographie ist in Abb. 3.10 veranschaulicht. Die Probeionen werden auf den Ionenaustauscher aufgebracht und eluieren mit der mobilen Phase. Mit den Hydroxylionen konkurrieren die Probeionen um die positiv geladenen, freien Ionenaustauscherplätze, wodurch sie zurückgehalten werden. Die Distanz zwischen dem Latex-Kern und den 0,1 μm-Partikeln ist so gering, dass die Diffusionswege für die Probeionen sehr kurz und die Peakprofile sehr schmal sind. An dem negativ geladenen Kationenaustauscher in der Suppressor-Säule haften die Natriumionen an. Die Anionen treten in dieser Säule nicht in Wechselwirkung, so dass sie zum Leitfähigkeitsdetektor gelangen und ihre Peakverbreiterung gering ist. Idealerweise werden nur reines Wasser und die getrennten Probeionen zum Leitfähigkeitsdetektor transportiert, weshalb sich die IC durch eine hohe Empfindlichkeit auszeichnet. [Gey, 2008]

IC-System

Zur Bestimmung der Phosphate (PO_4-P) wurde die Anionen-Sep2-Säule der Deutschen METHROM GmbH & Co. KG (70794 Filderstedt, Deutschland) als Anionenaustauschersäule eingesetzt. Diese basiert auf dem organischen Polymer Polymethacrylat mit quaternären Ammoniumgruppen, welches Stabilität in einem großen pH-Bereich gewährleistet. Bedingt durch den eingesetzten Leitfähigkeitsdetektor setzte sich der Eluent für die Anionenchromatographie aus einer Mischung von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat (mit sehr geringen Konzentration von wenigen mmol/L) zusammen. Carbonatbasierte Eluenten haben den Vorteil der Bildung schwach dissoziierender Kohlensäure durch chemische Suppression, woraus eine geringe Eigenleitfähigkeit resultiert. Um den Pipettierfehler möglichst gering zu halten, wurden alle Standards direkt aus einer zertifizierten Mehrkomponentenlösung der Fa. Fluka (Handelsmarke der Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 89555 Steinheim, Deutschland) hergestellt. Durch die Auftragung des integrierten Signals über die Konzentration wurde die Kalibrierkurve erstellt.

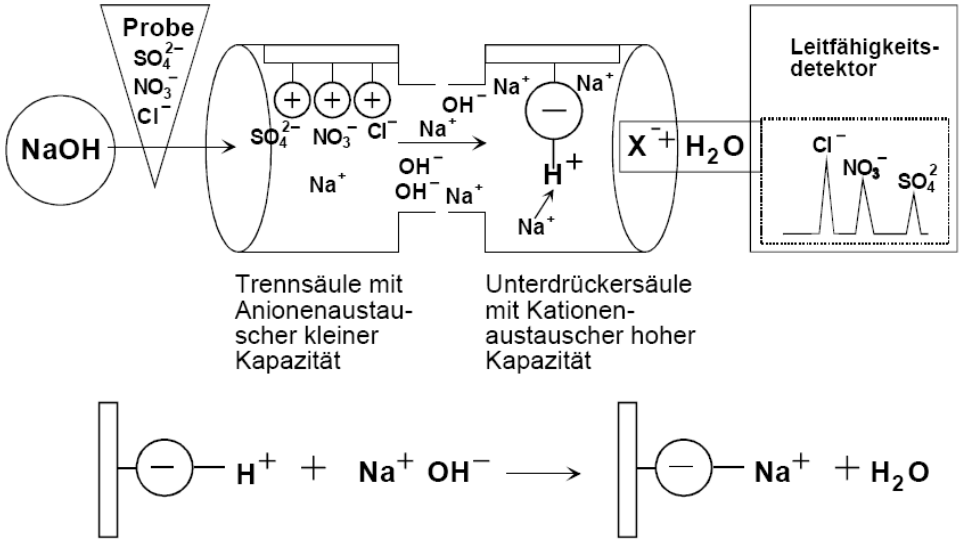


Abbildung 3.10.: Trennprinzip der Anionenchromatographie [Gey, 2008]

3.2.2. Organische Summenparameter

3.2.2.1. Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Unter dem CSB wird nach DIN EN 1085[1] die Konzentration des bei der Oxidation von im Wasser enthaltenen Stoffen mit Dichromat unter festgelegten Bedingungen verbrauchten Sauerstoffes verstanden. Der CSB ist ein Summenparameter, welcher zur Beurteilung der Wassergüte und zur Überprüfung der Abbauleistung organischer Stoffe in Kläranlagen genutzt wird. Auch ist der CSB ein bedeutender Parameter für die Planung und Auslegung von Abwasserbehandlungsanlagen. Im Gegensatz zum biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB) ist die Konzentrationsangabe unabhängig von der biologischen Abbaubarkeit der Wasserinhaltsstoffe und stellt somit eine „absolute Bezugsgröße“ dar [Kölle, 2010].

Bei der Bestimmung des CSB nach DIN 38409-41[2] reagieren die oxidierbaren Stoffe mit schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung in Gegenwart von Silbersulfat, welches als Katalysator fungiert. Die Zugabe von Silbersulfat verhindert außerdem die Hemmung der Oxidation anorganischer Stoffe. Bei der photometrischen Auswertung ist die Abnahme der Gelbfärbung, welche auf den Cr^{6+}-Ionen basiert, entscheidend.

Für die CSB-Messungen wurden die Dr. Lange Küvettentests LCK 314, LCK 514 und LCK 014 (HACH LANGE GmbH, 40549 Düsseldorf, Deutschland) verwendet. Der Messbereich der Küvettentests liegt zwischen 15 und 150 mg/L bzw. 100 und 2.000 mg/L bzw. 1.000 und 10.000 mg/L. In die zuvor aufgeschüttelte Analysenküvette wurden 2 mL der Probe gegeben und geschüttelt. Anschließend wurde die Probe im Thermostat LT 200 (HACH LANGE) auf 148°C erwärmt. Nach der 135-minütigen Aufschlusszeit wurde die heiße Probe vorsichtig geschwenkt und bis zur vollständigen Abkühlung in den Thermostaten zurückgestellt. Bei Erreichen der Raumtemperatur erfolgte die Bestimmung des CSB mit dem UV-VIS Spektralphotometer DR 5000 (HACH LANGE).

[1] Abwasserbehandlung - Wörterbuch, Dreisprachige Fassung prEN 1085:2005, DIN EN 1085:2005-03, Entwurf

[2] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H 41), 1980:12

3.2.2.2. Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)

Nach DIN EN 1085[1] bezeichnet der BSB die Konzentration des gelösten Sauerstoffs, der unter bestimmten Bedingungen (bei 20°C, in x Tagen, mit oder ohne Nitrifikationshemmung) durch mikrobiologische Stoffwechselvorgänge im Wasser verbraucht wird. Der BSB ist wie der CSB ein wichtiger Summenparameter zur Beurteilung der Wassergüte, Überprüfung der Abbauleistung organischer Stoffe in Kläranlagen und Dimensionierung von Abwasserbehandlungsanlagen. Im Gegensatz zum CSB lässt der BSB Aussagen über die biologische Abbaubarkeit der organischen Wasserinhaltsstoffe zu, so dass über das Verhältnis von CSB zu BSB_5 der Verschmutzungsgrad durch biologisch schwer abbaubare Stoffe entsprechend Tab. 3.10 beschrieben werden kann.

Tabelle 3.10.: Bewertung des CSB zu BSB_5-Verhältnisses hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit organischer Wasserinhaltsstoffe [Feßmann und Orth, 2002]

CSB : BSB_5	**Bewertung**
<1,7	leichter und vollständiger Abbau
1,7 - 10	unvollständiger Abbau; mögliche Ursachen: verzögerte mikrobielle Anpassung, schwer abbaubare Stoffe, teilweise toxische Verbindungen
>10	kein Abbau; mögliche Ursachen: nicht abbaubare Stoffe, toxische Verbindungen

Für die BSB-Bestimmung wurde die BSB-Eigenkontrollmessung mittels Respirometer angewandt. Es handelt sich hierbei um eine sehr praxisorientierte Methode, bei der die definierte Druckänderung in einem geschlossenen System erfasst wird. Bei der heterotrophen Kohlenstoffelimination verbrauchen die Mikroorganismen Sauerstoff und bilden CO_2. Durch die Absorption des CO_2 mit Natriumhydroxid (NaOH) entsteht ein Unterdruck, der mittels Drucksensor erfasst und direkt in den BSB-Wert umgerechnet wird. [WTW, 1996]

Für die Messung von mit hemmenden oder toxischen Stoffen belastetem Abwasser wurden die Proben vorher mit Verdünnungswasser verdünnt. Dieses setzte sich wie folgt zusammen:

Phosphatpufferlösung (pH 7,2): 8,5 g Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4), 21,75 g Dikaliumhydrogenphosphat (K_2HPO_4), 33,4 g Dinatriumhydrogenphosphat-heptahydrat ($Na_2HPO_4 \cdot 7\ H_2O$) und 1,7 g Ammoniumchlorid (NH_4Cl)

Magnesiumsulfat-heptahydrat: 22,5 g $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$
Calciumchlorid: 27,5 g $CaCl_2$ (wasserfrei)
Eisen(III)-chlorid-hexahydrat: 0,25 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$

Alle Chemikalien wurden separat in Wasser gelöst, auf 1.000 mL verdünnt und homogenisiert. Die angesetzte Salzlösung wurde 1 zu 1.000 verdünnt. Nach Temperieren der Lösung auf 20°C wurde diese 1 Stunde belüftet, wobei die Gelöstsauerstoffkonzentration mindestens 8 mg/L betrug. Zum Animpfen des Verdünnungswassers wurden zu diesem 5 bis 20 mL kommunales Abwasser aus dem Hauptwasserkanal des Klärwerks Ruhleben zugegeben. Anschließend wurde das Wasser durch Dekantieren oder Grobfiltration von gröberen Feststoffen befreit.

Aus dem gemessenen CSB-Wert wird der BSB_5-Wert (ca. 80% des CSBs) abgeschätzt. Die benötigten Probevolumina und die eingesetzte Menge an Nitrifikationshemmstoff NTH 600 (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, 82362 Weilheim, Deutschland) wurden anhand Tab. 3.11 ermittelt. Die aufgeführten Probevolumina sind zwar ungerade (z.B. 432 mL), ermöglichen dadurch jedoch die vereinfachte BSB_{10}-Bestimmung mit geradzahligen Faktoren. Für die Abmessung wurden spezielle Überlaufmesskolben aus Braunglas verwendet, welche die Algenbildung verhindern. Mit Hilfe eines Magnetrührers und den dazugehörigen Magnetrührstäbchen wurde eine vollständige und kontinuierliche Durchmischung der Probe gewährleistet. Die Umwandlung von Ammonium zu Nitrat wurde durch den Nitrifikationshemmstoff verhindert. Bei dieser Reaktion würde ebenfalls Sauerstoff verbraucht werden, so dass der BSB-Wert verfälscht werden würden.

Tabelle 3.11.: Für die BSB-Messung benötigte Probevolumina und Mengen an Nitrifikationshemmstoff in Abhängigkeit vom BSB-Messbereich [WTW, 1996]

BSB-Messbereich [mg/L]	**Probevolumen [mL]**	**NTH 600 [Tropfen]**
0 - 40	432	9
0 - 80	365	7
0 - 200	250	5
0 - 400	164	3
0 - 800	97,0	2
0 - 2.000	43,5	1
0 - 4.000	22,7	1

BSB-System

Für die BSB-Messung wurde das OxiTop® Control 12 System der WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH eingesetzt (Abb. 3.11). Als Messintervall wurden 40 min gewählt, so dass für die BSB_{10}-Bestimmung in 10 Tagen 360 Werte aufgezeichnet wurden. Die Übertragung der Messwerte erfolgte mit dem OxiTop® Controller A121, auf dem die dazugehörige Achat OC Software installiert ist. Zahlreiche Beispiel-BSB-Kurven sind dem Anhang A zu entnehmen.

Abbildung 3.11.: OxiTop® Control 12 System der Fa. WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH [WTW, 1996]

3.2.2.3. Organisch gebundener Kohlenstoff und Stickstoff

Der organisch gebundene Kohlenstoff und der organisch gebundene Stickstoff werden als so genannte Summenparameter bestimmt. Summenparameter fassen unterschiedliche Stoffe mit einer gemeinsamen Eigenschaft zusammen. Da im Abwasser eine Vielzahl organischer Verbindungen unterschiedlichster Konzentrationen vorliegt, sind diese in Einzelanalysen nur schwer zu erfassen. Mit Hilfe von Summenparametern kann der Analysenaufwand reduziert und dennoch eine ausreichende Datenbasis für die Steuerung des Abwasserbehandlungsprozesses geschaffen werden. [Gujer, 2007; Riedel u. a., 2002]

Gesamter organischer Kohlenstoff

Zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC, engl. total organic carbon) werden grundsätzlich zwei unterschiedliche Oxidationsverfahren eingesetzt: die thermische Oxidation und die Oxidation mittels chemischer Hilfsmittel mit oder ohne UV-Licht-Einsatz [Gundelach und Litz, 1999]. Da in der vorliegenden Arbeit das thermische Oxidationsverfahren angewandt wurde, soll dieses im Folgenden näher erläutert werden.

Bei der thermischen Oxidation erfolgt die Verbrennung der organischen Kohlenstoffverbindungen unter Zufuhr von Luft in einem 700 bis 950°C heißen Ofen mit katalytischer Unterstützung. Dabei verdampft das Wasser und gelöste organische Verbindungen werden auf dem Oxidationskatalysator zu CO_2 oxidiert. Einfluss auf die Oxidationsrate haben der eingesetzte Katalysator, die Verweilzeit der Probe und des Trägergases im Ofen sowie die Verbrennungstemperatur. Wird letztere richtig gewählt, ist eine fast 100%-ige Erfassung des organischen Kohlenstoffs möglich. Schwierigkeiten entstehen bei hohen Salzfrachten der Probe, da es dann zu einer Versalzung des Ofenraums kommen kann. Durch entsprechende Ofenwechseleinrichtungen, vorgeheizte Ersatzöfen und/oder die Verdünnung der Probe kann der Salzakkumulation jedoch entgegengewirkt und der Wartungsaufwand gering gehalten werden. [Gundelach und Litz, 1999]

Das bei der Oxidation entstandene CO_2 wird mit dem Trägergas aus dem Verbrennungsofen ausgetragen und anschließend mittels beheiztem nichtdispersiven Infrarot (NDIR) - Gasanalysator selektiv erfasst. Hierbei werden die entstehenden CO_2-Peaks ähnlich wie bei chromatographischen Trennverfahren mit Hilfe eines Integrators ausgewertet. Der gemessene CO_2-Gehalt kann direkt in die enthaltene Kohlenstoffmenge in mg C/L (bezogen auf die wässrige Probe) umgerechnet werden. [Gundelach und Litz, 1999]

Gesamter organischer Stickstoff

Da in Abhängigkeit von der gewählten Methode stets ein bestimmter Anteil des anorganisch gebundenen Stickstoffs detektiert wird, kann nach Frimmel [1993] der organische Stickstoff nicht direkt gemessen werden. Dieser kann jedoch durch Substraktion der Nitrat-, Nitrit- und Ammoniumstickstoffkonzentration vom Gesamtstickstoff ermittelt werden. Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs ist nach DIN 38409-28[3] durch Aufschluss mit Devardascher Legierung oder nach DIN 38409-27[4] über die Reduzierung des Stickstoffs zu Ammoniak oder über die Verbrennung mit Sauerstoff bei hoher Temperatur möglich. Bei letzterem Verfahren wird die aus unterschiedlichen Stickstoffformen entstandene Menge an Stickstoffmonoxid (NO) mittels Detektor erfasst. Im Rahmen des Projekts wurde ein Chemilumineszenz-Detektor verwendet. Bei der Reaktion des entstandenen NO mit Ozon zu Stickstoffdioxid (NO_2) wird pro umgesetzten Molekül NO ein Lichtquant freigesetzt, welches zur Bestimmung der NO-Menge mittels Photomultiplier gemessen wird. [Frimmel, 1993]

TOC-Analysator für Einzelmessungen

Zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs und Stickstoffs in Abwasser- und Prozesswasserteilstromproben sowie für die versuchsbegleitende Analytik wurde der TOC-Analysator multi N/C 3100 der Analytik Jena AG (07745 Jena, Deutschland) eingesetzt. Dieser kann die genannten Summenparameter einzeln oder simultan bestimmen. In den 850°C heißen Verbrennungsofen werden 500 μL der Probe injiziert. Mit Hilfe eines NDIR- und eines Chemilumineszenz-Detektors erfolgte die Erfassung des bei der thermischen Oxidation ent-

[3] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung von gebundenem Stickstoff; Verfahren nach Reduktion mit Devardarscher Legierung und katalytischem Aufschluß (H 28), 1992-04-00

[4] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffs TN_b (H 27), 1992-07-00

standenen CO_2 bzw. NO. Die Software multiwin® diente der Datenerfassung und Integration der CO_2- und NO-Kurven. Jede Probe wurde standardmäßig drei Mal gemessen. Für ein aussagekräftiges Ergebnis wurde anschließend der Mittelwert aus allen drei Messungen gebildet. Wich ein Messwert sehr stark von den anderen beiden ab, wurden nur die beiden ähnlichen Messwerte zur Mittelwertbildung herangezogen. Den Aufbau des TOC-Analysators verdeutlicht das Fließbild in Abb. 3.12.

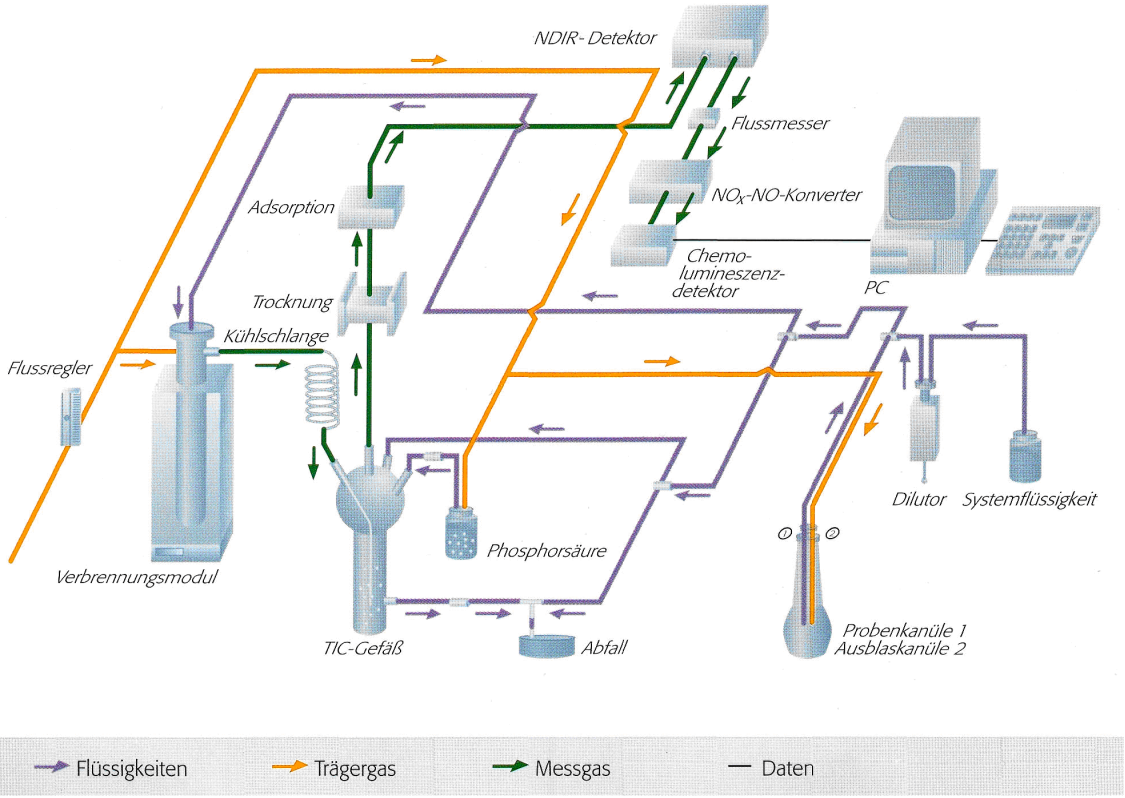


Abbildung 3.12.: Aufbau des TOC-Analysators multi N/C 3100 der Analytik Jena AG [Analytik Jena AG]

Probenvorbereitung

Vor der TOC/TN-Messung wurde die Probe zunächst auf den Messbereich des TOC-Analysators verdünnt. Anschließend erfolgte die automatische Zugabe von HCl zur Ansäuerung der Probe auf einen pH-Wert von ca. 2, wodurch die enthaltenen anorganischen Verbindungen (z.B. Carbonate, Hydrogencarbonate) zu ihren Salzen und CO_2 reagierten. Durch Strippen mit O_2 wurde der anorganische Kohlenstoff (TIC, engl. total inorganic carbon) als CO_2 aus der Probe ausgetrieben, wobei auch leichtflüchtige organische Verbindungen

entfernt wurden. Mit der so genannten Direktmethode wurde daher der nicht ausblasbare Kohlenstoff (NPOC, engl. non purgable organic carbon) bestimmt. Wurde die Probe zuvor mit 0,45 μm-Membranfiltern (Whatman GmbH) filtriert, wurde dieser als gelöster organischer Kohlenstoff (DOC, engl. dissolved organic carbon) interpretiert, andernfalls als TOC.

TOC-Analysator für kontinuierliche Messungen

Für die kontinuierliche Messung von Abwasserproben in der Brauerei E wurde der TOC-Analysator QuickTOCultra der Fa. LAR Prozess Analysers AG (12057 Berlin, Deutschland) eingesetzt. Dieser operiert mittels thermischer Oxidation gelöster Kohlenstoffverbindungen und anschließender Infrarot (IR)-Spektroskopie. Die Ermittlung des TOCs einer Flüssigprobe kann dabei je nach Einstellungen des Geräts mit verschiedenen Methoden erfolgen.

Die im Rahmen des Projekts ermittelten TOC-Werte wurden mit der so genannten Differenz-Methode gemessen. Dieses Verfahren beinhaltet für jedes TOC-Messergebnis zwei Messungen. Zunächst wird der gesamte Kohlenstoff (TC) der Probe bestimmt, anschließend der gesamte anorganische Kohlenstoff (TIC). Aus der Differenz ergibt sich der gesamte organische Kohlenstoff (TOC). Dieser Prozess wurde pro Messwert mindestens dreimal durchgeführt. Wenn die einzelnen Ergebnisse weniger als 5% auseinander lagen, wurde ihr arithmetisches Mittel gebildet. Wenn mindestens eines der drei Messergebnisse sich von den zugehörigen anderen Messergebnissen um mehr als 5% unterschied, wurde eine vierte Messung durchgeführt. Der größte Ausreißer wurde anschließend verworfen. Daraufhin wurde unabhängig von der Abweichung der verbliebenen drei Messergebnisse das arithmetische Mittel gebildet und als Messwert verwendet.

Messprozess

Mit einer Injektionsnadel wurde eine mittels Rührfischen homogenisierte Probe aus kontinuierlich durchströmten Probenahmegefäßen genommen. Die Probe wurde in einen Ofen überführt, wo sie bei 1200 $^{\circ}$C thermisch zu CO_2 oxidierte. Ein Trägergas führte das CO_2 anschließend zu einem IR-Detektor. Dieser ermittelte spektrometrisch jeweils so genannte Peaks, die das Messsignal im Laufe der Zeit wiedergeben. Die Fläche der Peaks ist proportional der gemessenen CO_2-Konzentration, die dem TC der Probe entspricht.

Nachdem das erste Messergebnis aufgenommen worden war, wurde eine zweite Probe genommen, deren gebundener CO_2-Gehalt gelöst wurde, indem sie in ein Gefäß mit Phosphorsäurelösung überführt wurde. Anschließend wurde dieses CO_2 von dem Trägergas ebenfalls zum IR-Detektor geführt. Der dort daraufhin ermittelte TC ist gleich dem TIC der ursprünglichen Probe, da die Phosphorsäurelösung nur die anorganischen Kohlenstoffverbindungen löste, indem sie den pH-Wert senkte. Zwischen jedem Prozessschritt wurde die Injektionsnadel gespült.

Das Trägergas darf dabei keinen Kohlenstoff enthalten, da dies sämtliche Messwerte unbekannt erhöhen würde. Daher wurde die im Rahmen der Messungen als Trägergas verwendete Umgebungsluft in mehreren Schritten aufbereitet. Die Aufbereitung beinhaltete eine Partikel- und Wasserabscheidung sowie eine Überführung der Luft über Aktivkohle und so genannte Soda lime pellets. Die Aktivkohle entfernte den flüchtigen organischen Kohlenstoff (VOC) aus der Umgebungsluft und die Soda lime pellets das CO_2. Die Phosphorsäurelösung hatte einen Phosphorsäureanteil von 1 Vol.-%. Bei dem Spülwasser handelte es sich um destilliertes Wasser, aus dem mittels Phosphorsäure das gelöste Gas entfernt wurde. Der Phosphorsäureanteil des Spülwassers lag bei 1 mL/L.

3.2.3. Physikalische Parameter

3.2.3.1. Trockensubstanz

Nach DIN EN 1085[1] bezeichnet der Trockensubstanz (TS)-Gehalt die Konzentration der Summe aus gelösten, suspendierten und aufschwimmenden Stoffen. Der TS-Gehalt setzt sich aus einem organischen und anorganischen Anteil zusammen. Die TS-Bestimmung erfolgt über den Wassergehalt der Probe. Unter dem Wassergehalt wird nach DIN 38414-2[5] der Gewichtsverlust der Probe nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C verstanden. Hierbei werden leicht zersetzbare oder flüchtige Stoffe miterfasst, währenddessen Kristallwasser erst bei höheren Temperaturen bis ca. 180°C entweicht.

[5] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S 2), DIN 38414-2:1984

Zur Bestimmung des TS-Gehalts wurde das Feuchtemessgerät XM66 der Fa. Precisa (8953 Dietikon, Schweiz) eingesetzt, welches schnelle Resultate für Klärschlamm und Abwasseranlagen liefert. Für die Messung werden einige mL der Probe auf eine Probenschale gegeben und bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend kann der TS-Gehalt in g/L abgelesen werden.

3.2.3.2. pH-Wert

Für die Messung des pH-Werts wurde das Mikroprozessor pH-Meter pH 537 der Fa. WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH verwendet. Die 2-Punkt-Kalibrierung des Gerätes erfolgt unter Verwendung zweier Pufferlösungen mit den pH-Werten 4 und 7. Über einen angeschlossenen Temperaturfühler wird die Temperaturkompensation automatisch vorgenommen.

Vor der pH-Wert-Messung wurde die Messelektrode mit destilliertem Wasser gespült. Diese wurde anschließend in die Messlösung eingetaucht, um unter langsamem und gleichmäßigem Rühren einen stabilen Messwert zu ermitteln. Nach dem Messvorgang wurde die Elektrode gründlich mit destilliertem Wasser gesäubert. Bei stark anhaftendem Schmutz wurde für die Reinigung der Elektrode eine Spülmittellösung eingesetzt.

3.2.3.3. Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte mit dem Portamess 913 Cond der Fa. Knick Elektronische Messgeräte GmbH Co. (14134 Berlin, Deutschland), mit welchem sich auch Temperatur, Salinität und gelöste Salze (TDS, engl. total dissolved solids) messen lassen. Die Kalibrierung des Geräts kann durch die direkte Eingabe von Zellkonstanten, mit 0,1 oder 0,01 molarer Kaliumchlorid-Lösung oder einer beliebigen Kalibrierlösung vorgenommen werden. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitselektrode wird über einen angeschlossenen Temperaturfühler automatisch kompensiert.

Vor der Leitfähigkeitsmessung wurde die Messelektrode mit destilliertem Wasser gespült. Diese wurde anschließend in die Messlösung getaucht, um unter langsamem und gleichmäßigem

Rühren einen stabilen Messwert zu ermitteln. Nach dem Messvorgang wurde die Elektrode gründlich mit destilliertem Wasser gesäubert. Bei stark anhaftendem Schmutz wurde für die Reinigung der Elektrode eine Spülmittellösung eingesetzt.

3.3. Aufbau der Versuchsanlagen

3.3.1. Labormembran-Testanlage LSta80

Für die Testzellenuntersuchungen wurde die Labormembran-Testanlage LSta80 der Firma SIMA-tec (41366 Schwalmtal, Deutschland) genutzt. Diese eignet sich für die Durchführung von Versuchen im Bereich MF, UF, NF und RO. Es können organische Flachmembranen mit einer aktiven Membranfläche von 85,6 cm^2 getestet werden.

Mögliche Anwendungen sind [SIMA-tec GmbH, 2009]:

- Versuche zum Vergleich verschiedener Membranmaterialien und/oder Strömungshilfen
- Versuche zur Optimierung von Prozessparametern industrieller Anwendungen
- Langzeitversuche zur Überprüfung des Membranlangzeitverhaltens
- Aufarbeitung kleiner Rohstoffmengen

Abb. 3.13 zeigt das vereinfachte Verfahrensfließbild und die Ansicht der eingesetzten Labormembran-Testanlage LSta80. Der doppelwandige Vorlagebehälter (B1) hat ein Fassungsvermögen von 7,5 L und kann mittels externem Thermostaten temperiert werden. Der Anlagenbetrieb ist bis maximal 60°C möglich. Weiterhin beinhaltet die Anlage eine Hochdruckpumpe mit drehzahlvariablem Motorantrieb (P1), ein Druckregulierventil mit geregelter Steuerung (X1) und eine Flachmembranzelle (F1). In die Zelle können Spacermaterialien von 33 bis 75 mil[6] eingebaut werden, durch die unterhalb und parallel zur Membran der Feedvolumenstrom strömt. Auf Grund der Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite passieren die permiierenden Komponenten die Membran, werden über zwei Permeatsammelplatten zu einer zentralen Stelle geleitet und aus der Zelle abgeführt. Für die Entnahme von Feed-, Permeat- und Konzentratproben sowie die Entleerung der Testanlage sind mehrere Ventile vorgesehen (X2 .. X5). [SIMA-tec GmbH, 2009]

Zur Ermittlung des TMP befinden sich vor und nach der Membran zwei Drucksensoren (0 .. 100 bar). Ein magnetisch-induktives Durchflussmessgerät (MID) mit Digitalanzeige ist

[6] 1 mil = $1/10^3$ inch = 0,0254 mm

nach der Druckentlastung über das Druckhalteventil zur Überwachung der Überströmgeschwindigkeit angeordnet. Als Trockenlaufschutz der Pumpe dient die Füllstandsmessung im Vorlagebehälter, welche über zwei Schaltpunkte eine schaltbare Steckdose ansteuert und somit das Nachfüllen von Testmedium ermöglicht. Zwei Regler erlauben den Betrieb der Anlage bei konstantem Druck oder konstantem Permeatvolumenstrom. Alle Ströme sind mit Volumenstrom- und Leitfähigkeitsmessgeräten ausgestattet, so dass die Filtrationsleistung und der Membranrückhalt überwacht werden können. Die gemessenen Membranleistungsdaten werden kontinuierlich aufgezeichnet und auf einem Messcomputer visualisiert. [SIMA-tec GmbH, 2009]

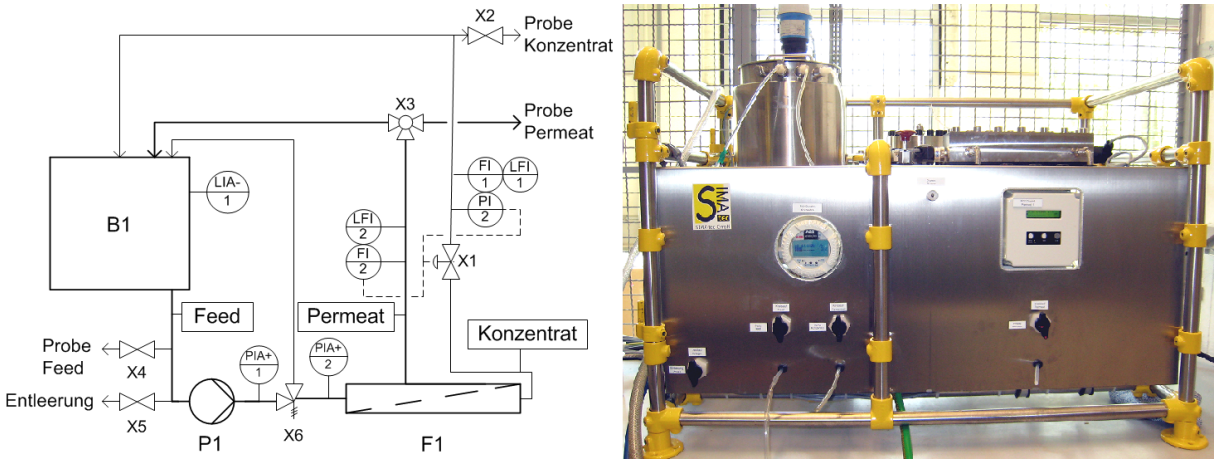


Abbildung 3.13.: Vereinfachtes Verfahrensfließbild und Ansicht der Labormembran-Testanlage LSta80 [SIMA-tec GmbH, 2009]

3.3.2. Technikumsanlage MF/UF

Im Rahmen des Projekts wurde eine Technikumsanlage für die MF und UF aufgebaut, die die Untersuchung von Rohrmodulen mit einer aktiven Membranfläche in der Größenordnung von 0,3 m^2 ermöglicht. Die MF/UF-Anlage ist für einen maximalen Betriebsdruck von 10 bar ausgelegt und ermöglicht den einfachen Zulaufbetrieb, d.h. das Konzentrat wird vollständig in den drucklosen Vorlagetank rückgeführt und dort mit der Feedlösung vermischt. Abb. 3.14 zeigt das vereinfachte Verfahrensfließbild und die Ansicht der MF/UF-Technikumsanlage.

Die Druckerhöhungspumpe (P1) ist über eine flexible Zulaufleitung an den Vorlagetank (B1) angeschlossen. Der Vorlagetank hat ein Fassungsvermögen von maximal 300 L und verfügt über ein Auslassventil, über das der Tank entleert werden kann. Die regelbare Druckerhöhungspumpe leitet die Feedlösung mit einem maximalen Fördervolumenstrom von 5,7 m^3/h dem Wärmetauscher (W1) zu. Dieser ist an einen Thermostaten angeschlossen, über den die Temperatur über die Versuchszeit konstant gehalten werden kann. Aus Sicherheitsgründen ist nach der Pumpe ein Überdruckventil (X2) angeordnet. Dieses öffnet sich bei einem voreingestellten Grenzdruck, so dass ein Teil des Feedstroms über einen Bypass wieder der Saugseite der Pumpe zugeführt wird.

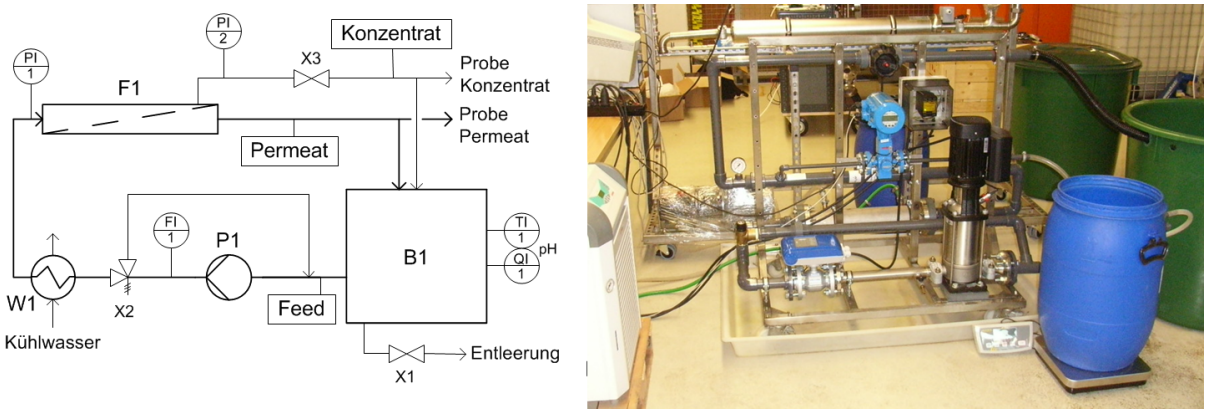


Abbildung 3.14.: Vereinfachtes Verfahrensfließbild und Ansicht der MF/UF-Technikumsanlage

Das Membranmodul (F1) ist in ein PVC-Gehäuse eingebaut und kann über Schraubverbindungen ein- und ausgebaut werden. Feedseitig wird der Zulaufvolumenstrom über ein MID mit Digitalanzeige ermittelt. Um die Miterfassung von Druckverlusten durch Umlenkungen oder sonstige Einbauten zu vermeiden sind die zwei Manometer für die Druckmessung so nah wie möglich vor und nach dem Membranmodul angeordnet. Im Vorlagetank werden der pH-Wert und die Temperatur gemessen. Der Permeatstrom kann flexibel in den Vorlagetank rückgeführt oder zur Aufkonzentrierung des Feeds in einem separaten Permeatsammelbehälter aufgefangen werden. Ist letzteres der Fall, kann die Permeatmasse mit einer Waage bestimmt werden. Alle Anlagenteile sind auf einem rollbaren Edelstahl-Gestell angebracht, das eine Breite von 80 cm aufweist.

3.3.3. Technikumsanlage NF/RO

Weiterhin wurde im Rahmen des Projekts eine Technikumsanlage für die NF und RO aufgebaut, mit der Spiralwickelmodule mit einer aktiven Membranfläche in der Größenordnung von 8 m^2 untersucht werden können. Die NF/RO-Anlage ist für einen maximalen Betriebsdruck von 40 bar ausgelegt, komplett in Edelstahl ausgeführt und ermöglicht den Rezirkulationsbetrieb, d.h. ein Teil des Konzentrats wird im Druckkreislauf wieder dem Feedstrom zugeführt. Diese Betriebsweise ist aus energetischer Sicht günstiger als der einfache Zulaufbetrieb (Vgl. Kap. 3.3.2). Bei Rückführung des Konzentrats in einen drucklosen Vorlagetank wird dieses auf Umgebungsdruck entspannt und die Zulaufpumpe muss erneut den vollen Betriebsdruck aufbringen. Wird das Konzentrat hingegen unter Druck im Kreislauf über das Modul gefördert, muss die Kreislaufpumpe lediglich die Druckverluste durch das Membranmodul, Umlenkungen oder sonstige im Druckkreislauf befindliche Einbauten ausgleichen, so dass sich in diesem Fall energetische Vorteile ergeben. Abb. 3.15 zeigt das vereinfachte Verfahrensfließbild und die Ansicht der NF/RO-Technikumsanlage.

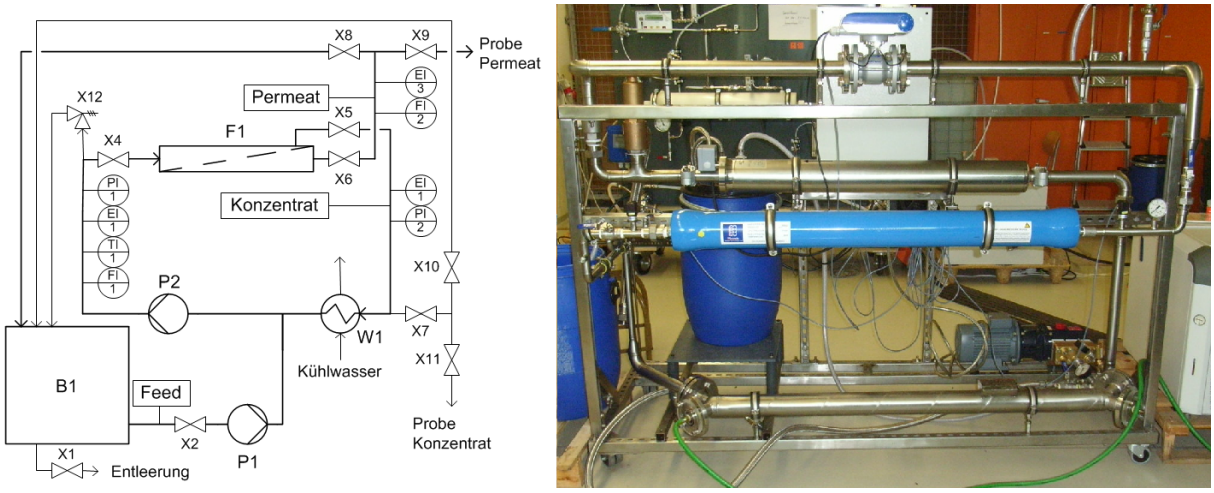


Abbildung 3.15.: Vereinfachtes Verfahrensfließbild und Ansicht der NF/RO-Technikumsanlage

Die Druckerhöhungspumpe (P1) ist über eine flexible, korrosionsbeständige Zulaufleitung an den Vorlagetank (B1) mit einem Fassungsvermögen von 50 L angeschlossen. In die Zulaufleitung ist ein manuell betriebener Kugelhahn eingebaut, falls Wartungsarbeiten an der Pumpe vorgenommen werden müssen. Die Druckerhöhungspumpe kann über einen FU-geregelten Elektromotor bei Drehzahlen zwischen 750 und 1.450 U/min betrieben werden

und fördert maximal 9 L/min. Über ein Druckrohr wird die Feedlösung der Kreislaufpumpe (P2) zugeführt. Der maximale Fördervolumenstrom im Druckkreislauf beträgt 5 m^3/h. Aus Sicherheitsgründen befindet sich hinter der Kreislaufpumpe ein Überströmventil, welches Rohrleitungen und Einbauten vor Überdruck schützt. Mit 44 bar liegt der Auslösedruck 10% über dem maximal zulässigen Betriebsdruck.

Vor dem Druckgehäuse sind ein MID mit Digitalanzeige sowie Messstellen für Temperatur und Leitfähigkeit vorgesehen. Um die Miterfassung von Druckverlusten durch Umlenkungen oder sonstige Einbauten zu vermeiden sind die zwei Manometer und digitalen Drucksensoren so nah wie möglich vor und nach dem Druckgehäuse angeordnet. Das Druckgehäuse ist lösbar mit dem Rohrsystem verschraubt, so dass das darin befindliche Membranmodul ein- und ausgebaut werden kann. Die Rohrleitungen vor und nach dem Druckgehäuse können über Ventile (X3 .. X5) abgesperrt werden, damit die Rohrleitungen beim Modulwechsel nicht vollständig entleert werden müssen.

Sowohl das Konzentrat als auch das Permeat können entweder in den Vorlagetank rückgeführt oder über die Probenahmehähne aus dem System entfernt werden. Wird das Permeat in einem Sammelbehälter aufgefangen, kann die Permeatmasse mit einer Waage bestimmt werden. Die Leitfähigkeit wird konzentrat- und permeatseitig gemessen. Im Druckkreislauf ist ein Wärmetauscher (W1) angeordnet, so dass mit Hilfe eines Thermostaten die Temperatur des Feedstroms konstant gehalten werden kann. Alle Anlagenteile sind auf einem rollbaren Edelstahl-Gestell angebracht, welches eine Breite von 90 cm aufweist.

3.3.4. Biologischer Reaktor

Die Versuche zum biologischen Abbau der Polyphenole werden in einer Blasensäule durchgeführt. Der zylindrische Reaktor hat einen Durchmesser von 0,25 m und wird als Batch-Reaktor betrieben. In Abb. 3.16 ist der Anlagenaufbau veranschaulicht.

Der Reaktorinhalt wird durch einen Membranbelüftungsteller, der den Boden des Reaktors bildet, mit Druckluft begast. Ein Schwebekörperdurchflussmessgerät dient der Messung des zugeführten Luftvolumenstroms. Dieser kann mit einem feinen Nadelventil eingestellt werden.

Zur Messung der Sauerstoffkonzentration, des pH-Wertes, der Temperatur und der Leitfähigkeit im Reaktor wird ein Teil des Abwassers durch eine Pumpe (P1) aus der Blasensäule entnommen und an verschiedenen Elektroden vorbeigeführt. Die entsprechenden Werte werden an den Messgeräten digital angezeigt und über eine Signalverarbeitung am angeschlossenen Messrechner gespeichert. Über einen Hahn am Messstreckenbypass besteht die Möglichkeit zur Probennahme für weitere Analysen.

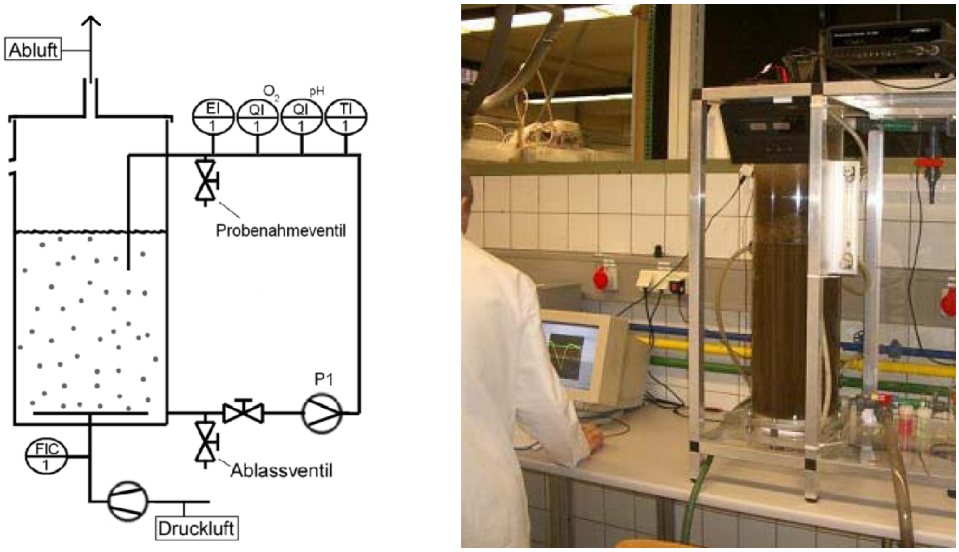


Abbildung 3.16.: Vereinfachtes Verfahrensfließbild und Ansicht des biologischen Reaktors

3.4. Versuchsdurchführung

3.4.1. Einfluss problematischer Prozesswasserteilströme auf die Filtrationseigenschaften des Gesamtablaufs**

3.4.1.1. Testzellenversuche**

Basierend auf den Ergebnissen der Abwasser- und Prozesswasserteilstromanalysen (Vgl. Kap. 4.1) wurden sechs Teilströme ausgewählt, die einen negativen Effekt auf die Filtrationsleistung von Membranen haben können. Es handelt sich hierbei um die PVPP-Ablauge, die Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller sowie die Abläufe der FRM und der Bandschmierung. Diese wurden in praxisnahen Konzentrationen dem Ablauf der Kläranlage (KA) der Brauerei E (Proben-Nr. E.8.4) zugesetzt und unter gleichen Versuchsbedingungen mit der UF behandelt. Die Filtration des KA-Ablaufs ohne Zugabe eines Teilstroms diente als Referenz. Die zugesetzten Teilströme wurden vor Versuchsbeginn mit HCl neutralisiert und anschließend zusammen mit dem KA-Ablauf mit Papierfiltern (Porengröße: 4-7 μm; Whatman GmbH, 37586 Dassel, Deutschland) vorbehandelt. Um möglichst repräsentative Ergebnisse zu erzielen, wurden die Versuche zwei-, bei großen Abweichungen dreifach unter Verwendung von unterschiedlich stark belasteten Teilströmen aus den Brauereien D, E und G durchgeführt.

Für jeden Testzellenversuch wurde eine neue UF-Membran des Typs PM UH050 der Fa. Microdyn-Nadir (65203 Wiesbaden, Deutschland) verwendet. Diese besteht aus hydrophilisiertem Polyethersulfon (PESH) und weist eine Trenngrenze von 50 kDa auf. Weitere Membraneigenschaften sind dem Datenblatt in Anhang D zu entnehmen. Die Membran wurde wie folgt vorbehandelt: Zunächst wurde die Membran 1 h in 25%-iger Isopropanollösung eingeweicht, mit VE-Wasser freigespült und 1 h in VE-Wasser gelagert. Danach wurde das VE-Wasser gewechselt und die Membran für mindestens drei Stunden, i.d.R. jedoch über Nacht darin gelagert. Die Vorbehandlung der Membran ist unabdingbar hinsichtlich der Foulingkontrolle, da das Foulingverhalten der Membran neben der Porengröße und der Oberflächenrauhigkeit wesentlich durch die Benetzbarkeit mit Wasser bestimmt wird. Hydrophobe Membranoberflächen zeigen ein weitaus stärkeres Fouling als hydrophile, da durch die bei hydrophilen Membranen auf der Oberfläche ausgebildete Wasserschicht die

zurückgehaltenen Komponenten von dieser ferngehalten werden [Ohlrogge und Ebert, 2006; Yu u. a., 2005].

Während des Versuchs wurde das Permeat kontinuierlich aus dem Membransystem entfernt, so dass eine Volumenreduzierung und Aufkonzentrierung des Feeds erreicht wurde. Die Versuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Als Betriebsmodus wurde ein konstanter Permeatvolumenstrom von 0,6 L/h gewählt.
- Die Überströmgeschwindigkeit betrugt 17 cm/s.
- Es wurde ein 44 mil Spacer mit Rautenstruktur verwendet.
- Die durchschnittliche Temperatur des Filtrationsmediums betrug 22°C.
- Bei Erreichen des Grenzdrucks von 1,5 bar oder einer Füllstandshöhe im Vorlagebehälter von 10% wurde der Versuch abgebrochen.

Zu Beginn des Versuchs wurden der Feed- und Permeatvolumenstrom beprobt. Zu Versuchsende wurden Konzentrat- und Permeatproben genommen. In allen Proben wurden pH-Wert, Leitfähigkeit, DOC, TOC, CSB und TN bestimmt.

3.4.1.2. Technikumsversuche**

Wie bei den Testzellenversuchen wurden die als hinsichtlich der Membranfiltration problematischen Prozesswasserteilströme in praxisnahen Konzentrationen dem KA-Ablauf der Brauerei E (Proben-Nr. E.8.4) zugesetzt und unter gleichen Versuchsbedingungen mit der UF behandelt. Die Teilströme stammten aus den Brauereien E und G. Auch hier diente die Filtration des KA-Ablaufs ohne Teilstromzugabe als Referenz. Vor Versuchsbeginn wurde der KA-Ablauf mit Papierfiltern (Porengröße: 4-7 μm; Whatman GmbH) vorbehandelt. Auf eine Neutralisation der Teilströme wurde aus praktischen Gründen verzichtet. Begleituntersuchungen von Kambach [2012] haben gezeigt, dass sich die Filtrationsleistung bei vorheriger Neutralisation der Teilströme durch das Entstehen von Ausfällungen deutlich verschlechtert. Die anfänglichen Feedvolumina betrugen 75 L. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden die

Versuche stets zweifach durchgeführt.

Bei den Technikumsversuchen wurde ein *HyperFlux* Rohrmodul des Typs MO P13U(1m) I8 von der Fa. Berghof Holding GmbH & Co. KG (72800 Eningen, Deutschland) eingesetzt. Dieses enthält 13 PES-Rohrmembranen des Typs 37.05 I8 mit einer Trenngrenze von 5 kDa und weist eine aktive Membranfläche von insgesamt 0,31 m^2 auf. Weitere Membraneigenschaften können dem Datenblatt in Anhang D entnommen werden. Während des Versuchs wurde das Permeat kontinuierlich aus dem Membransystem entfernt, so dass eine Volumenreduzierung und Aufkonzentrierung des Feeds erreicht wurde.

Die Aufkonzentrierungsversuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Als Betriebsmodus wurde ein konstanter Druck von 1,5 bar gewählt.
- Die Überströmgeschwindigkeit betrugt 2,6 m/s.
- Die durchschnittliche Temperatur des Filtrationsmediums betrug 22°C.
- Die Versuche wurden bei Erreichen einer Versuchsdauer von 5 h abgebrochen.

Zu Beginn des Versuchs wurden der Feed- und Permeatvolumenstrom beprobt. Nach 2 h und zu Versuchsende wurden Konzentrat- und Permeatproben genommen. In allen Proben wurden pH-Wert, Leitfähigkeit, DOC, TOC, CSB und TN bestimmt. Um die Durchlässigkeit des Membranmoduls zu bestimmen wurden zu Beginn der Versuchsreihe und nach den Reinigungen zwischen den Versuchen Permeabilitätstests durchgeführt. Hierzu wurden der TMP beginnend bei 0 bar schrittweise um 0,5 bar auf 3 bar erhöht und der Permeatfluss aufgezeichnet. Als Filtrationsmedium wurde VE-Wasser eingesetzt.

Nach jedem Versuch wurde das Modul zwei bis drei Mal jeweils 15 min mit Trinkwasser (TW) gespült. Betrug die Permeabilität anschließend weniger als 70% (bezogen auf den anfänglichen Wert von 42,4 L/m^2 h bar) wurde i.d.R. eine zweistufige chemische Reinigung des Moduls vorgenommen. Zur Entfernung von organischem und biologischem Fouling wurde das Modul im ersten Schritt basisch gereinigt. Hierzu wurde das Reinigungsmittel P3-ultrasil 53

von der Fa. Ecolab GmbH & Co. KG (40554 Düsseldorf, Deutschland) in einer Konzentration von 10 g/L eingespült. Um den pH-Wert auf 10 anzuheben wurde zusätzlich 30%-ige NaOH-Lösung zudosiert. Anschließend wurde die basische Reinigungslösung bis zum Erreichen einer Temperatur von 35°C im Membransystem zirkuliert und wirkte bei abgeschalteter Anlage über Nacht ein. Im zweiten Schritt wurde zur Auflösung anorganischer Ausfällungen sauer gereinigt. Die Membrananlage wurde mit Trinkwasser befüllt und es wurde 30%-ige Phosphorsäure zugegeben bis sich ein pH-Wert von 2,5 einstellte. Die saure Reinigungslösung wurde ca. 0,5 h im Membransystem zirkuliert und wirkte ca. 3 h ein. Der detaillierte Reinigungsablauf ist Tab. 3.12 zu entnehmen.

Tabelle 3.12.: Ablauf der zweistufigen Membranreinigung bei den Technikumsversuchen

1 Basische Reinigung
1.1 Einspülen von TW mit P3-ultrasil 53 (c = 10 g/L)
1.2 Erhöhung des pH-Werts auf 10 mit 30%-iger NaOH-Lösung
1.3 Zirkulation und Aufheizung der basischen Reinigungslösung auf T = 35°C
1.4 Einwirken über Nacht
1.5 Erneutes Zirkulieren für ca. 0,5 h
1.6 Spülen des Membranmoduls mit TW
2 Saure Reinigung
2.1 Einspülen von TW mit 30%-iger Phosphorsäure (pH = 2,5)
2.2 Zirkulation der sauren Reinigungslösung für ca. 0,5 h
2.3 Einwirken über ca. 3 h
2.4 Spülen des Membranmoduls mit TW

3.4.2. Aufbereitung problematischer Prozesswasserteilströme**

3.4.2.1. PVPP-Ablauge**

A. Testzellenversuche**

Membran-Screening (Kreislaufversuche)

Die Auswahl der zu vergleichenden Membranen erfolgte in Abhängigkeit von den für diese Trennaufgabe gegebenen Rahmenbedingungen. Um die phenolischen Substanzen aus der PVPP-Ablauge abzutrennen, wird eine Membran benötigt, deren Trenngrenze kleiner ist als die Molmasse der abzutrennenden Komponenten. Protokatechusäure hat mit einer

Molmasse von 154,12 g/mol die geringste der ausgewählten Leitsubstanzen. Hingegen soll Natriumhydroxid (NaOH) mit einer Molmasse von 40 g/mol die Membran passieren, damit die recycelte PVPP-Ablauge im Regenerationsprozess wiederverwendet werden kann.

Weitere Kriterien bei der Membranauswahl sind der pH-Wert und die Temperatur des Filtrationsmediums. Auf Grund der enthaltenen Natronlauge weist die PVPP-Ablauge einen pH-Wert von ungefähr 13 auf, gegenüber dem die Membranen beständig sein müssen. Je nach Betrieb der Regeneration unterscheidet sich die Temperatur, mit der die PVPP-Ablauge anfällt, sie kann jedoch bis zu 85°C betragen [Kunze, 2011]. Ist die maximale Betriebstemperatur der Membranen niedriger, muss die PVPP-Ablauge vor der Filtration abgekühlt und zur Wiederverwendung im Stabilisierungsprozess erneut erwärmt werden. Temperaturbeständige Membranen ermöglichen daher Energieeinsparungen. Weiterhin sollten die Membranen über 200 ppm hinaus chlorbeständig sein. In Tab. 3.13 sind die an Hand der oben genannten Kriterien ausgewählten NF-Membranen der Firmen Microdyn-Nadir (65203 Wiesbaden, Deutschland) und Koch Membrane Systems (52072 Aachen, Deutschland, Abk. KMS) aufgelistet. Die Datenblätter zu den Membranen sind in Anhang D zu finden.

Tabelle 3.13.: Übersicht über die für die Regenerierung der PVPP-Ablauge ausgewählten NF-Membranen und deren Eigenschaften (PES = Polyethersulfon, PS = Polysulfon)

Hersteller	**Typ**	**Material**	**pH-Bereich** [-]	**T_{max}** [°C]	**p** [bar]	**MWCO** [Da]
Microdyn-Nadir	NP010	PES	0 - 14	95	min. 40	1040
Microdyn-Nadir	NP030	PES	0 - 14	95	min. 40	520
KMS	MPS-34	PS	0 - 14	70	max. 35	200

Die Kreislaufversuche wurden unter folgenden Betriebsbedingungen durchgeführt:

- Als Betriebsmodus wurde ein konstanter Druck gewählt.
- Die Überströmgeschwindigkeit betrug 31 cm/s.
- Es wurde ein 44 mil Spacer mit Rautenstruktur verwendet.
- Die durchschnittliche Temperatur des Filtrationsmediums betrug 22°C.
- Die Versuche wurden bei Erreichen einer Versuchsdauer von 48 h abgebrochen.

Die ausgewählten Membranen der Fa. Microdyn-Nadir erfordern einen minimalen Betriebsdruck von 40 bar. Um diesen einzuhalten wurden die damit durchgeführten Kreislaufversuche bei einem konstanten Druck von 42 bar durchgeführt. Auch beim Testen der Membran der Fa. KMS wurde ein konstanter Druck eingestellt um die Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten. Allerdings beträgt nach Herstellerangaben der maximale Betriebsdruck für diese Membran 35 bar, so dass die Testanlage bei 32 bar betrieben wurde.

Für jeden Testzellenversuch wurde eine neue Membran eingesetzt, die wie in Kap. 3.4.1.1 beschrieben vorbehandelt wurde. Als Filtrationsmedium wurde die PVPP-Ablauge der Brauerei G (Proben-Nr. G.3.2) eingesetzt. Der Feedvolumenstrom wurde zu Beginn des Versuchs beprobt. Permeatproben wurden zu Versuchsbeginn, nach 24 und nach 48 h genommen. In allen Proben wurden die Konzentrationen der sechs ausgewählten Polyphenole (s. Kap. 3.2.1.1) bestimmt. Aus den drei Permeatproben wurden Mittelwerte gebildet.

Aufkonzentrierungsversuche

Bei den Aufkonzentrierungsversuchen im Testzellenmaßstab wurde das Feedvolumen auf 10 Vol.-% reduziert, so dass die Permeatausbeute 90 Vol.-% betrug. Als Filtrationsmaterial wurde die Membran MPS-34 der Fa. KMS eingesetzt, da sich diese hinsichtlich der Reinigungsleistung für die gegebene Trennaufgabe am besten eignet (s. Kap. 4.3.2.1). Diese besteht aus Polysulfon und weist eine Trenngrenze von 200 Da auf. Beständigkeit gegenüber Laugen (bis pH 14) und hohen Temperaturen (bis 70°C) ist gegeben. Weitere Membraneigenschaften können dem Datenblatt in Anhang D entnommen werden.

Als Filtrationsmedium wurde die PVPP-Ablauge der Brauerei G (Proben-Nr. G.3.2) eingesetzt. Die Ablauge wurde im Abstand von mehreren Monaten zwei Mal beprobt. Zur Überprüfung des Ergebnisses wurde jeder Versuch zweifach durchgeführt. Für die Aufkonzentrierungsversuche ergibt sich daher eine Versuchsanzahl von n = 4. Zu Versuchsbeginn wurde der Feedstrom beprobt. Permeatproben wurden zu Versuchsbeginn, nach 23 h und 45 h genommen, Konzentratproben nach 23 h und 45 h. In allen Proben wurden TOC und TN bestimmt. Die Konzentrationen der sechs ausgewählten Polyphenole (s. Kap. 3.2.1.1) wurden im Feed zu Versuchsbeginn sowie in Permeat und Konzentrat nach 23 h und zu Versuchsende ermittelt.

Die Aufkonzentrierungsversuche wurden unter folgenden Betriebsbedingungen durchgeführt:

- Als Betriebsmodus wurde ein konstanter Druck von 20 bar gewählt.
- Die Überströmgeschwindigkeit betrug 31 cm/s.
- Es wurde ein 44 mil Spacer mit Rautenstruktur verwendet.
- Die durchschnittliche Temperatur des Filtrationsmediums betrug 22°C.
- Der Versuch wurde nach 45 h abgebrochen.

B. Technikumsversuche**

Bei den NF-Aufkonzentrierungsversuchen im Technikumsmaßstab wurden die Feedvolumina auf 40 Vol.-% reduziert. Als Filtrationsmedien wurden die PVPP-Ablaugen der Brauereien E und G (Proben-Nr. E.8.4 und G.8.4) eingesetzt, mit denen jeweils ein Versuch durchgeführt wurde. Die anfänglichen Feedvolumina betrugen 60 L.

Das eingesetzte Spiralwickelmodul SelRO® MPS-34 von der Fa. KMS besteht aus Polysulfon und weist eine Trenngrenze von 200 Da auf. Die aktive Membranfläche beträgt 5,6 m^2. Beständigkeit gegenüber Laugen (bis pH 14) und hohen Temperaturen (bis 70°C) ist gegeben. Weitere Membraneigenschaften können dem Datenblatt in Anhang D entnommen werden.

Die Aufkonzentrierungsversuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Als Betriebsmodus wurde ein konstanter Druck von 20 bar gewählt.
- Die Überströmgeschwindigkeit betrugt 0,1 m/s.
- Die durchschnittliche Temperatur des Filtrationsmediums betrug 22°C.
- Die Versuche wurden bei Erreichen einer Permeatausbeute von 60 Vol.-% abgebrochen.

Zu Beginn und Ende des Versuchs wurden der Konzentrat- und Permeatvolumenstrom beprobt. In allen Proben wurden pH-Wert, Leitfähigkeit, DOC, TOC, CSB und TN bestimmt. Um die Durchlässigkeit des Membranmoduls zu bestimmen wurden zu Beginn der Versuchsreihe

und nach den Reinigungen zwischen den Versuchen Permeabilitätstests mit VE-Wasser durchgeführt. Nach Beendigung der Versuchsreihe wurde eine zweistufige chemische Reinigung des Moduls nach dem in Tab. 3.12 beschriebenen Schema vorgenommen.

C. Aerober Abbau der Polyphenole**

Zur Adaption der heterotrophen Mikroorganismen wurden zunächst 20 L des vollbiologisch behandelten Ablaufs der Brauerei E (Proben-Nr. E.8.4) über sieben Tage im biologischen Reaktor belüftet. Der zugeführte Luftvolumenstrom betrug 6 L/min. Bei Unterschreiten einer TOC-Konzentration von 100 mg/L (im Abstand von 1 bis 3 Tagen) wurde eine synthetische Nährstofflösung zugegeben, deren Zusammensetzung Tab. 3.14 zu entnehmen ist. In der Adaptionsphase wurden morgens und abends sowie 5 min nach der Nährstoffzugabe TOC-Messungen vorgenommen. Das Biomassewachstum wurde anhand der TS-Konzentration im Abstand von drei bis vier Tagen überprüft. Zur Gewährleistung optimaler Wachstumsbedingungen für die Mikroorganismen wurden täglich der Sauerstoffgehalt und der pH-Wert gemessen. Bei zu hohen pH-Werten wurde der Reaktorinhalt mit 16%-iger HCl auf pH 8 angesäuert.

Tabelle 3.14.: Zusammensetzung der synthetischen Nährstofflösung für den aeroben Abbau

Nährstoff	**Einwaage [g/L Reaktorvolumen]**
Glucosemonohydrat	1,1
Harnstoff	0,114
Magnesiumsulfat	$50 \cdot 10^{-3}$
Kalziumchlorid	$3{,}75 \cdot 10^{-3}$
Kaliumhydrogenphosphat	$26{,}5 \cdot 10^{-3}$
Di-Kaliumhydrogenphosphat	$53{,}5 \cdot 10^{-3}$

Am 7. Versuchstag wurden dem KA-Ablauf 7,5 L PVPP-Ablauge der Brauerei G (Proben-Nr. G.3.2) hinzugefügt. Für aussagekräftige HPLC-Messungen der sechs ausgewählten Polyphenole sollte die Gesamtkonzentration mindestens im zweistelligen mg-Bereich liegen. Die Polyphenolkonzentrationen dürfen jedoch nicht zu hoch sein um eine hemmende Wirkung auf die heterotrophen Mikroorganismen auszuschließen. Das Mischungsverhältnis von 8:3 basiert daher auf den mittleren inhibitorischen Konzentrationen (IC_{50}-Werte) der sechs Polyphenole als Maß für deren toxische Wirkung (Tab. 3.15).

In der Versuchsphase wurden der Sauerstoffgehalt und pH-Wert weiterhin täglich gemessen und bei Abweichungen vom optimalen Bereich entsprechend angepasst. Morgens und abends wurden Proben für die Messung des TOCs und der Polyphenole entnommen. Der TS-Gehalt wurde nach Möglichkeit täglich bestimmt. Die Nährstoffzugabe erfolgte in Versuchsphase in Abstand von 4 Tagen und somit seltener als in der Adaptionsphase um zu gewährleisten, dass die Mikroorganismen die enthaltenen Polyphenole als Substrat nutzen.

Tabelle 3.15.: IC_{50}-Werte der sechs als Leitsubstanzen ausgewählten Polyphenole

Polyphenol	**IC_{50}-Wert [μg/mL]**	**Quelle**
Vanillinsäure	19	Blaschek u. a. [1997]
Gallussäure	1,3	Schäfer [2007]
Protokatechusäure	1,48	Schäfer [2007]
Catechin	8,26	Schäfer [2007]
Ferulasäure	11,38	Schäfer [2007]
p-Cumarsäure	n.a.	

3.4.2.2. Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller**

A. Testzellenversuche**

Membran-Screening (Kreislaufversuche)

Die Auswahl der zu vergleichenden Membranen erfolgte in Abhängigkeit von den für diese Trennaufgabe gegebenen Rahmenbedingungen. Zur alkalischen Reinigung der Anlagenkomponenten im Produktionsbereich (z.B. Tanks, Rohrleitungen, Verdampfer, etc.) wird üblicherweise 1-2%-ige NaOH-Lösung eingesetzt. Mit dieser werden abgelagerte Fette, Proteine und organische Stoffe ausgespült, welche bei Aufbereitung zur Wiederverwendung abgetrennt werden müssen. Hingegen soll NaOH mit einer Molmasse von 40 g/mol die Membran passieren. Weitere Kriterien bei der Membranauswahl sind der pH-Wert und die Temperatur des Filtrationsmediums. Auf Grund der enthaltenen Natronlauge weisen die Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller einen pH-Wert von ungefähr 13 auf, gegenüber dem die Membranen beständig sein müssen. In Abhängigkeit vom Betrieb können die Temperaturen der Stapellaugen bis zu 80°C betragen. Ist die maximale Betriebstemperatur der Membranen niedriger, müssen die Stapellaugen vor der Filtration abgekühlt und zur Wiederverwendung erneut erwärmt werden. Temperaturbeständige Membranen ermöglichen daher Energieeinsparungen. Weiter-

hin sollten die Membranen über 200 ppm chlorbeständig sein. In Tab. 3.16 sind die an Hand der oben genannten Kriterien ausgewählten NF-Membranen der Firmen Microdyn-Nadir und Koch Membrane Systems aufgelistet. Die Datenblätter zu den Membranen sind in Anhang D zu finden. [CUT Membrane Technolgy GmbH & Co. KG, 2005]

Tabelle 3.16.: Übersicht über die für die Aufbereitung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller ausgewählten NF-Membranen und deren Eigenschaften (PES = Polyethersulfon, PS = Polysulfon)

Hersteller	**Typ**	**Material**	**pH-Bereich** [-]	**T_{max}** [°C]	**p** [bar]	**MWCO** [Da]
Microdyn-Nadir	NP010	PES	0 - 14	95	min. 40	1040
Microdyn-Nadir	NP030	PES	0 - 14	95	min. 40	520
KMS	MPS-34	PS	0 - 14	70	max. 35	200

Die Kreislaufversuche wurden unter folgenden Betriebsbedingungen durchgeführt:

- Als Betriebsmodus wurde ein konstanter Druck gewählt.
- Die Überströmgeschwindigkeit betrug 31 cm/s.
- Es wurde ein 44 mil Spacer mit Rautenstruktur verwendet.
- Die durchschnittliche Temperatur des Filtrationsmediums betrug 22°C.
- Die Versuche wurden bei Erreichen einer Versuchsdauer von 48 h abgebrochen.

Die ausgewählten Membranen der Fa. Microdyn-Nadir erfordern einen minimalen Betriebsdruck von 40 bar. Um diesen einzuhalten wurden die damit durchgeführten Kreislaufversuche bei einem konstanten Druck von 42 bar durchgeführt. Auch beim Testen der Membran der Fa. KMS wurde ein konstanter Druck eingestellt um die Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten. Allerdings beträgt nach Herstellerangaben der maximale Betriebsdruck für diese Membran 35 bar, so dass die Testanlage bei 32 bar betrieben wurde.

Für jeden Testzellenversuch wurde eine neue Membran eingesetzt, die wie in Kap. 3.4.1.1 beschrieben vorbehandelt wurde. Als Filtrationsmedien wurden die Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller der Brauereien E und G (Proben-Nr. E.7.1 .. E.7.3 bzw. G.7.1 .. G.7.3) im

Mischungsverhältnis 2,1 : 3,1 : 2,2 eingesetzt. Zu Versuchsbeginn wurden der Feed- und der Permeatvolumenstrom beprobt. Zu Versuchsende wurden Konzentrat- und Permeatproben genommen. In allen Proben wurden pH-Wert, DOC, TOC und CSB bestimmt.

Aufkonzentrierungsversuche

Bei den Aufkonzentrierungsversuchen wurde das Feedvolumen auf 10 Vol.-% reduziert. Dementsprechend betrug die Permeatausbeute 90%. Als Filtrationsmaterial wurde die Membran MPS-34 der Fa. KMS eingesetzt, da sich diese hinsichtlich der Reinigungsleistung für die gegebene Trennaufgabe am besten eignet (s. Kap. 4.3.3.1). Als Filtrationsmedien wurden die Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller der Brauereien E und G (Proben-Nr. E.7.1 .. E.7.3 bzw. G.7.1 .. G.7.3) im Mischungsverhältnis 2,1 : 3,1 : 2,2 eingesetzt. Insgesamt wurden drei Versuche durchgeführt, aus denen der Mittelwert gebildet wurde.

Zu Beginn des Versuchs wurde der Feedstrom beprobt. Permeatproben wurden zu Versuchsbeginn, nach 24 h und nach 48 h genommen, Konzentratproben nach 24 h und nach 48 h. In allen Proben wurden pH-Wert, DOC, TOC und CSB bestimmt.

Die Aufkonzentrierungsversuche wurden unter folgenden Betriebsbedingungen durchgeführt:

- Als Betriebsmodus wurde ein konstanter Druck von 32 bar gewählt.
- Die Überströmgeschwindigkeit betrug 31 cm/s.
- Es wurde ein 44 mil Spacer mit Rautenstruktur verwendet.
- Die durchschnittliche Temperatur des Filtrationsmediums betrug 22°C.
- Der Versuch wurde nach 48 h abgebrochen.

B. Technikumsversuche**

Bei den NF-Aufkonzentrierungsversuchen im Technikumsmaßstab wurden die Feedvolumina auf 60 Vol.-% reduziert. Als Filtrationsmedien wurden die Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller der Brauereien E und G (Proben-Nr. E.7.1 .. E.7.3 bzw. G.7.1 .. G.7.3) im Mischungsverhältnis 2,1 : 3,1 : 2,2 eingesetzt, mit denen insgesamt zwei Versuche durchgeführt

wurden. Die anfänglichen Feedvolumina betrugen 75 L.

Das eingesetzte Spiralwickelmodul SelRO® MPS-34 von der Fa. KMS besteht aus Polysulfon und weist eine Trenngrenze von 200 Da auf. Die aktive Membranfläche beträgt 5,6 m^2. Beständigkeit gegenüber Laugen (bis pH 14) und hohen Temperaturen (bis 70°C) ist gegeben. Weitere Membraneigenschaften können dem Datenblatt in Anhang D entnommen werden.

Die Aufkonzentrierungsversuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Als Betriebsmodus wurde ein konstanter Druck von 20 bar gewählt.
- Die Überströmgeschwindigkeit betrugt 0,1 m/s.
- Die durchschnittliche Temperatur des Filtrationsmediums betrug 22°C.
- Die Versuche wurden bei Erreichen einer Permeatausbeute von 60 Vol.-% abgebrochen.

Zu Beginn und Ende des Versuchs wurden der Konzentrat- und Permeatvolumenstrom beprobt. In allen Proben wurden pH-Wert, Leitfähigkeit, DOC, TOC, CSB und TN bestimmt. Um die Durchlässigkeit des Membranmoduls zu bestimmen wurden zu Beginn der Versuchsreihe und nach den Reinigungen zwischen den Versuchen Permeabilitätstests mit VE-Wasser durchgeführt. Nach Beendigung der Versuchsreihe wurde eine zweistufige chemische Reinigung des Moduls nach dem in Tab. 3.12 beschriebenen Schema vorgenommen.

3.4.3. Einfluss der biologischen Behandlung auf die Filtrationseigenschaften des Gesamtablaufs*, **

3.4.3.1. Ultrafiltration*, **

Die Applikation von Membrantrennverfahren erfolgt als End-of-pipe-Ansatz stets in Kombination mit einer vorgeschalteten biologischen Abwasserbehandlung. Die Membrantrennverfahren sind zumeist zweistufig als Kombination von Poren- (MF/UF) und Lösungs-Diffusionsmembranen (NF/RO) ausgeführt. Ziel der im nachfolgenden Absatz hinsichtlich ihrer Durchführung beschriebenen Versuchsreihen war der Vergleich von Gesamtabläufen unterschiedlicher in der Brauindustrie umgesetzter Abwasserbehandlungsanlagen in Bezug

auf die Filtrierbarkeit in der UF- und RO-Stufe.

A. Testzellenversuche*

Für die Testzellenversuche wurden die Gesamtabläufe der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen der Beispielbetriebe D, E und F verwendet. Als Referenz in Form eines unbehandelten Brauereirohabwassers wurde der Gesamtablauf des M+A-Beckens der Brauerei B deklariert und eingesetzt. Zum Vergleich zwischen einer teilweise (ausschließlich anaerob) ausgeführten Vorbehandlung und einer vollbiologischen Reinigung wurde zusätzlich der Ablauf der Anaerob-Stufe der Brauerei E untersucht.

Die Abläufe wurden einleitend mit Papierfiltern (Porengröße: 4-7 μm) vorbehandelt. Auf Basis der Verdünnung mit VE-Wasser erfolgte für die Gesamtabläufe der Beispielbetriebe D, E und F sowie für den Ablauf der Anaerobstufe des Betriebes E einer Angleichung des CSB an die Ablaufqualität des Gesamtablaufs der Abwasserbehandlungsanlage der Brauerei D. Die Untersuchungen zur Filtrierbarkeit der vereinheitlichten Abläufe erfolgte mit einer Versuchsanzahl n = 5.

Für jeden Versuch wurde eine neue UF-Membran des Typs PM UH050 der Fa. Microdyn-Nadir (65203 Wiesbaden, Deutschland) verwendet. Diese besteht aus hydrophilisiertem Polyethersulfon (PESH) und weist eine Trenngrenze von 50 kDa auf. Weitere Membraneigenschaften sind dem Datenblatt in Anhang D zu entnehmen. Die Membran wurde wie folgt vorbehandelt: Zunächst wurde die Membran 1 h in 25%-iger Isopropanollösung eingeweicht, mit VE-Wasser freigespült und 1 h in VE-Wasser gelagert. Danach wurde das VE-Wasser gewechselt und die Membran für mindestens drei Stunden, i.d.R. darin gelagert.

Die Versuchsdurchführung erfolgte in Form von Aufkonzentrierungsversuchen, d.h. das Permeat wurde kontinuierlich aus dem Membransystem entfernt, so dass eine Volumenreduzierung des Feeds erreicht wurde. Die Versuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Als Betriebsmodus wurde ein konstanter Permeatvolumenstrom von 1 L/ h gewählt.
- Die Überströmgeschwindigkeit betrugt 14 cm/s.

- Es wurde ein 44 mil Spacer mit Rautenstruktur verwendet.
- Die durchschnittliche Temperatur des Filtrationsmediums betrug 21,5 °C.
- Bei Erreichen des Grenzdrucks von 5 bar wurde der Versuch abgebrochen.

Zu Beginn des Versuchs wurden der Feed- und Permeatvolumenstrom beprobt. Zu Versuchsende wurden Konzentrat- und Permeatproben genommen. Abschließend wurde der VE-Flux der benutzten Membranen ermittelt und in Relation zum VE-Flux der unbehandelten Membran gesetzt, der zu Beginn der Versuchsreihen bestimmt wurde.

B. Technikumsversuche**

Als Filtrationsmedien für die UF-Aufkonzentrierungsversuche im Technikumsmaßstab wurden das vollbiologisch behandelte Abwasser der Brauerei D (Proben-Nr. D.8.4), das anaerob behandelte Abwasser der Brauerei E (Proben-Nr. D.8.2.1) und das vollbiologisch behandelte Abwasser der Brauerei E (Proben-Nr. D.8.4) eingesetzt. Die Abläufe der Brauerei E wurden auf den CSB des Ablaufes der Brauerei D verdünnt und es wurden Feedvolumina von 75 L vorgelegt. Alle Abläufe wurden vor Versuchsbeginn mit Papierfiltern (Porengröße: 4-7 μm; Whatman GmbH) vorbehandelt. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden die Versuche stets zweifach durchgeführt.

Das verwendete *HyperFlux* Modul des Typs MO P13U(1m) I8 wurde von der Fa. Berghof Holding GmbH & Co. KG (72800 Eningen, Deutschland) hergestellt. Dieses enthält 13 PES-Rohrmembranen des Typs 37.05 I8 mit einer Trenngrenze von 5 kDa und weist eine aktive Membranfläche von insgesamt 0,31 m^2 auf. Weitere Membraneigenschaften können dem Datenblatt in Anhang D entnommen werden. Während des Versuchs wurde das Permeat kontinuierlich aus dem Membransystem entfernt, so dass eine Volumenreduzierung und Aufkonzentrierung des Feeds erreicht wurde.

Die Aufkonzentrierungsversuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Als Betriebsmodus wurde ein konstanter Druck von 1,5 bar gewählt.
- Die Überströmgeschwindigkeit betrugt 2,6 m/s.

- Die durchschnittliche Temperatur des Filtrationsmediums betrug 22°C.
- Die Versuche wurden bei Erreichen einer Versuchsdauer von 5 h abgebrochen.

Permeat- und Konzentratproben wurden jeweils zu Versuchsbeginn, nach 3 h und zu Versuchsende genommen. In allen Proben wurden pH-Wert, Leitfähigkeit, DOC, TOC und CSB gemessen. Um die Durchlässigkeit des Membranmoduls zu bestimmen wurden zu Beginn der Versuchsreihe und nach den Reinigungen zwischen den Versuchen Permeabilitätstests mit VE-Wasser durchgeführt. Betrug die Permeabilität anschließend weniger als 70% (bezogen auf den anfänglichen Wert von 42,4 L/m^2 h bar) wurde i.d.R. eine zweistufige chemische Reinigung des Moduls nach dem in Tab. 3.12 beschriebenen Schema vorgenommen.

3.4.3.2. Umkehrmosmose*, **

A. Testzellenversuche*

wird noch ergänzt

B. Technikumsversuche**

Als Filtrationsmedien für die RO-Aufkonzentrierungsversuche wurden die UF-Permeate des vollbiologisch behandelten Abwassers der Brauerei D (Proben-Nr. D.8.4), des anaerob behandelten Abwassers der Brauerei E (Proben-Nr. D.8.2.1) und des vollbiologisch behandelten Abwassers der Brauerei E (Proben-Nr. D.8.4) eingesetzt. Aus technischen Gründen war die Aufkonzentrierung der Feedlösungen auf 40 Vol.-% begrenzt. Um bei verhältnismäßig geringen Feedvolumina von 70 L eine für den Vergleich der Filtrationsleistungen hinreichend lange Versuchszeit zu gewährleisten wurde anschließend auf Kreislaufbetrieb umgeschaltet, d.h. sowohl Permeat als auch Konzentrat wurden bei Erreichen einer Permeatausbeute von 60 Vol.-% in den Vorlagetank zurückgeführt. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden die Versuche stets zweifach durchgeführt.

In dem eingesetzten FILMTEC Spiralwickelmodul BW30-4040 der Fa. DOW (The Dow Chemical Company, Michigan/USA) ist eine Brackwassermembran aus Polyamid verbaut, die unter den Testbedingungen des Herstellers einen Rückhalt gegenüber NaCl von 99,5%

aufweist. Die aktive Membranfläche beträgt 7,2 m^2. Weitere Membraneigenschaften können dem Datenblatt in Anhang D entnommen werden.

Die Aufkonzentrierungsversuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Als Betriebsmodus wurde ein konstanter Druck von 10 bar gewählt.
- Die Überströmgeschwindigkeit betrugt 0,1 m/s.
- Die durchschnittliche Temperatur des Filtrationsmediums betrug 22°C.
- Die Versuche wurden bei Erreichen einer Versuchsdauer von 4 h abgebrochen.

Zu Versuchsbeginn, nach Erreichen einer Permeatausbeute von 60 Vol.-%, nach 2 h und nach 4 h wurden der Konzentrat- und der Permeatstrom beprobt. In allen Proben wurden pH-Wert, Leitfähigkeit und TOC gemessen. Um die Durchlässigkeit des Membranmoduls zu bestimmen wurden zu Beginn der Versuchsreihe und nach den Reinigungen zwischen den Versuchen Permeabilitätstests mit VE-Wasser durchgeführt. Betrug die Permeabilität nach der mechanischen Reinigung mit TW zu Versuchsende weniger als 70% (bezogen auf den anfänglichen Wert von 3,9 L/m^2 h bar) wurde i.d.R. eine zweistufige chemische Reinigung des Moduls nach dem in Tab. 3.12 beschriebenen Schema vorgenommen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Analyse und Kategorisierung von Abwasser- und Prozesswasserteilströmen aus Brauereien*, **

4.1.1. Gesamtabläufe biologischer Abwasserbehandlungsanlagen*

Wie bereits in Kap. 3.1 beschrieben ist die umfassende Beprobung von Beispielbetrieben in Bezug auf die spezifischen Gesamtabläufe der jeweiligen biologischen Abwasserbehandlungsanlagen sowie Brauchwasserteilströme Grundlage der inhaltlichen Umsetzung des Forschungs- & Entwicklungsprojekts „Verbesserung der Recyclingeigenschaften von Brauereiabwasser“. Ziel ist es den Einfluss der biologischen Abwasserbehandlung sowie ausgewählter Brauchwasserteilströme auf die Filtrierbarkeit des Gesamtablaufs unter Annahme des nachgeschalteten End-of-pipe-Einsatzes von Membranverfahren näher gehend zu untersuchen.

In Abb. 4.1 sind in diesem Zusammenhang die in den Versuchsreihen zum Einfluss der biologischen Behandlung auf die Filtrationseigenschaften des Gesamtablaufs (Vgl. Kap. 4.4) untersuchten Gesamtabläufe der Beispielbetriebe B, D, E und F hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Charakterisierung abgebildet.

Erwartungsgemäß beinhaltet der unbehandelte Gesamtablauf der Brauerei B die größte Schmutzfracht mit einem CSB von ca. 2000 mg O_2/L. Auch die Parameter Gesamtstickstoff (TN) und nichtionische Tenside liegen mit 35 bzw. 17 mg/L am höchsten. Dem gegenüber zeigt der Gesamtablauf der Brauerei D entsprechend der Auslegung der Anaerob-Aerob-Anlage zur Direkteinleitung am Betriebsstandort (Vgl. Kap. 3.1) die besten Ablaufwerte. Dazwischen bewegen sich die Gesamtabläufe der Brauereien E und F als Indirekteinleiter. Der Vergleich zwischen den Abläufen E* (nach der Anaerob-Stufe) und E** (Klarablauf nach

anaerobe sowie aerober Behandlung) verdeutlicht den zunehmenden Abbaugrad innerhalb der Abwasserbehandlungsanlage.

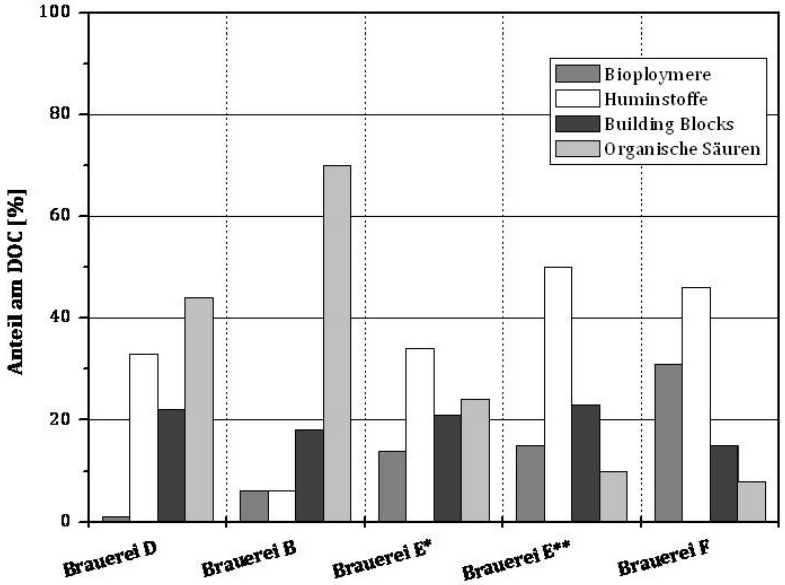


Abbildung 4.1.: Physikalisch-chemische Charakterisierung des Rohabwassers der Brauerei B, der Gesamtabläufe der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen der Brauereien D, E(**) und F sowie des Ablaufs der Anaerob-Stufe der Abwasserbehandlungsanlage der Brauerei E(*)

In Abb. 4.2 und 4.3 erfolgt eine näher gehende Differenzierung der organischen Belastungen der verschiedenen Abläufe auf Basis der Parameter TOC, DOC sowie der Fraktionierung des DOC in Biopolymere, Huminstoffe, Building Blocks und organische Säuren. Wie aus den Abbildungen eindeutig hervor geht, bedingt die biologische Abwasserbehandlung nicht nur einen Abbau organischer Verbindungen, sondern führt in Abhängigkeit der Verfahrensweisen zu einer Transformation, d.h. Überführung in spezifische Intermediär- und Abbauprodukte.

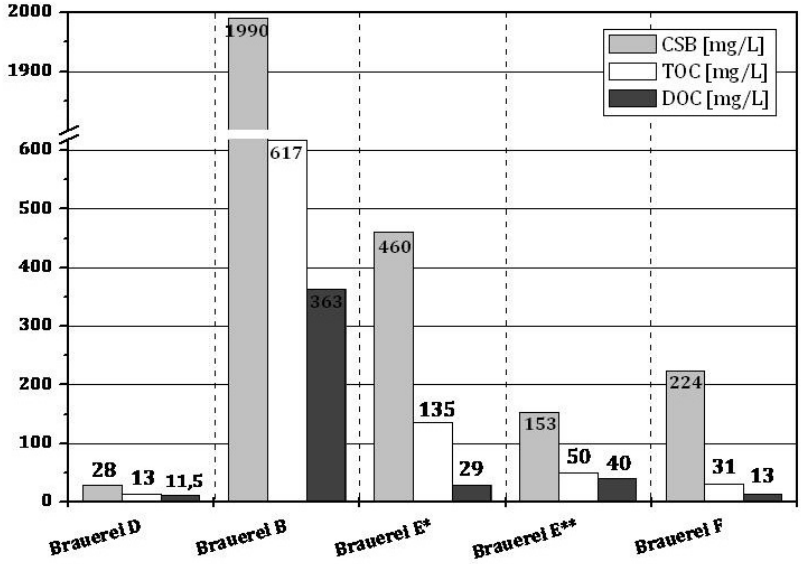


Abbildung 4.2.: CSB, TOC und DOC des Rohabwassers der Brauerei B, der Gesamtabläufe der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen der Brauereien D, E(**) und F sowie des Ablaufs der Anaerob-Stufe der Abwasserbehandlungsanlage der Brauerei E(*)

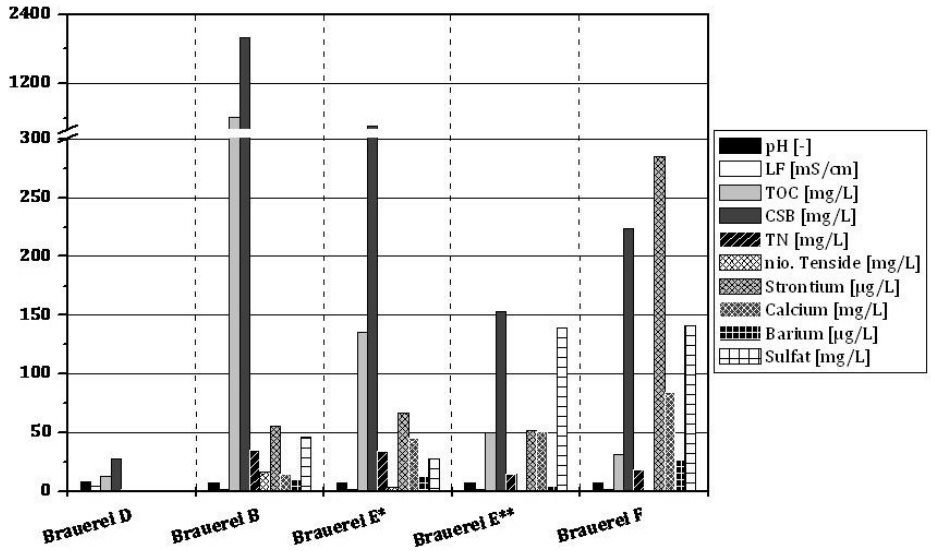


Abbildung 4.3.: Differenzierter DOC des Rohabwassers der Brauerei B, der Gesamtabläufe der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen der Brauereien D, E(**) und F sowie des Ablaufs der Anaerob-Stufe der Abwasserbehandlungsanlage der Brauerei E(*)

4.1.2. Prozesswasserteilströme*

Neben den Gesamtabläufen der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen der untersuchten Beispielbetriebe wurden auch ausgewählte Prozessteilströme einer physikalisch-chemischen Charakterisierung zugeführt (Abb. 4.4). Auf Basis dieser Untersuchungen wurden vor allem Stapellaugen aus den Produktionsbereichen Würzebereitung (Sudhaus), Gärung und Filtration, Regenerationslauge der PVPP-Stabilisierung und Bandschmiermittelabläufe der Kettenmatten innerhalb der Abfüllung vor dem Hintergrund hoher Salzfrachten und organischer Schmutzfrachten sowie einer teils schlechten biologischen Abbaubarkeit als kritische Prozessteilströme deklariert und für die Untersuchungen zum Einfluss problematischer Teilströme (Vgl. Kap. 4.2) und deren Aufbereitung (Vgl. Kap. 4.3) herangezogen.

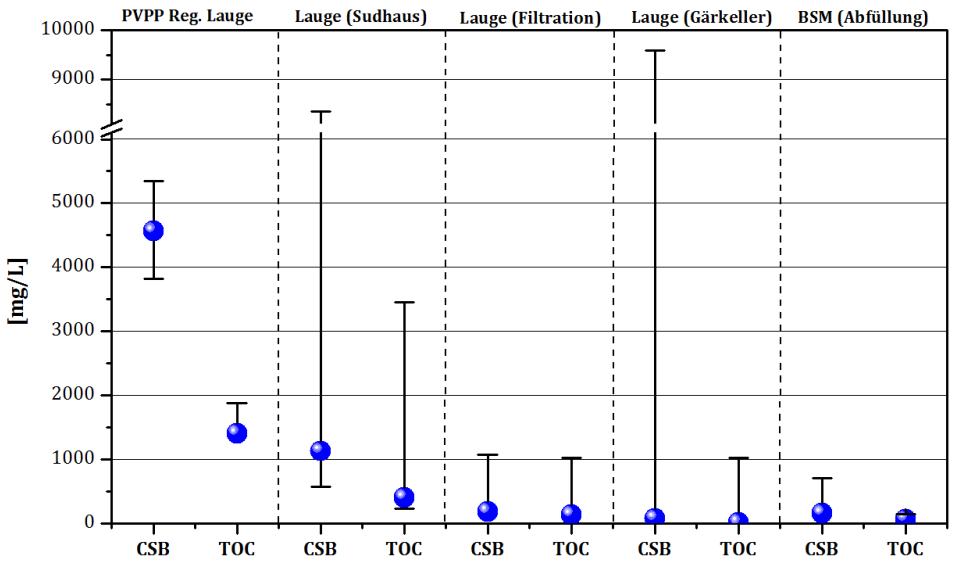


Abbildung 4.4.: Übersicht zu den organischen Belastungen ausgewählter Prozessteilströme der Beispielbetriebe A bis F; Darstellung der Mittelwerte sowie der Spannweiten aller Beprobungen

4.1.3. Kontinuierliche TOC-Messungen in der Brauerei E**

Die Zusammensetzung von Brauereiabwasser unterliegt sehr starken Schwankungen und ist von mehreren Faktoren abhängig. Neben dem Produktionsspektrum, der Art der Abfüllung und dem Chemikalieneinsatz ist auch die Produktionsganglinie innerhalb einer Produktionswoche ausschlaggebend [Ahrens, 2008]. Um den Einfluss dieser Faktoren besser bewerten zu können, wurden über einen Zeitraum von drei Wochen kontinuierliche TOC-Messungen an vier verschiedenen Stellen im Abwasseraufbereitungsprozess der Brauerei E vorgenommen. Der Aufbau der Abwasseraufbehandlungsanlage der Brauerei ist Kap. 3.1.1 zu entnehmen.

Abb. 4.5 zeigt den Konzentrationsverlauf des TOCs im KA-Zulauf, Zulauf IC-Reaktor, Zulauf CIRCOX-Reaktor und KA-Ablauf der Brauerei E über den genannten Messzeitraum. Hierbei wurden einzelne Messwerte, die zu große Abweichungen von den übrigen aufwiesen, aus der Graphik entfernt, da diese nicht repräsentativ sind. Havariebedingt konnten in der ersten Untersuchungswoche keine TOC-Messungen im KA-Zulauf vorgenommen werden, so dass diese theoretisch berechnet wurden.

Im KA-Ablauf zeigten sich deutliche Schwankungen des TOCs, obwohl im Pumbenbehälter bereits eine erste Vergleichmäßigung des Rohabwassers stattfand. Alle anderen Messwerte unterlagen durch die längeren Aufenthaltszeiten in den verschiedenen Reaktoren und Tanks einer stärkeren Vergleichmäßigung. Der Konzentrationsabfall des TOCs zwischen den Messpunkten des KA-Zulaufs und des Zulaufs der IC-Reaktoren ist in der Rückführung des Abwassers begründet. Durch das gewählte Abwasseraufbereitungskonzept der Brauerei E wurde eine weitgehende Elimination des organischen Kohlenstoffs erzielt, so dass im KA-Ablauf durchschnittlich 25 mg TOC/L gemessen wurden.

Ein typischer Wochenverlauf des TOCs im KA-Zulauf, Zulauf IC-Reaktor, Zulauf CIRCOX-Reaktor und KA-Ablauf der Brauerei E ist in Abb. 4.6 dargestellt. Die größte Belastungsspitze des Rohabwassers trat zum Wochenende hin auf. Diese ist auf groß angelegte Reinigungen der Produktionsanlagen zurückzuführen, die zum Ende der Produktionswoche durchgeführt wurden. Am Mittwoch fand eine Zwischenreinigung statt, so dass sich auch am 9. Mess-

tag ein Anstieg der TOC-Konzentration im KA-Zulauf zeigte. Mit den Reinigungslösungen gelangten hohe organische Frachten ins Abwassers, die auch Auswirkungen auf die TOC-Konzentrationen in der biologischen Behandlung hatten. Durch die Zusammenführung der Reinigungslösungen mit dem Gesamtablauf der Brauerei, wurden die Belastungsspitzen jedoch abgepuffert.

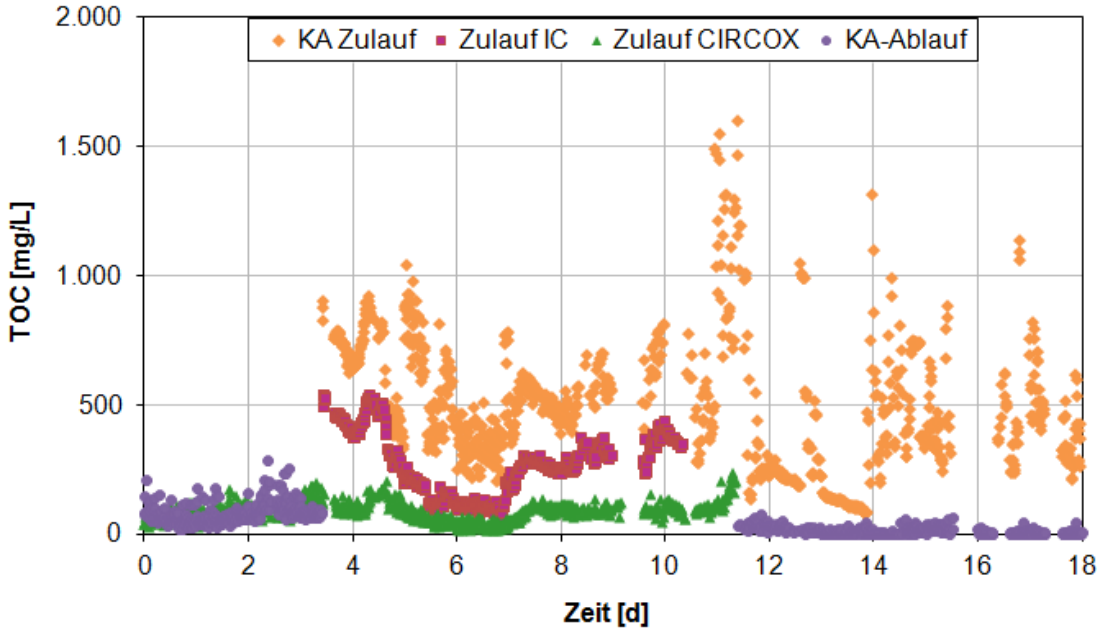


Abbildung 4.5.: Kontinuierliche TOC-Messungen im KA-Zulauf, Zulauf IC-Reaktor, Zulauf CIRCOX-Reaktor und KA-Ablauf der Brauerei E über einen Zeitraum von drei Wochen

Die Abwasserbelastung am Samstag und Sonntag ist vergleichsweise niedrig, da am Wochenende sämtliche kleinere Reinigungen, die werktags teilweise alle paar Stunden durchgeführt wurden, wegfielen und die Rezirkulation fast verdoppelt wurde. Die am 13. Messtag aufgetretene TOC-Spitze ist auf die Umstellung des Wochenendbetriebs auf Wochentagsbetrieb zurückzuführen. Die Messlücke zwischen dem 9. und 10. Messtag erklärt sich durch ein undichtes Septum im TOC-Analysator.

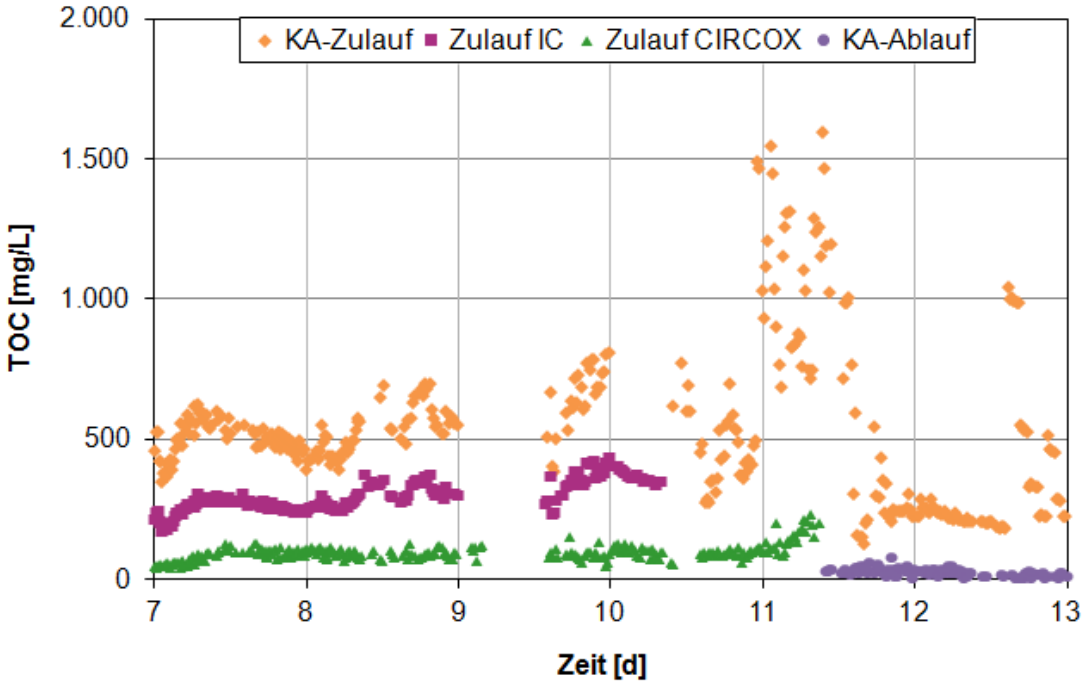


Abbildung 4.6.: Kontinuierliche TOC-Messungen im KA-Zulauf, Zulauf IC-Reaktor, Zulauf CIRCOX-Reaktor und KA-Ablauf der Brauerei E in einer Beispielwoche

4.2. Einfluss problematischer Prozesswasserteilströme auf die Filtrationseigenschaften des Gesamtablaufs**

4.2.1. Testzellenversuche**

Basierend auf den Analysenergebnissen (Vgl. Kap. 4.1) wurden sechs Prozesswasserteilströme ausgewählt, die einen negativen Effekt auf die Filtrationsleistung von Membranen haben können. Es handelt sich hierbei um die PVPP-Ablauge, die Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller sowie die Abläufe der FRM und der Bandschmierung. Diese wurden in praxisnahen Konzentrationen dem KA-Ablauf der Brauerei E (Proben-Nr. E.8.4) zugesetzt und unter gleichen Versuchsbedingungen mit UF behandelt, um deren Einfluss auf die Filtrationsleistung beschreiben zu können.

Den zeitlichen Verlauf des TMPs bei UF-Aufkonzentrierungsversuchen zur Beschreibung des Einflusses der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller zeigt Abb. 4.7. Das beste Filtrationsergebnis wurde bei Aufbereitung des KA-Ablaufs der Brauerei E (Proben-Nr. E.8.4) ohne Teilstromzugabe erzielt, welches bei diesen Untersuchungen als Referenz diente. In den ersten 3,5 Versuchsstunden stieg der TMP nur langsam exponentiell an, verlief dann auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau von ca. 0,3 bar und fiel bis zum Versuchsende nur geringfügig ab.

Wurde der KA-Ablauf mit Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller versetzt, verschlechterte sich die Filtrationsleistung in Abhängigkeit von der organischen Belastung des Feeds. Grundsätzlich war die Tendenz festzustellen, dass mit steigendem CSB ein steilerer und größerer Anstieg des TMPs verbunden ist. Bei Zugabe hoch belasteter Stapellaugen und Feed-CSB-Konzentrationen im Bereich von 422 bis 820 mg/L stieg der TMP sehr schnell exponentiell an und erreichte bereits nach 1 bzw. 1,5 h den Grenzdruck von 1,5 bar. Wurden hingegen schwach belastete Stapellaugen hinzugegeben, so dass die Feed-CSB-Konzentrationen im Bereich von 191 bis 323 mg/L lagen, stieg der TMP in den ersten Versuchsstunden nur langsam exponentiell an und fiel dann nach Erreichen eines bestimmten Maximalwertes im Bereich von 0,5 bis 0,8 bar wieder leicht ab. Im Vergleich zur Ultrafiltration des KA-Ablaufs ohne Teilstromzugabe war jedoch ein höheres Druckniveau zu verzeichnen,

so dass auch die Zugabe schwach belasteter Stapellaugen einen negativen Effekt auf die Filtrationsleistung erkennen ließ.

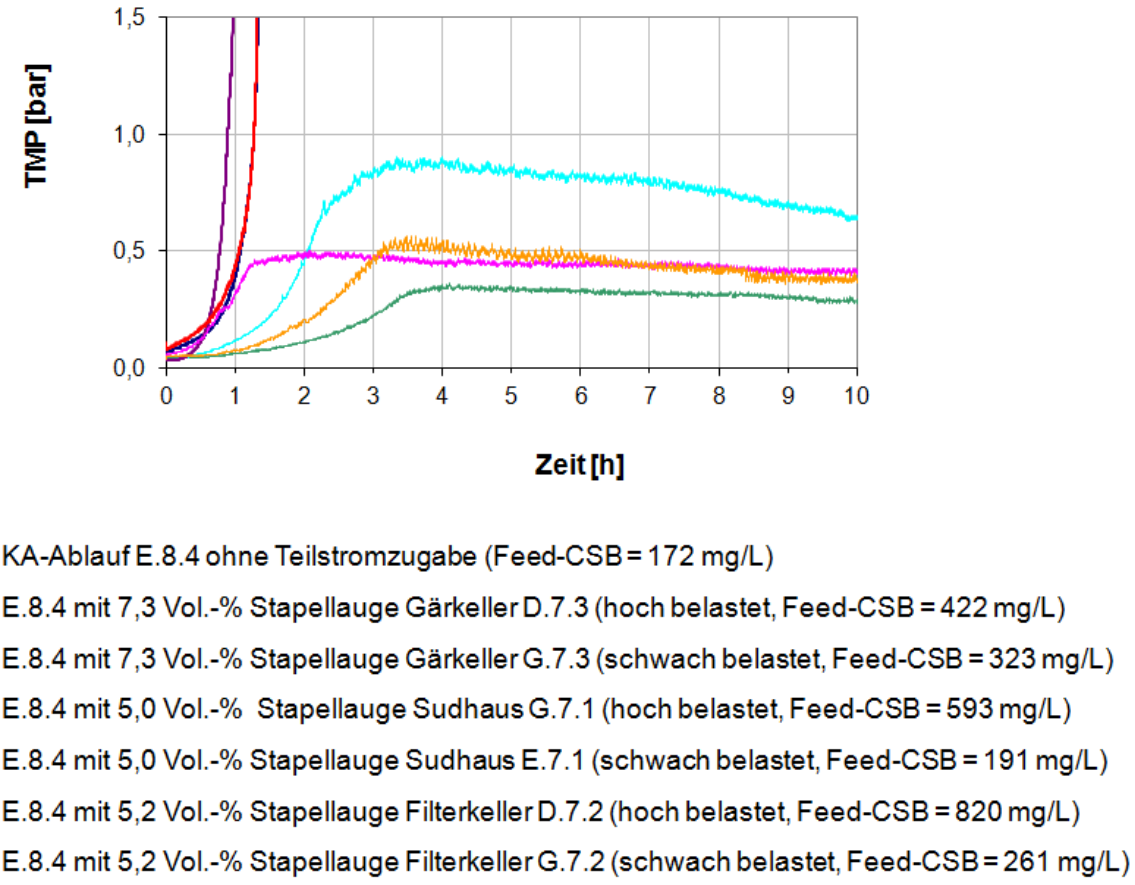


Abbildung 4.7.: UF vollbiologisch behandelten Brauereiabwassers unter praxisnaher Zugabe der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller im Testzellenmaßstab [UF-Membran PM UH050 der Fa. Microdyn-Nadir (PESH, 50 kDa), Aufkonzentrierung bis Erreichen des Grenzdrucks von 1,5 bar oder einer Permeatausbeute von 90 Vol.-%, konstanter Permeatvolumenstrom = 0,6 L/h, T = 22°C, Überströmgeschwindigkeit = 17 cm/s, Doppel- bis Dreifachbestimmungen]

Die Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller weisen sehr hohe Produktbelastungen auf. Die enthaltenen Proteine und Polysaccharide gehören zu den organischen Foulants und können bei ähnlicher oder kleinerer Größe als die Membranporen Verblockungen der Poren verursachen [Melin und Rautenbach, 2007]. Werden die Stapellaugen, die üblicherweise auf 2%-iger NaOH-Lösung basieren, im Zuge der biologischen Abwasserbehandlung z.B. mit HCl neutralisiert, entstehen Wasser und Natriumchlorid (NaCl). NaCl dissoziiert in wässriger Lösung in positive Natriumkationen und negative Chloranionen, welche räumlich fast völlig

voneinander getrennt und mit einer elektrischen Ladung vorliegen. Es handelt sich daher bei NaCl um einen sehr starken Elektrolyten.

Obwohl UF-Membranen keinen Salzrückhalt bieten und somit bei der Ultrafiltration keine Scaling-Prozesse auftreten, können die im Feed enthaltenen Elektrolyte das Foulingverhalten anderer Substanzen wesentlich beeinflussen. Hohe Ionenstärken gehen mit einer Komprimierung elektrischer Ladungsschichten um Festkörper einher. Dadurch werden negativ geladene Partikel weniger stark von den negativ geladenen Membranen abgestoßen, so dass sich das Foulingpotential erhöht. [Melin und Rautenbach, 2007]

In Abb. 4.8 ist der zeitliche Verlauf des TMPs bei UF-Aufkonzentrierungsversuchen zur Beschreibung des Einflusses der PVPP-Ablauge sowie der Abläufe Bandschmierung und FRM auf die Filtrationsleistung ersichtlich. Bei Zugabe der PVPP-Ablauge zeigte sich trotz des geringen Volumenanteils schon in den ersten Versuchsstunden ein steiler exponentieller Anstieg des TMPs. Nach 2,3 h wurde der Grenzdruck von 1,5 bar erreicht. Die PVPP-Ablauge beinhaltet u.a. trübungsbildende Polyphenole mit Konzentrationen im dreistelligen mg-Bereich (Vgl. Kap. 4.3.2.1), die nach Cornel [2008] Membranfouling hervorrufen können. Weiterhin haben Partikelgrößenanalysen der PVPP-Ablauge [Kleiner, 2012] gezeigt, dass diese sehr feine Partikel mit Äquivalenzdurchmessern im Bereich von 0,3 bis 1,4 μm enthält. Partikel im Größenbereich der Membranporen lagern sich bevorzugt am Porenmund ab, wodurch eine sterische Porenverblockung hervorgerufen wird und die Permeabilität stark abnimmt [Melin und Rautenbach, 2007]. Für die Regenerierung des PVPPs wird 1%-ige NaOH-Lösung eingesetzt, weshalb sich das Foulingpotential wie bereits bei den Stapellaugen beschrieben durch das Vorhandensein des starken Elektrolyten NaCl im Feed erhöhen kann.

Der Einfluss des Ablaufs Bandschmierung aus der Flaschenabfüllung auf die Filtrationsleistung wurde maßgeblich durch das von der Brauerei eingesetzte Bandschmiermittel bestimmt. Bei Zugabe des Ablaufs Bandschmierung der Brauerei E zeigte sich in den ersten drei Versuchsstunden ein vergleichsweise langsamer exponentieller Anstieg des TMPs auf ca. 0,45 bar. Anschließend blieb der TMP nahezu konstant und fiel bis Versuchsende wieder leicht ab. Bei Zugabe des Ablaufs Bandschmierung der Brauerei D verlief der TMP in den

ersten drei Versuchsstunden zwar ähnlich, stieg jedoch im weiteren Verlauf steil an und erreichte nach 4,5 h den Grenzdruck von 1,5 bar.

Die beiden in den Abläufen enthaltenen Bandschmiermittel unterscheiden sich hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit, wenngleich diese nur anhand von Analysenergebnissen beurteilt werden kann. Während das CSB/BSB_5-Verhältnis der Probe E.2.4 von 1,7 auf eine gute biologische Abbaubarkeit schließen lässt, ist die Probe D.2.4 aufgrund des CSB/BSB_5-Verhältnisses von 44,3 extrem schlecht biologisch abbaubar. Hinsichtlich der Verbesserung der Recyclingeigenschaften des Gesamtablaufs empfiehlt sich daher die Substitution schlecht biologisch abbaubarer Bandschmiermittel durch gut biologisch abbaubare, zumal die separate Behandlung des Ablaufs Bandschmierung aufgrund des geringen Anteils von 1,9 Vol.-% des Gesamtabwasseranfalls und der schlechten Möglichkeit zur Sammlung des Teilstroms nicht in Betracht kommt.

Auch bei Zugabe des Ablaufs FRM zeigte sich ein deutlich negativer Effekt auf die Filtrationsleistung der UF-Membran. Der TMP stieg schon zu Versuchsbeginn steil an und erreichte nach 2,5 h den Grenzdruck von 1,5 bar. Als Reinigungslauge für die FRM wird 1,5- bis 2,0%-ige NaOH-Lösung verwendet, die mit Additiven (z.B. Antischaummitteln, Steinverhütungsmitteln oder oberflächenaktiven Substanzen) versetzt wird. Durch den Flaschenreinigungsprozess gelangen lösliche, unlösliche oder kolloidal gelöste Bestandteile wie Papierfasern von zerfasernden Etiketten, Farbpigmente, den Flaschen anhaftender Schmutz, der Etikettenleim u.v.m. in die Lauge. Die Hauptlauge der FRM weist daher nicht nur eine sehr hohe organische Belastung auf (2,3 bis 13,5 g/L CSB); im Vergleich zu den anderen Prozesswasserteilströmen aus Brauereien enthält sie auch sehr hohe Konzentrationen an Biopolymeren (i.d.R. 18 bis 23 Gew.-% des Gesamt-DOCs), welche nach Haberkamp [2008] zu den wesentlichen Faktoren für das Membranfouling zählen. [Kunze, 2011]

Zur Entfernung der Schlamms aus der verschmutzten FRM-Reinigungslauge werden in der Praxis mehrere Verfahren eingesetzt. Am gebräuchlichsten ist das Absetzen des Schlamms zur Abscheidung der enthaltenen Partikel (Sedimentation). Eine andere Variante besteht in der Anordnung eines selbstentleerenden Separators in einem Nebenstrom der FRM, der die

Lauge über Zentrifugation von Trübungsstoffen befreit. Die FRM-Reinigungslauge wird auch mit Membranverfahren aufbereitet. Mit diesen werden die Schmutzfracht bis zu 80% eliminiert und der Einsatz an Wasser, Energie und Chemikalien wesentlich reduziert, so dass sich die eingesetzten Membrananlagen zumeist in zwei bis drei Jahren amortisieren. Da die separate Aufbereitung des Ablaufs FRM als Stand der Technik angesehen werden kann, wurden hierzu im Rahmen des AiF-Projekts keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. [Kunze, 2011]

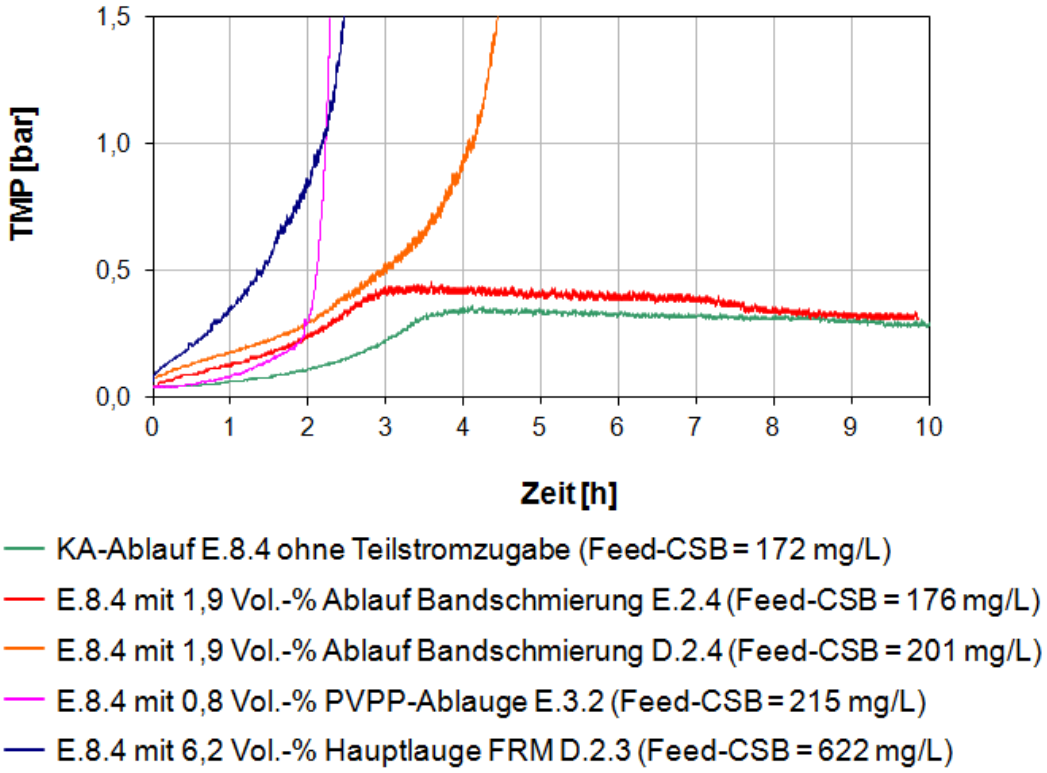


Abbildung 4.8.: UF vollbiologisch behandelten Brauereiabwassers unter praxisnaher Zugabe der Abläufe der Bandschmierung und FRM sowie der PVPP-Ablauge im Testzellenmaßstab [UF-Membran PM UH050 der Fa. Microdyn-Nadir (PESH, 50 kDa), Aufkonzentrierung bis Erreichen des Grenzdrucks von 1,5 bar oder einer Permeatausbeute von 90 Vol.-%, konstanter Permeatvolumenstrom = 0,6 L/h, T = 22°C, Überströmgeschwindigkeit = 17 cm/s, Doppel- bis Dreifachbestimmungen]

Die Ergebnisse der versuchsbegleitenden Analytik sind Kap. B.1.1 zu entnehmen. Bei allen Versuchen änderten sich der pH-Wert und die Leitfähigkeit im Permeat und Konzentrat nur unwesentlich. Die organischen Substanzen wurden durch die UF-Membran zurückgehalten und reicherten sich im Konzentrat an, wobei sich mit zunehmender Aufkonzentrierung die Permeat-

qualität verschlechterte. Zu Versuchsbeginn bot die Membran einen geringfügigen Rückhalt gegenüber Stickstoff, der sich jedoch mit zunehmender Deckschichtbildung verbesserte.

4.2.2. Technikumsversuche**

Aufgrund der Unterschiede hinsichtlich Membranfläche und hydrodynamischen Bedingungen ist die Übertragbarkeit der Testzellenversuche auf den Technikumsmaßstab nur bedingt gegeben. Weiterhin ist bei der vergleichenden Auswertung zu berücksichtigen, dass sich die Anfangspermeabilitäten bei den Technikumsversuchen mitunter deutlich unterschieden. Im Gegensatz zu den Testzellenversuchen, bei denen stets eine neue Membran eingesetzt wurde, wurden die Technikumsversuche mit dem gleichen Membranmodul durchgeführt, das zwischen den Versuchen mechanisch und chemisch gereinigt wurde.

Tendenziell zeigte sich jedoch das gleiche Ergebnis: Die beste Filtrationsleistung wurde bei Aufbereitung des KA-Ablaufs der Brauerei E (Proben-Nr. E.8.4) ohne Teilstromzugabe erzielt (Abb. 4.9). Die anfängliche Permeabilität betrug etwa 32,5 L/(m^2 h bar). In den ersten beiden Versuchsstunden war ein vergleichsweise starker Abfall auf ca. 25 L/(m^2 h bar) zu beobachten. Anschließend blieb die Permeabilität nahezu konstant und verlief bis Versuchsende auf einem höheren Niveau als bei den Versuchen mit Teilstromzugabe.

Bei Zugabe problematischer Prozesswasserteilströme war auch hier deren negativer Einfluss auf die Filtrationsleistung der UF-Membran ersichtlich. Bereits die anfänglichen Permeabilitäten lagen 20 bis 66% unter dem Startwert bei dem Versuch ohne Teilstromzugabe. Mit voranschreitender Versuchszeit verliefen die Permeabilitäten parallel zur Referenz, waren jedoch zu jedem Messzeitpunkt im Vergleich niedriger. Eine besonders schlechte Filtrationsleistung ließ sich trotz sehr guter Anfangspermeabilität bei Zugabe des Ablaufs FRM beobachten. Bei diesem Versuch wurde die höchste Feed-CSB-Konzentration gemessen. Tendenziell bestätigten die Technikumsversuche die These, dass sich die Filtrationsleistung mit steigender organischer Belastung verschlechtert, wenngleich auch die Filtration unter Zugabe der Stapellauge Sudhaus eine Ausnahme bildete. Begründungen für den negativen Einfluss der einzelnen Teilströme auf die Filtrationsleistung sind Kap. 4.2.1 zu entnehmen.

Die Ergebnisse der versuchsbegleitenden Analytik sind in Kap. B.1.2 tabellarisch erfasst. Bei allen Versuchen änderten sich der pH-Wert und die Leitfähigkeit im Permeat und Konzentrat nur unwesentlich. Die organischen Substanzen wurden durch die UF-Membran zurückgehalten und reicherten sich im Konzentrat an, wobei sich die Permeatqualität mit zunehmender Aufkonzentrierung verschlechterte. Zu Versuchsbeginn bot die Membran einen geringen Rückhalt gegenüber Stickstoff, der sich jedoch mit zunehmender Deckschichtbildung verbesserte.

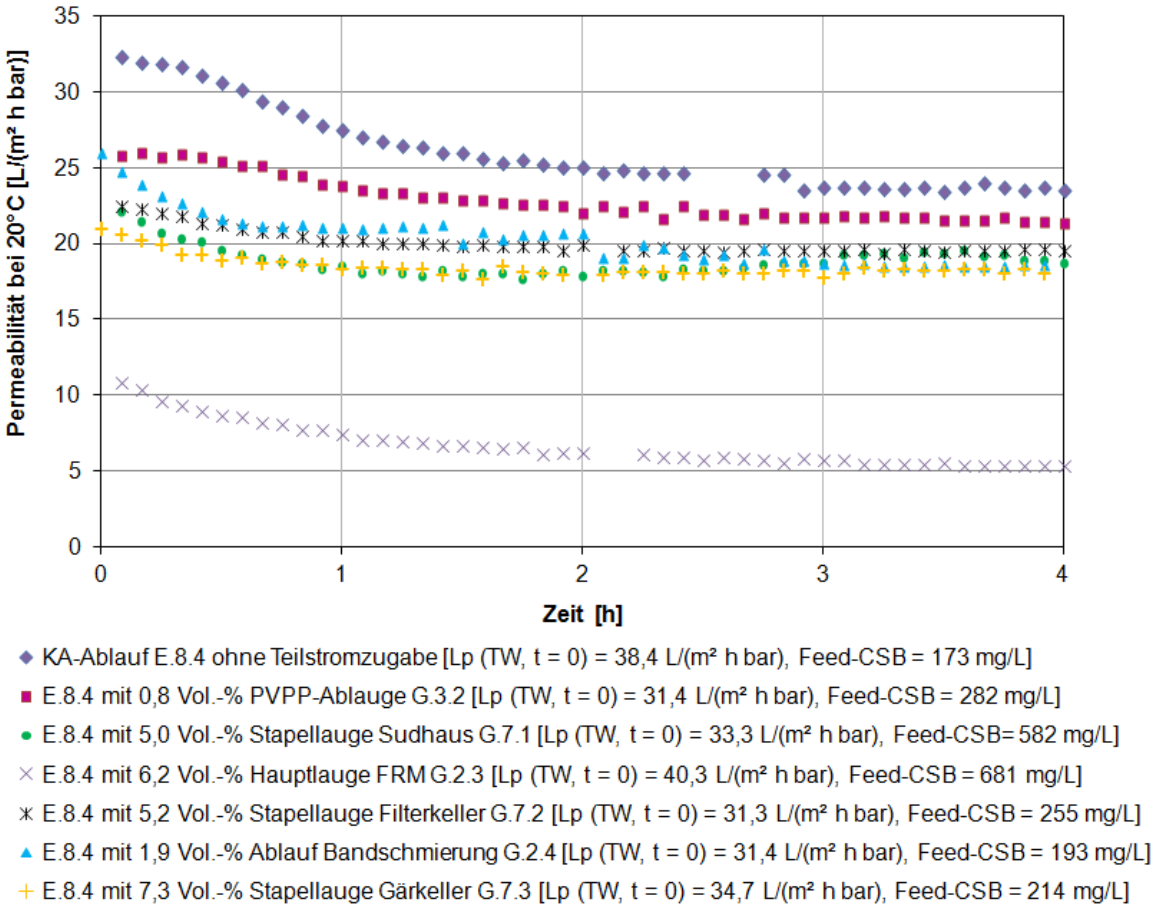


Abbildung 4.9.: UF vollbiologisch behandelten Brauereiabwassers unter praxisnaher Zugabe der PVPP-Ablauge, der Abläufe Bandschmierung und FRM sowie der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller im Technikumsmaßstab [UF-Modul MO P13U(1m) I8 der Fa. Berghof (PES, 5 kDa), Aufkonzentrierung bis zu einer Permeatausbeute von 75 Vol.-%, konstanter TMP = 1,5 bar, T = 22°C, Überströmgeschwindigkeit = 2,6 m/s, Einfachbestimmungen)

4.3. Aufbereitung problematischer Prozesswasserteilströme**

Das Ziel der Untersuchungen zur Teilstrombehandlung bestand in der Prüfung der technischen, ökologischen und wirtschaftlichen Sinnhaftigkeit des vorgeschlagenen Verfahrenskonzepts zur Elimination und/oder Vermeidung der als problematisch identifizierten Teilströme. Neben der Verbesserung der Filtrationseigenschaften des Gesamtablaufs stand die Wiederverwendung des behandelten Teilstroms im Produktionsprozess im Fokus. Als Sekundärziel wurde die Rückgewinnung von Wertstoffen verfolgt.

4.3.1. Verfahrensauswahl und Methodik**

Die Verfahrensalternativen für die separate Aufbereitung der PVPP-Ablauge sowie der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller sind aufgrund deren Charakteristika begrenzt. Bei pH-Werten im stark alkalischen Bereich sind viele Mikroorganismen nicht lebensfähig, so dass erst Spezialisten kultiviert werden müssten und sich somit die biologische Behandlung als aufwendig erweisen würde. Anwendung finden könnten verschiedene physikalisch-chemische Verfahren wie z.B. oxidative Prozesse (Ozonierung, Chlorung, UV-Strahlung), welche jedoch als alleiniger Aufbereitungsschritt hinsichtlich der Einhaltung der Qualitätsanforderungen an die recycelten Laugen nicht ausreichend sind. Ferner ist mit dem hohen Chemikalienverbrauch ein hoher finanzieller Aufwand verbunden. [Spörl und Wagenknecht, 2009]

Hingegen können mit Membranverfahren ausreichende Trennschärfen erzielt werden. Mit der Nanofiltration lassen sich Substanzen mit Molmassen von 200 $kg \cdot kmol^{-1}$ abtrennen, die in etwa der Größe von Zuckermolekülen entsprechen. Eine Besonderheit der NF-Membranen besteht in deren Ionenselektivität. Salze mit mehrwertigen Anionen werden zurückgehalten, während Salze mit einwertigen Anionen permiieren [Melin und Rautenbach, 2007]. In der Lebensmittelindustrie (z.B. Zucker- oder Milchindustrie) werden Membranverfahren bereits erfolgreich zur Aufbereitung und Wiederverwendung von Laugen und Säuren eingesetzt [FuMA-Tech GmbH, o.J.; Fitzke und Weissroth, 2011].

Der Einsatz von Membranverfahren für die Laugenrückgewinnung bietet nach Weinzierl u. a. [2003b] folgende Vorteile: Die Membran wirkt als absolute physikalische Barriere zum

Permeat, das in gleichbleibender Qualität hergestellt werden kann. Weiterhin sind die bessere Laugenqualität, der geringere Platzbedarf, der hohe Automatisierungsgrad sowie der vergleichsweise geringe Chemikalien- und Energiebedarf zu nennen.

Aus den vorgenannten Gründen wurden im Rahmen des Projekts Membranverfahren für die Aufbereitung der PVPP-Ablauge sowie der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller ausgewählt. Die durchgeführten NF-Untersuchungen erfolgten stets in drei Schritten: Membranauswahl, Testzellenmaßstab, Technikumsmaßstab.

Da der Schwerpunkt des Projekts nicht darin bestand unterschiedliche Techniken und Betriebsbedingungen der Membranfiltration von Abwasserströmen in der Brauindustrie zu optimieren, orientierte sich die Auswahl der Membranen für die Testzellen- und Technikumsversuche nach Möglichkeit an der Praxis. Grundsätzlich wurden Membranen eingesetzt, die derzeit auch großtechnische Anwendung in Brauereien finden. Waren diese nicht als Flachmembranen für die Testzellenuntersuchungen verfügbar, wurden ähnliche Membranen aus demselben Membranmaterial und mit derselben Trenngrenze (engl. molecular weight cut off, Abk. MWCO) ausgewählt. Zur Aufbereitung der problematischen Prozesswasserteilströme wurden mehrere für diese Trennaufgabe geeignete Membranen miteinander verglichen (Membran-Screening). Hierzu wurden im Testzellenmaßstab (Vgl. Kap. 3.3.1) Kreislaufversuche durchgeführt, bei denen Permeat und Konzentrat in den Vorlagebehälter zurückgeführt wurden und sich somit die Feedzusammensetzung (unter Vernachlässigung der entnommenen Probenmengen) über die Versuchszeit nicht änderte. Als Hauptkriterium für die Membranauswahl diente die Permeatqualität, welche einer hohen Ausbeute untergeordnet war.

Mit der am besten geeigneten Membran wurden anschließend Aufkonzentrierungsversuche im Testzellenmaßstab durchgeführt. Hierbei wird das Konzentrat in den Vorlagebehälter zurückgeführt. Das Permeat wird kontinuierlich aus dem Membransystem entfernt, so dass eine Aufkonzentrierung der Feedlösung erzielt wird. Diese Betriebsweise kommt den Praxisbedingungen im Vergleich zum Kreislaufbetrieb näher, wenngleich jedoch die Membranfläche und die hydrodynamischen Bedingungen nicht vergleichbar sind.

Anschließend wurden die Testzellenversuche auf den Technikumsmaßstab übertragen, um das Membranverhalten unter nahezu realen Bedingungen beurteilen zu können. Während die eingesetzte UF-Anlage den einfachen Zulaufbetrieb ermöglichte (Vgl. Kap. 3.3.2), wird bei der NF-Anlage ein Teil des Konzentrats mittels Kreislaufpumpe mit dem Feedstrom vermischt, so dass eine Aufkonzentrierung über das Membranmodul erzielt wird (Vgl. Kap. 3.3.3). Diese Betriebsweise ist aus energetischer Sicht vorteilhaft, da in dem Konzentratkreislauf der Betriebsdruck (lediglich unter Ausgleich des Druckverlustes des Membranmodul, der Rohre und der sonstiger Einbauten durch die Kreislaufpumpe) aufrechterhalten wird und nicht wie bei Entspannung des Konzentrats im Vorlagetank erneut aufgebaut werden muss. Auch hinsichtlich Membranfläche und Hydrodynamik ließ sich mit den Technikumsversuchen eine gute Abbildung der Realität erreichen.

4.3.2. PVPP-Ablauge**

4.3.2.1. Testzellenversuche**

A. Membran-Screening (Kreislaufversuche)

Für die Aufbereitung der PVPP-Ablauge wurden in Kreislaufversuchen mit der Labormembran-Testanlage drei verschiedene NF-Membranen miteinander verglichen. Die Permeabilitäten der Membranen (Abb. 4.10) wiesen im zeitlichen Verlauf deutliche Unterschiede auf. Bei den Membranen NP010 und NP030 der Fa. Microdyn-Nadir nahm die Permeabilität über die Versuchszeit erkennbar ab, wobei die Membran NP010 eine vergleichsweise starke Abnahme zeigte. Nach 48 Stunden war die Permeabilität von ursprünglich ca. 4 L/(m^2 h bar) um etwa die Hälfte abgesunken. Dennoch wies die Membran NP010 zu Versuchsende eine doppelt so hohe Permeabilität auf wie die anderen zwei Membranen. Die Permeabilitätsabnahme der Membran NP030 betrug [bezogen auf den Anfangswert von 1,6 (L/m^2 h bar)] ungefähr 25%.

Hingegen zeigte die Membran MPS-34 der Fa. KMS keine nennenswerte Permeabilitätsabnahme über die Versuchszeit. Wie bei den anderen Membranen auch nahm die Permeabilität in den ersten Versuchsstunden am stärksten ab, blieb jedoch im weiteren Verlauf nahezu konstant und betrug im arithmetischen Mittel etwa 1 L/(m^2 h bar).

In Abhängigkeit von der Permeabilität konnten mit den drei Membranen unterschiedliche Permeatvolumina erzeugt werden (Abb. 4.11). Das größte Volumen wurde mit der Membran NP010 erzielt (37 L), gefolgt von den Membranen NP030 (20 L) und MPS-34 (13 L). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Membranen zum Teil nicht bei gleichen Drücken betrieben wurden. Dadurch ist der konvektive Antransport von Feedkomponenten unterschiedlich stark, wodurch die Abnahme der Permeabilität und/oder Selektivität wesentlich beeinflusst wurden. Für die praktische Anwendung ist ein hoher Permeatfluss bedeutend, bei unzureichender Selektivität jedoch zweitrangig.

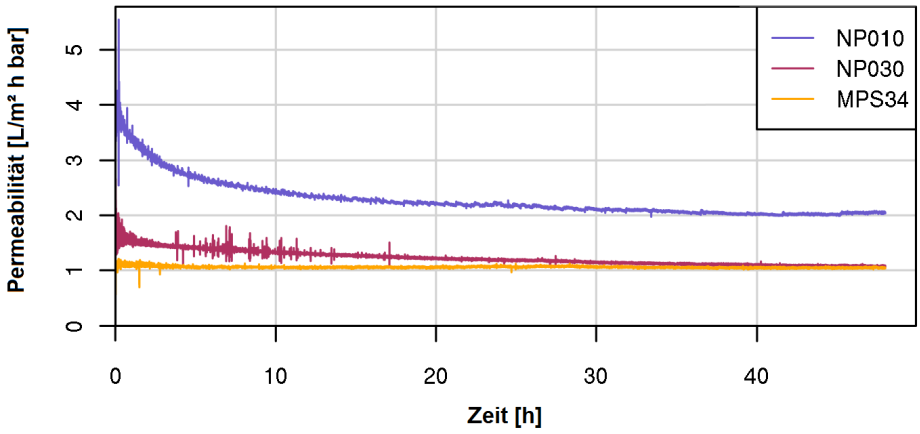


Abbildung 4.10.: Zeitlicher Verlauf der Permeabilitäten bei NF-Kreislaufversuchen mit der PVPP-Ablauge G.3.2 im Testzellenmaßstab {NF-Membranen [NP010 der Fa. Microdyn-Nadir (PES, 1.150 Da), NP030 der Fa. Microdyn-Nadir (PES, 570 Da), MPS-34 der Fa. KMS (PS, 200 Da)], Kreislaufführung von Permeat und Konzentrat, konstanter Druck = 42/42/32 bar, T = 22°C, Überströmgeschwindigkeit = 32 cm/s}

Die Konzentrationen der gemessenen Polyphenole im Feed sind Abb. 4.12 zu entnehmen. Für die Kreislaufversuche wurde PVPP-Ablauge von derselben Brauerei verwendet, so dass die einzelnen Polyphenolkonzentrationen in allen drei Feedproben in der gleichen Größenordnung lagen. Geringfügige Konzentrationsunterschiede lassen sich mit unzureichender Homogenisierung des Vorlagevolumens und Verdünnungsfehlern bei der Probenvorbereitung für die HPLC-Messung begründen. Auch die Lagerung der Proben hat einen Einfluss auf deren Zusammensetzung. Begleituntersuchungen im Rahmen des Projekts [Merz, 2011] haben gezeigt, dass sich der organische Anteil von Brauereiabwasser - selbst bei Proben mit hohen pH-Werten und gekühlter Lagerung - innerhalb weniger Tage verändert.

Aus den oben genannten Gründen wurde als Hauptkriterium für die Membranauswahl der Rückhalt gegenüber den Polyphenolen gewählt. In Abb. 4.13 sind die Konzentration der ausgewählten Polyphenole im Permeat dargestellt. Während die Membranen NP010 und NP030 die Polyphenolkonzentrationen „nur“ auf den einstelligen mg-Bereich reduzierten, gelang es mit der Membran MPS-34 die Polyphenole sogar so weit zurückzuhalten, dass sie mit der HPLC nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Eine Ausnahme bildete hier Ferulasäure, die jedoch im Vergleich zu den mit den Membranen NP010 und NP030 erzeugten Permeaten in wesentlich geringeren Konzentrationen vorlag.

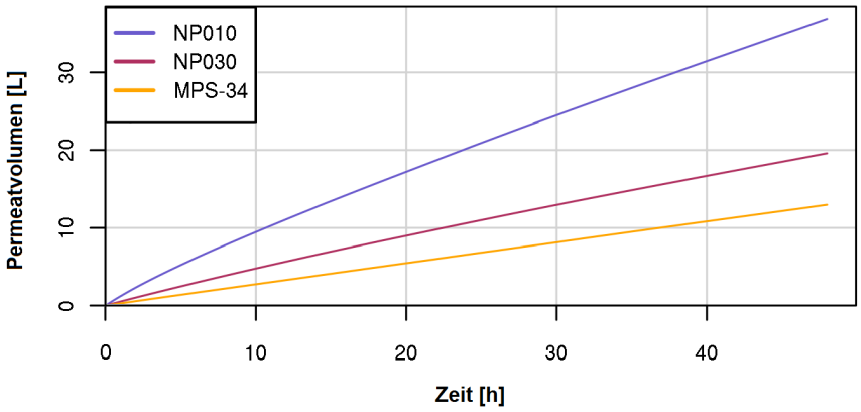


Abbildung 4.11.: Permeatvolumen bei NF-Kreislaufversuchen mit der PVPP-Ablauge G.3.2 im Testzellenmaßstab

Die in Abb. 4.14 gezeigten Rückhalte der getesteten Membranen gegenüber den Polyphenolen wurden über die Mediane der Feed- und Permeatkonzentrationen berechnet. Alle drei Membranen wiesen sehr gute Rückhalte von mindestens 90% auf. Das beste Ergebnis konnte mit der Membran MPS-34 erzielt werden. Da mit ihr die ausgewählten Polyphenole nahezu vollständig abgetrennt werden konnten, wurde diese Membran für Untersuchungen zur Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge ausgewählt.

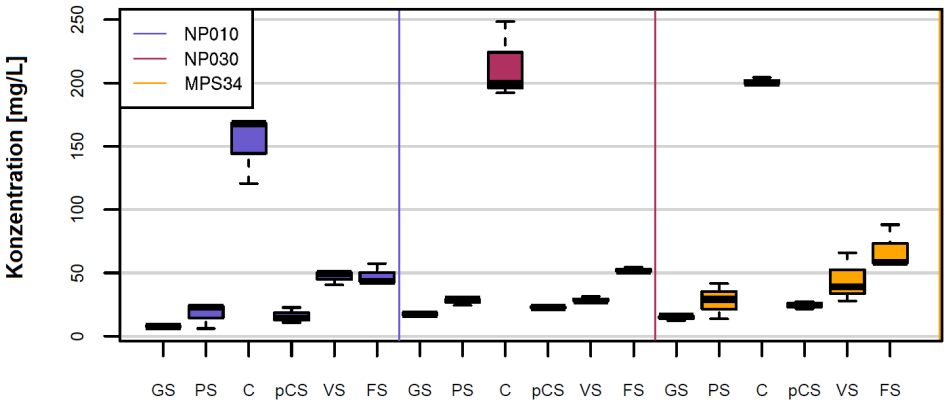


Abbildung 4.12.: Konzentrationen ausgewählter Polyphenole im Feed bei NF-Kreislaufversuchen mit der PVPP-Ablauge G.3.2 im Testzellenmaßstab (GS = Gallussäure, PS = Protokatechusäure, C = Catechin, pC = p-Cumarsäure, VS = Vanillinsäure, FS = Ferulasäure)

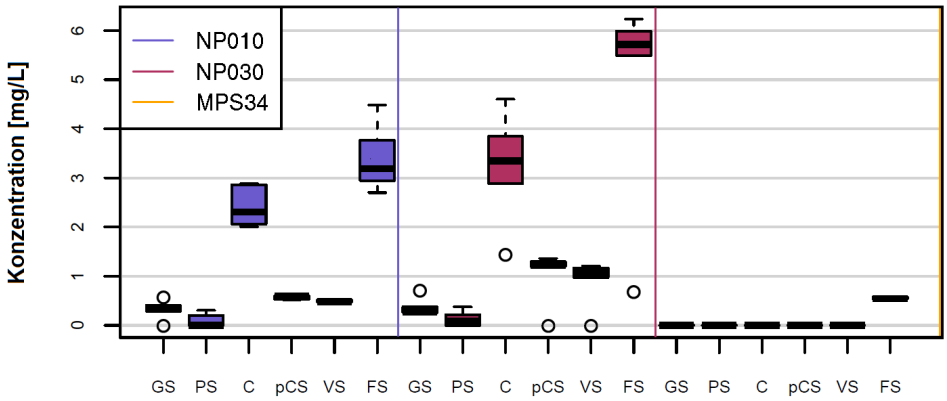


Abbildung 4.13.: Konzentrationen ausgewählter Polyphenole im Permeat bei NF-Kreislaufversuchen mit der PVPP-Ablauge G.3.2 im Testzellenmaßstab (GS = Gallussäure, PS = Protokatechusäure, C = Catechin, pC = p-Cumarsäure, VS = Vanillinsäure, FS = Ferulasäure; Mittelwerte aus jeweils drei Permeatproben zu den Zeitpunkten t = 0, 24 und 48 h)

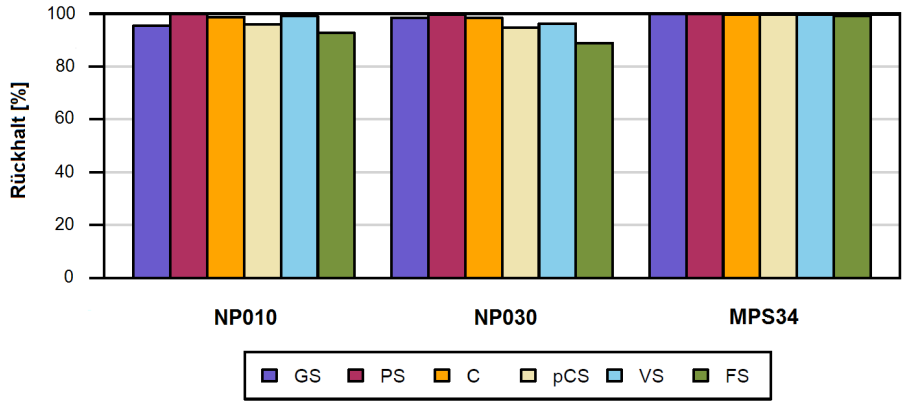


Abbildung 4.14.: Rückhalte der zu vergleichenden Membranen gegenüber den ausgewählten Polyphenolen bei NF-Kreislaufversuchen mit der PVPP-Ablauge G.3.2 im Testzellenmaßstab (GS = Gallussäure, PS = Protokatechusäure, C = Catechin, pC = p-Cumarsäure, VS = Vanillinsäure, FS = Ferulasäure)

B. Aufkonzentrierungsversuche

In Aufkonzentrierungsversuchen wurde untersucht, ob und unter welchen Bedingungen sich die PVPP-Ablauge bis zur Wiederverwendung im Regenerationsprozess mit NF aufbereiten lässt. Das Hauptkriterium für die Bewertung des gewählten Aufbereitungskonzepts war die Permeatqualität, welche einer hohen Ausbeute übergeordnet ist. Als Sekundärziel wurde die Rückgewinnung der Polyphenole verfolgt.

Bei diesen Untersuchungen wurde das Permeat aus dem Membransystem entfernt, so dass das Feedvolumen reduziert und eine Aufkonzentrierung der durch die Membran zurückgehaltenen Komponenten erreicht wird. Über die Versuchszeit war eine Abnahme der Permeabilität zu beobachten (Abb. 4.15), da sich durch auftretende Foulingprozesse der Membranwiderstand erhöht. Im Vergleich zu den Kreislaufversuchen nahm die Permeabilität insgesamt deutlich stärker ab. Die Aufkonzentrierung bewirkte eine feedseitige Anreicherung der Polyphenole, die in hohen Konzentrationen Fouling verursachen können [Cornel, 2008]. Am Ende des Versuchs war die Permeabilität der Membran von ursprünglich 0,9 L/(m^2 h bar) auf fast die Hälfte abgesunken.

Zu Versuchsbeginn war ein geringfügiger Anstieg der Permeabilität ersichtlich. Dieser ist auf die Verwendung gekühlt gelagerter Testmedien zurückzuführen, welche sich erst in

den ersten Versuchsstunden auf Raumtemperatur erwärmt haben. Die Permeabilität ist u.a. proportional zum Diffusionskoeffizienten eines Stoffes, der mit steigender Temperatur zunimmt. Bei Betrachtung des weiteren Verlaufs ist zu erkennen, dass die Permeabilität in den ersten 30 Stunden nahezu gleich blieb und erst danach verhältnismäßig stark abfiel. Die Aufbereitung der PVPP-Ablauge ist daher bis zu einer Permeatausbeute von ca. 60% ohne nennenswerten Leistungsabfall möglich.

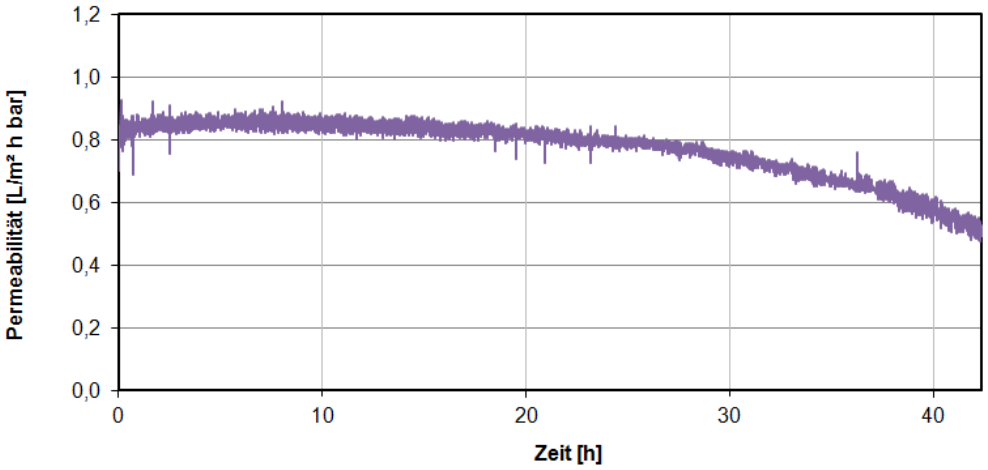


Abbildung 4.15.: Zeitlicher Verlauf der Permeabilität bei Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge mit NF im Testzellenmaßstab [NF-Membran MPS-34 der Fa. KMS (PS, 200 Da), Aufkonzentrierung des Feeds bis zu einer Permeatausbeute von 90 Vol.-%, konstanter Druck = 20 bar, T = 22°C, Überströmgeschwindigkeit = 32 cm/s, Mittelwert aus vier Versuchen mit der PVPP-Ablauge G.3.2]

In den zu Versuchsbeginn genommenen Feedproben wurden durchschnittlich 54 mg/L TN gemessen. Polyphenole enthalten zumindest in ihrer Grundstruktur keinen Stickstoff, woraus geschlussfolgert werden kann, dass in der PVPP-Ablauge noch andere Substanzen vorliegen. Ein Teil des Stickstoffs könnte durch Rückstände des PVPPs verursacht worden sein. PVPP ist ein quervernetztes Polymer aus Polyvinylpyrrolidon (PVP), das einen Lactam-Ring mit einer Amid-Bindung zwischen einer Amino- und einer Carboxy-Gruppe aufweist. Die stickstoffhaltigen Substanzen in der PVPP-Ablauge werden vollständig durch die Membran zurückgehalten. In den Permeatproben konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden. Die Analysenergebnisse zu den Untersuchungen zur Aufbereitung der PVPP-Ablauge mit NF im Testzellenmaßstab sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1.: Analysendaten des Feeds, Permeats und Konzentrats bei Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge mit NF im Testzellenmaßstab (Mittelwerte aus vier Versuchen mit der PVPP-Ablauge G.3.2, Aufkonzentrierung bis zu einer Permeatausbeute von 90 Vol.-%)

	Feed	**Permeat**			**Konzentrat**	
Probenahme	0 h	0 h	23 h	45 h	23 h	45 h
Permeatausbeute [%]	0	0	60	90	60	90
Gallussäure [mg/L]	5,5	n.b.	n.b.	0,3	7,3	47,2
Protokatechusäure [mg/L]	13,4	n.b.	0,2	0,3	14,4	36,2
Catechin [mg/L]	33,6	0,6	0,5	0,7	69,1	97,2
Vanillinsäure [mg/L]	20,3	n.b.	1,3	0,8	24,7	38,1
p-Cumarsäure [mg/L]	7,7	n.b.	0,3	0,6	9,0	23,6
Ferulasäure [mg/L]	15,7	0,7	1,2	1,2	59,9	120,9
TOC [mg/L]	2.850	261	341	1.119	7.900	17.850
TN [mg/L]	54	n.n.	n.n.	n.n.	553	662

Für die Messung der Polyphenolkonzentrationen in Feed, Permeat und Konzentrat wurde zunächst eine HPLC-Methode entwickelt, da sich in der Literatur keine Vorschrift zur Bestimmung der Polyphenole in der PVPP-Ablauge finden ließ. Hierzu wurden verschiedene Methoden, mit denen Polyphenole in anderen Medien gemessen wurden, modifiziert und auf ihre Übertragbarkeit auf den vorliegenden Anwendungsfall hin untersucht [Gabler, 2011]. Ausgewählt wurde letztlich eine von Whittle u. a. [1999] vorgestellte Methode zur Bestimmung von Polyphenolen in Bier, die an die Laborbedingungen angepasst und stark gekürzt wurde, da über einen längeren Zeitraum keine Analyten detektiert wurden. Weiterführende Informationen zu Laufmittelprogramm, Retentionszeiten und Probenvorbereitung sind Kapitel 3.2.1.1 zu entnehmen.

Die Polyphenolkonzentrationen im Feed zu Versuchsbeginn sowie im Permeat und Konzentrat zu Versuchsende sind in Abb. 4.16 graphisch dargestellt. Die Feedkonzentrationen als Summe der sechs ausgewählten Polyphenole lagen im Bereich von 70 bis 110 mg/L. Grundsätzlich ist bei den Polyphenolmessungen in der für die Membranversuche verwendeten PVPP-Ablauge zu beachten, dass es sich hierbei um Stichproben handelte. Diese wiesen unterschiedliche Erschöpfungsgrade auf, so dass die Polyphenolkonzentrationen mitunter

starken Schwankungen unterlagen. In der Literatur lassen sich nur wenige Angaben zu Polyphenolen in der PVPP-Ablauge finden. Bei Technikumsuntersuchungen zur Aufbereitung der PVPP-Ablauge mit Membranverfahren [Chmiel u. a., 1997] wurden Polyphenolkonzentration von 50 bis 150 mg/L gemessen. Da keine Bestimmungsmethode angegeben wurde, wird jedoch angenommen, dass es sich hierbei um den Gesamtpolyphenolgehalt in der PVPP-Ablauge handelt. Dementsprechend würde der Summenparameter der im Projekt untersuchten PVPP-Ablaugen deutlich höher liegen, da nur sechs Polyphenole gemessen wurden.

Beim Vergleich der Einzelsubstanzen mit Literaturwerten (Vgl. Tab. C.1) zeigte sich, dass die in den PVPP-Ablaugen gemessenen Polyphenole in weitaus höheren Konzentrationen enthalten waren. Mit durchschnittlich 34 mg/L lag Catechin von den gemessenen Polyphenolen in den höchsten Konzentration vor. In der Arbeit von Alt [2001] wurde Catechin im Bier, nicht aber in der PVPP-Ablauge gefunden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Zielsetzung bei Alt [2001] in der Gewinnung von Reinsubstanzen bestand. Es wurden die isolierten Gesamtmengen angegeben, keine Konzentrationen. Diese wurden anhand des verwendeten Laugevolumens zu Extraktionsbeginn abgeschätzt. Nichtsdestotrotz kann auf Grund der komplexen Hintergrundmatrix der PVPP-Ablauge und der damit verbundenen mäßigen Peakauftrennung bei der Messung der Polyphenole mit der HPLC im Rahmen des Projekts eine falsch-positive Bestimmung von Catechin nicht ausgeschlossen werden. Dies ist jedoch hinsichtlich des Primärziels der Wiederverwendung der PVPP-Ablauge im Regenerationsprozess nicht von Bedeutung. Die gemessenen Konzentrationen von Gallussäure und Protokatechusäure waren im Vergleich um das 11- bzw. 27-fache höher. Ferulasäure lag mit 13,2 mg/L in der gleichen Größenordnung wie in der Literatur angegeben. Für Vanillinsäure und p-Cumarsäure konnten keine Literaturdaten gefunden werden.

Über die Versuchszeit wurde eine Aufkonzentrierung der Polyphenole im Feed erreicht. Im Vergleich zum Versuchsbeginn lagen die Polyphenole zu Versuchsende in 1,9- bis 8,5-fach höheren Konzentrationen vor, so dass eine Rückgewinnung aus dem NF-Konzentrat denkbar wäre. Das Interesse an Polyphenolen hat in den letzten Jahren stark zugenommen, da ihnen positive physiologische Eigenschaften zugeschrieben werden [Friedrich u. a., 2000].

Polyphenole können u.a. antikanzerogene, antioxidative, antimikrobielle, immunmodulierende oder entzündungshemmende Wirkung haben [Piendl und Biendl, 2000]. Die potentiellen krebspräventiven Eigenschaften von phenolischen Komponenten im Bier wurden von Alt [2001] und Gerhäuser u. a. [2002] untersucht. Auch Bamforth und May [2008] empfehlen daher die Rückgewinnung der Polyphenole aus der PVPP-Ablauge und die Nutzbarmachung ihrer antioxidativen Eigenschaften.

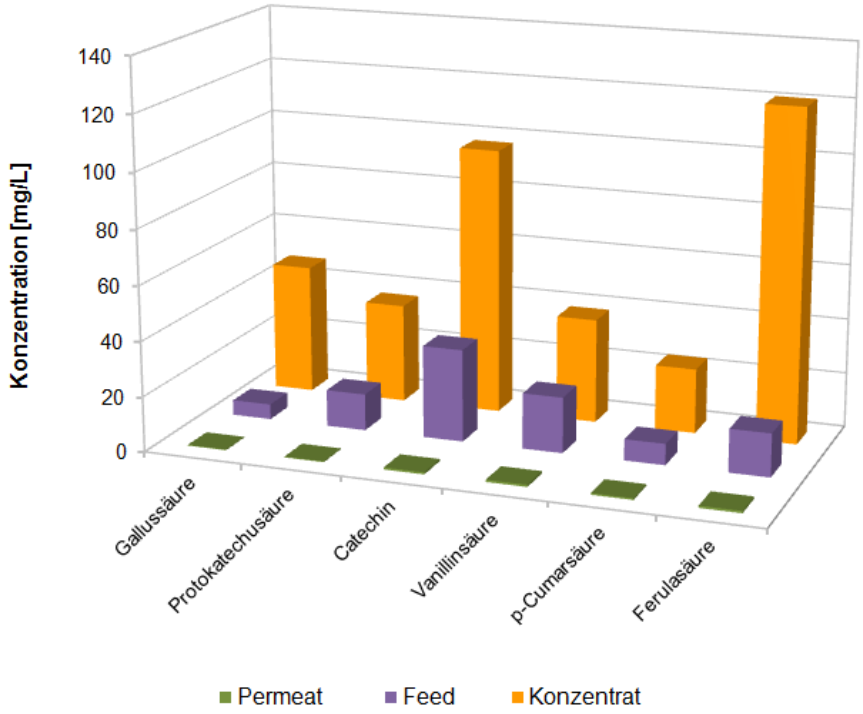


Abbildung 4.16.: Konzentrationen ausgewählter Polyphenole in Permeat (t = 45 h, Permeatausbeute = 90%), Feed (t = 0 h, Permeatausbeute = 0%) und Konzentrat (t = 45 h, Permeatausbeute = 90%) bei Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge mit NF im Testzellenmaßstab (Mittelwerte aus vier Versuchen mit der PVPP-Ablauge G.3.2, Aufkonzentrierung bis zu einer Permeatausbeute von 90 Vol.-%)

Auch bei den Aufkonzentrierungsversuchen gelang es die Polyphenole nahezu vollständig aus der PVPP-Ablauge abzutrennen. Die Rückhalte der Membran gegenüber den sechs Polyphenolen lagen zwischen 92 und 98%. Da diese jedoch nur einen kleinen Anteil der in der PVPP-Ablauge vorhandenen Substanzen darstellen, wurde zur Überprüfung der Reinigungsleistung zusätzlich der TOC bestimmt. Nach der Hälfte der Versuchszeit hatte

sich die TOC-Konzentration im Permeat um 30% (bezogen auf den Anfangswert) erhöht. Mit steigender Aufkonzentrierung des organischen Kohlenstoffs auf der Feedseite verschlechterte sich jedoch die Permeatqualität zusehends. Bei einer Permeatausbeute von 90% war die TOC-Konzentration im Permeat 3,3 mal so hoch wie zu Versuchsbeginn.

In Anbetracht der starken Permeabilitätsabnahme und Verschlechterung der Permeatqualität bei Permeatausbeuten über 60 Vol.-% ist eine höhere Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge nicht zu empfehlen. In der Literatur wird von möglichen Permeatausbeuten von ca. 90% berichtet [Linehan und Grennan, 2008; Chmiel u. a., 1997]. Dadurch erhöhen sich jedoch die Betriebskosten für die Membrananlage, da die Module häufiger gereinigt und ausgetauscht werden müssen. Jede Reinigung reduziert die Lebensdauer der Membranen und die entstehenden Reinigungslösungen müssen entsorgt und/oder aufbereitet werden. Es muss also abgewogen werden, ob eine Permeatausbeute von 90% die höheren Betriebskosten rechtfertigt oder eine niedrigere Permeatausbeute in Verbindung mit einem Nachschärfen der PVPP-Ablauge und erhöhter Konzentratmenge aus ökonomischer Sicht vorteilhaft ist.

4.3.2.2. Technikumsversuche**

Die Übertragbarkeit der Testzellenversuche auf den Technikumsmaßstab ist wie bereits oben erläutert aufgrund der Unterschiede hinsichtlich Membranfläche, hydrodynamischen Bedingungen und Anfangspermeabilitäten nur bedingt gegeben. Dennoch war auch bei den Aufkonzentrierungsversuchen im Technikumsmaßstab zu beobachten, dass die Permeabilität der Membran bis zu einer Permeatausbeute von 60 Vol.-% nur geringfügig abfiel. Zu Versuchsende betrug die Abnahme der Permeabilität weniger als 6% [bezogen auf den Anfangswert von 0,9 L/(m^2 h bar)], so dass sich eine bessere Filtrationsleistung als bei den Testzellenversuchen zeigte. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei den Untersuchungen im Technikumsmaßstab das Verhältnis von aktiver Membranfläche zu Vorlagevolumen um ein Vielfaches höher war, so dass diese mit einer entsprechend kürzeren Versuchsdauer durchgeführt wurden. Der zeitliche Verlauf der Permeabilität bei NF-Aufkonzentrierungsversuchen mit der PVPP-Ablauge im Technikumsmaßstab ist in Abb. 4.17 veranschaulicht.

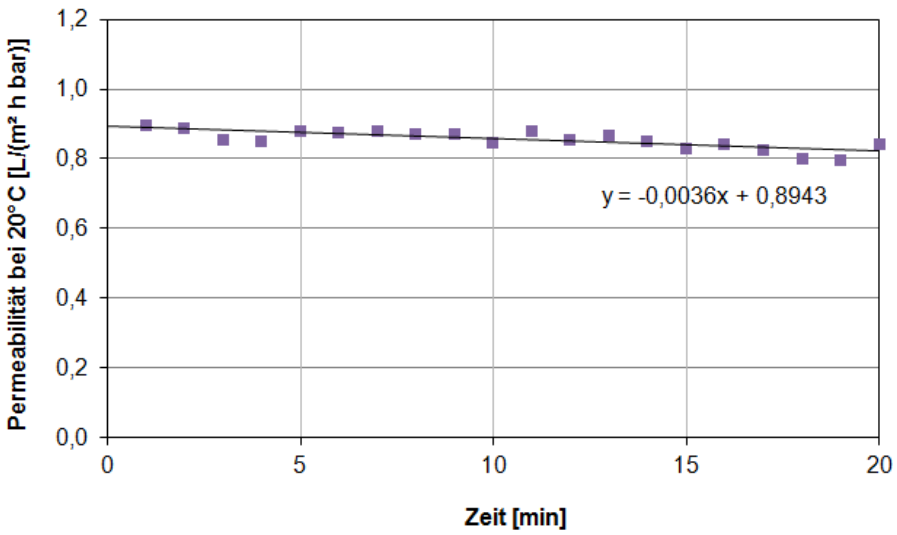


Abbildung 4.17.: Zeitlicher Verlauf der Permeabilität bei Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge mit NF im Technikumsmaßstab [NF-Membran MPS-34 der Fa. KMS (PS, 200 Da), Aufkonzentrierung bis zu einer Permeatausbeute von 60 Vol.-%, konstanter Druck = 20 bar, T = 22°C, Überströmgeschwindigkeit = 0,1 m/s, Mittelwert aus zwei Versuchen mit den PVPP-Ablaugen E.3.2 und G.3.2]

Die Ergebnisse der versuchsbegleitenden Analytik sind in Tab. 4.2 zusammengestellt. Der pH-Wert blieb über die Versuchszeit nahezu konstant. Im Konzentrat zeigte sich eine leichte Zunahme der Leitfähigkeit, welche sich mit der Ionenselektivität von Nanofiltrationsmembranen begründen lässt. Salze mit mehrwertigen Anionen (z.B. Carbonate und Sulfate) werden durch NF-Membranen zurückgehalten, während Salze mit einwertigen Anionen permiieren [Melin und Rautenbach, 2007]. Die organischen Substanzen wurden weitgehend abgetrennt und reicherten sich im Konzentrat an. Der Rückhalt gegenüber CSB und TOC betrug zu Versuchsende 94 bzw. 95%. Die eingesetzten PVPP-Ablaugen enthielten durchschnittlich 3,2 mg/L Stickstoff, der auf 1 mg /L reduziert werden konnte.

Die Polyphenolkonzentrationen im Feed zu Versuchsbeginn sowie im Permeat und Konzentrat zu Versuchsende sind in Abb. 4.18 graphisch dargestellt. Auf die Darstellung der Ferulasäure wurde verzichtet, da die gemessenen Polyphenolkonzentrationen an der Bestimmungsgrenze lagen. Die Feedkonzentrationen als Summe der sechs ausgewählten Polyphenole lagen insgesamt im Bereich von 40 bis 100 mg/L. Das Permeat ist nahezu frei von Polyphenolen. Die Rückhalte der Membran gegenüber den sechs ausgewählten Polyphenolen betrugen 93

bis 97%. Über die Versuchszeit wurde eine Aufkonzentrierung der Polyphenole im Konzentrat erreicht. Im Vergleich zum Versuchsbeginn lagen die Polyphenole bei Erreichen einer Permeatausbeute von 60% in 1,5- bis 3-fach höheren Konzentrationen vor. Die Ergebnisse der Polyphenolmessungen lagen somit in der gleichen Größenordnung wie bei den Aufkonzentrierungsversuchen.

Tabelle 4.2.: Analysendaten des Feeds, Permeats und Konzentrats bei Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge mit NF im Technikumsmaßstab (Mittelwerte aus zwei Versuchen mit den PVPP-Ablaugen E.3.2 und G.3.2, Aufkonzentrierung bis zu einer Permeatausbeute von 60 Vol.-%)

	Permeat			**Konzentrat**		
Probenahme	0 min	10 min	20 min	0 min	10 min	20 min
Permeatausbeute [%]	0	32	60	0	32	60
pH [-]	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7
σ [mS/cm]	61,3	64,4	72,3	87,3	89,2	94,1
CSB [mg/L]	1.082	1.177	1.337	13.400	16.200	20.800
TOC [mg/L]	281	307	353	4.910	5.892	7.158
DOC [mg/L]	281	307	353	4.382	5.268	6.495
TN [mg/L]	0,9	0,9	1,0	3,2	3,9	4,8

Zusammenfassend bestätigten die Untersuchungen im Technikumsmaßstab die Ergebnisse der Testzellenversuche. Die Aufbereitung der PVPP-Ablauge mit NF war bis zu einer Permeatausbeute von 60% ohne nennenswerten Leistungsabfall möglich. Die eingesetzte Membran wies ein sehr gutes Rückhaltevermögen gegenüber organischem Kohlenstoff, Stickstoff und Polyphenolen auf, so dass die aufbereitete Lauge im Regenerationsprozess wiederverwendet werden kann. Das Nachschärfen der Lauge zum Ausgleich der Volumenreduzierung durch die Membranfiltration verbessert die Laugenqualität zusätzlich. Die Rückgewinnung der Polyphenole aus dem NF-Konzentrat ist denkbar.

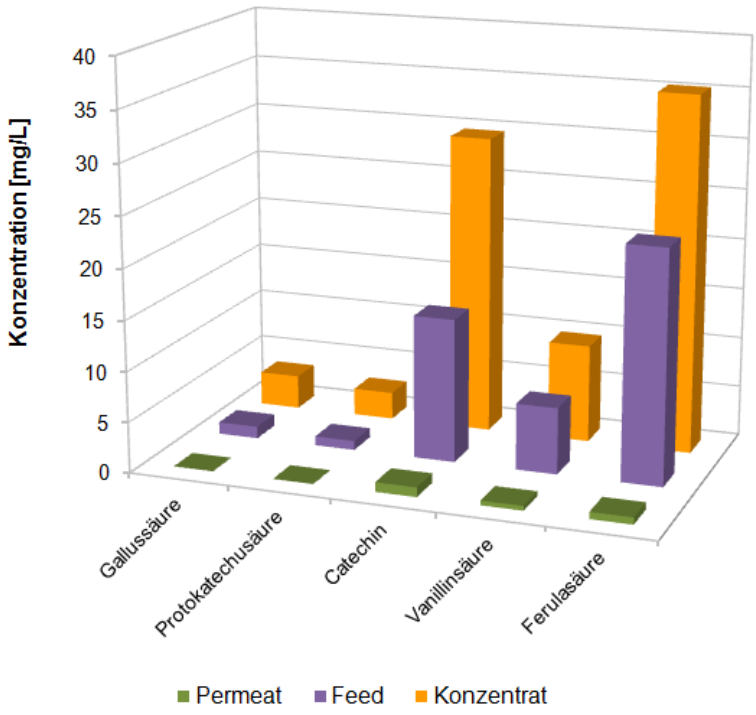


Abbildung 4.18.: Konzentrationen ausgewählter Polyphenole in Permeat (t = 20 min, Permeatausbeute = 60%), Feed (t = 0 min, Permeatausbeute = 0%) und Konzentrat (t = 20 min, Permeatausbeute = 60%) bei Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge mit NF im Testzellenmaßstab (Mittelwerte aus zwei Versuchen mit den PVPP-Ablaugen E.3.2 und G.3.2, Aufkonzentrierung bis zu einer Permeatausbeute von 60 Vol.-%)

4.3.2.3. Biologischer Abbau**

Bei den Untersuchungen zum Einfluss problematischer Prozesswasserteilströme auf die Filtrationsleistung (Vgl. Kap. 4.2) wurden die Teilströme abgesehen von einer Neutralisation und Papierfiltration unvorbehandelt vollbiologisch behandeltem Brauereiwasser zugesetzt und mit Ultrafiltration aufbereitet. In der realen Anwendung werden die Teilströme jedoch mit dem Gesamtablauf der Brauerei vermischt sowie einer mechanischen und biologischen Behandlung unterzogen bevor der Ablauf der Membrananlage zugeleitet wird. Aus diesem Grund wurde im Labormaßstab untersucht, ob die Polyphenole, die als Hauptfoulants in der PVPP-Ablauge angesehen werden, einem aeroben Abbau unterliegen.

Die Ergebnisse der pH-, Sauerstoff-, TOC- und TS-Messungen sind in Abb. 4.19 dargestellt.

In der Adaptionsphase stieg der TS-Gehalt im KA-Ablauf E.8.4 stetig auf 3,6 g/L an, was auf ein Wachstum der Biomasse zurückzuführen ist. Auch wurden die zugegebenen Nährstofflösungen von den Mikroorganismen mit voranschreitender Versuchszeit schneller umgesetzt. Einen Tag nach der ersten Zugabe der Nährstofflösung betrug die TOC-Konzentration im Reaktor noch 62% des ursprünglichen Wertes von 611 mg/L. Nach der zweiten Zugabe sank die TOC-Konzentration innerhalb eines Tages bereits auf 16% ab. Zum Ende der Adaptionsphase war daher eine gesteigerte mikrobielle Aktivität zu beobachten. Der pH-Wert verlief konstant bei ca. 8,9 und lag somit nahe des optimalen Bereichs für die heterotrophe Kohlenstoffelimination (6,5 - 8,5). Die Sauerstoffkonzentration war durchschnittlich um ein 8,7-faches höher als der für ein optimales Mikroorganismenwachstum geforderte Mindestwert von 1 mg O_2/L.

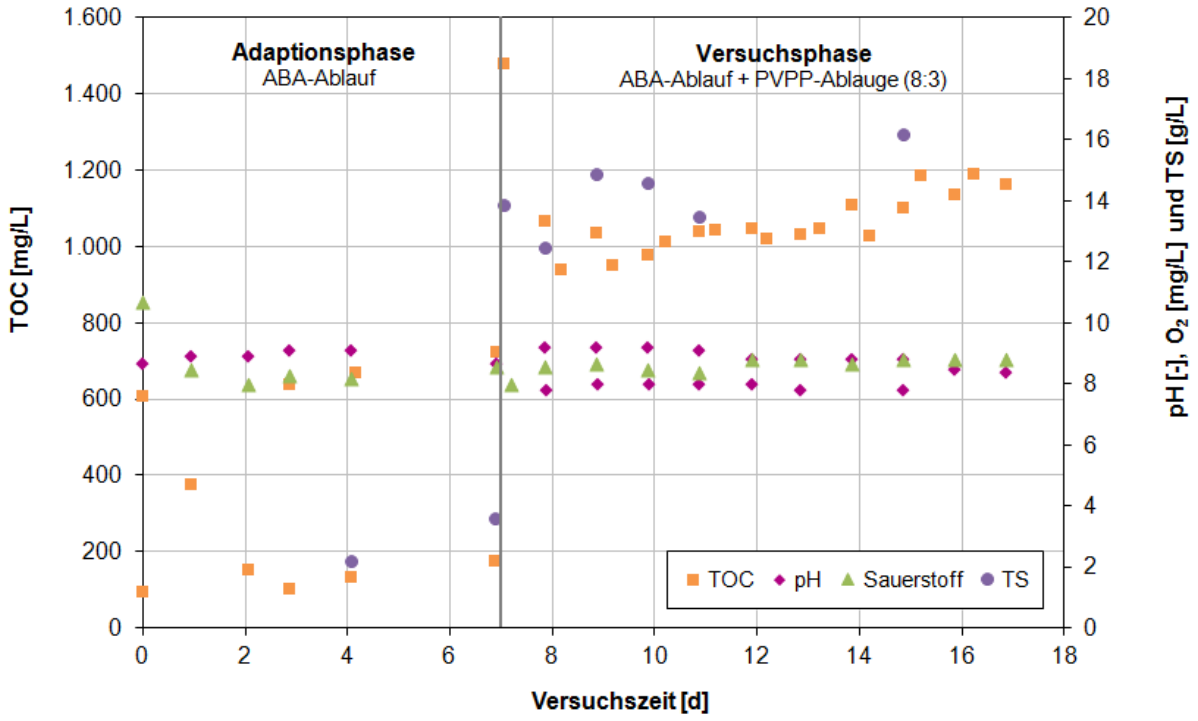


Abbildung 4.19.: Betriebsparameter beim aeroben Abbau der Polyphenole (Abwassergemisch aus KA-Ablauf E.8.4 und PVPP-Ablauge G.3.2 im Verhältnis 8:3, Luftvolumenstrom = 6 L/min, Zugabe synthetischer Nährstoffe)

Zu Beginn der Versuchsphase wurde der KA-Ablauf mit PVPP-Ablauge der Brauerei G (Proben-Nr. G.3.2) versetzt. Abb. 4.20 zeigt die Konzentrationen der ausgewählten Polyphenole im biologischen Reaktor während des aeroben Abbaus in der Versuchsphase. Innerhalb

der ersten 16 h wurden die Polyphenolkonzentrationen um 73% reduziert (bezogen auf den anfänglichen Summenwert von 17 mg/L). Danach ging der aerobe Abbau langsamer vonstatten. Nach 3,7 d lagen die Polyphenolkonzentrationen (mit Ausnahme des Catechins) an der Bestimmungsgrenze, so dass auf die Darstellung der Messergebnisses für die verbleibenden drei Versuchstagen verzichtet wurde. Einzel betrachtet zeigten sich deutliche Unterschiede im Konzentrationsverlauf der Polyphenole. Für den aeroben Abbau der Protokatechusäure wurden 16 h benötigt. P-Cumarsäure war nach 1,7 d vollständig abgebaut, Gallussäure nach 2,7 d und Ferulasäure nach 3,7 d. Die Konzentrationen der Vanillinsäure und des Catechins blieben nach starkem Absinken in der ersten 16 h nahezu konstant und näherten sich vergleichsweise langsam der Bestimmungsgrenze.

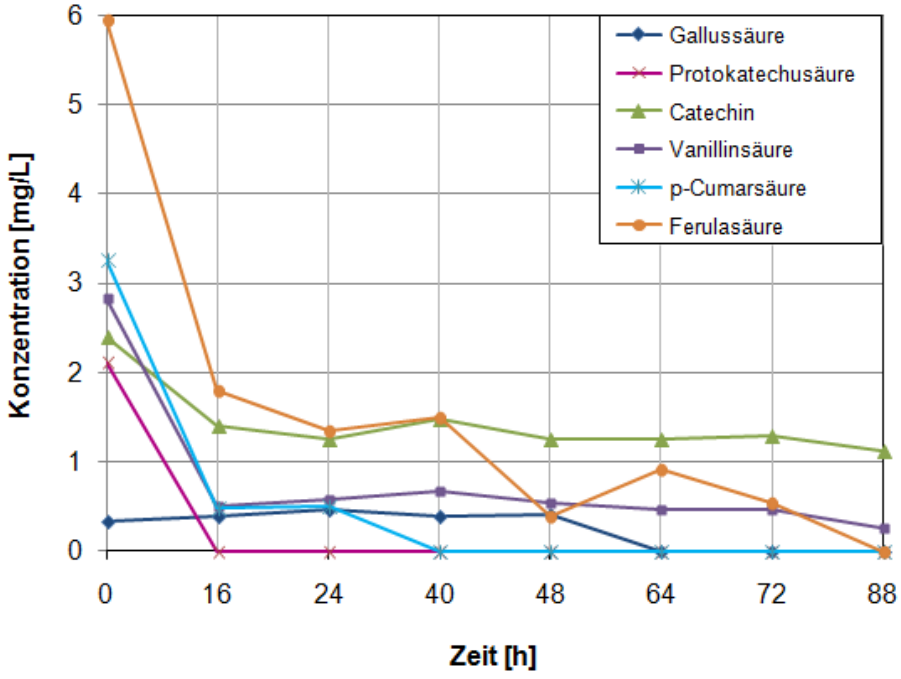


Abbildung 4.20.: Konzentrationen ausgewählter Polyphenole während des aeroben Abbaus

Nach Zugabe der Nährstofflösung und PVPP-Ablauge zu Beginn der Versuchsphase zeigte sich eine deutliche Abnahme der TOC-Konzentration von ursprünglich 1,5 g/L auf 0,9 g/L. Diese ist auf die Umsetzung leicht abbaubarer Substrate zurückzuführen, die in der Nährstofflösung enthalten waren. In den darauffolgenden sechs Versuchstagen blieb die TOC-Konzentration annähernd konstant. Da sich die Konzentrationen der Polyphenole in demsel-

ben Zeitraum jedoch reduzierten (Vgl. Abb. 4.20), wird geschlussfolgert, dass beim aeroben Abbau der Polyphenole refraktäre Transformationsprodukte entstehen. Da diese Fouling verursachen können, empfiehlt sich die separate Aufbereitung der PVPP-Ablauge zur Wiederverwendung im Regenerationsprozess hinsichtlich der Verbesserung der Recyclingeigenschaften des Gesamtablaufs. Dass die Transformationsprodukte der Polyphenole den heterotrophen Mikroorganismen nicht zugänglich waren, bestätigte auch der leichte Anstieg des TOCs ab dem 14. Versuchstag. In der Versuchsphase erfolgte die Nährstoffzugabe nur noch alle vier Tage um zu gewährleisten, dass die Mikroorganismen die enthaltenen Polyphenole als Substrat nutzen. Die entstandenen Transformationsprodukte der Polyphenole waren jedoch offensichtlich nicht biologisch abbaubar, so dass der TOC durch die Lyse der Mikroorganismenzellen zu Versuchsende wieder leicht zunahm.

4.3.2.4. Bewertung des Verfahrenskonzepts**

Die PVPP-Ablauge wird derzeit dem Gesamtabwasser der Brauerei zugeführt. Bei Indirekteinleitung muss diese aufgrund der Einleitbestimmungen neutralisiert werden. Hierbei werden in Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Säure erhebliche Salzfrachten erzeugt, welche Vorfluter und Kläranlagen belasten. In einer Beispielrechnung legen Meyer und Kiefer [1992] dar, dass eine mittelgroße Brauerei mit einem Bierausstoß von 1 Mio. hL/a einen jährlichen Laugenverbrauch von 8.400 hL 2%-iger NaOH-Lösung hat. Bei Neutralisation mit Salzsäure ergeben sich ca. 25 t Natriumchlorid (NaCl). Durch die Wiederverwendung der PVPP-Ablauge im Regenerationsprozess können nicht nur der Neutralisationsaufwand, die Abwasserbelastung durch die Salzfracht und die eingesetzte Laugenmenge deutlich reduziert werden; auch die Filtrationseigenschaften des Gesamtablaufs können durch die separate Behandlung verbessert werden. Bei isolierter Speicherung der bis zu 85°C heißen Ablauge besteht zudem Energieeinsparpotential.

Die Ergebnisse des Projekts haben gezeigt, dass sich die Nanofiltration als eine effektive Technologie zur Aufbereitung der PVPP-Ablauge erweist. Dass die Teilstrombehandlung auch aus ökonomischer Sicht sinnvoll ist, zeigt das Beispiel einer irischen Brauerei. Die dort im Rahmen des *Cleaner Greener Production Programmes* erbaute Anlage ermöglicht ein finanzielles Einsparpotential von 34.000 €/a. Bei Investitionskosten von über 100.000 € würde sich

eine solche Anlage in ca. 3 Jahren amortisieren [Cunningham u. a., 2007; Walsh, 2006]. Auch sind die Membranbeschaffungskosten im Vergleich zu vorangegangenen Untersuchungen von Linehan und Grennan [2008] und Chmiel [2005] deutlich gesunken.

Zusätzliche Gewinne könnten mit der Rückgewinnung der Polyphenole aus dem NF-Konzentrat und deren Verkauf erzielt werden. Anhand des oben genannten Beispiels kann eine Abschätzung der rückgewinnbaren Polyphenolmengen getroffen werden. Aus 8.400 hL Lauge mit einer Konzentration von beispielsweise 20 mg/L Vanillinsäure könnten bei 100%-iger Rückgewinnung 16,8 kg verkauft werden. Im Laborbedarf kosten 10 g Vanillinsäure ca. 23 €, so dass sich ein theoretischer Gewinn von 38.640 € ergeben würde. Aufgrund der komplexen Hintergrundmatrix der PVPP-Ablauge stellt sich die selektive Rückgewinnung der Polyphenole und Erzielung hoher Reinheitsgrade allerdings als schwierig dar. Eine 100%-ige Rückgewinnung ist unrealistisch und auch der notwendige Einsatz von Adsorptions- und Desorptionsmitteln schmälern den Gewinn. Andererseits enthält die PVPP-Ablauge viele weitere Polyphenole, die im Rahmen des Projekts nicht gemessen wurden, mit denen sich jedoch teilweise weitaus höhere Gewinne erzielen ließen. Zum Beispiel kosten 10 mg Isoxanthohumol im Laborbedarf 168,50 €, so dass theoretische Gewinne in Millionenhöhe erzielt werden könnten. Wenn also die PVPP-Ablauge aus anderen Gründen ohnehin aufbereitet wird, kann die Rückgewinnung der Polyphenole einen zusätzlichen Vorteil darstellen, wenngleich für die selektive Entfernung weitere Adsorptionsmittel eingesetzt und Verfahren für die Desorption geprüft werden müssen.

Die Aufbereitung der PVPP-Ablauge mit NF zur Wiederverwendung im Regenerationsprozess ist daher aus technischer, ökologischer und ökonomischer Sicht zu empfehlen.

4.3.3. Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller**

4.3.3.1. Testzellenversuche**

A. Membran-Screening (Kreislaufversuche)

Für die Aufbereitung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller wurden zunächst Kreislaufversuche zur Auswahl einer geeigneten Membranen durchgeführt. Die Permeabilitäten der drei ausgewählten Membranen (Abb. 4.21) weisen im zeitlichen Verlauf deutliche Unterschiede auf. Bei den Membranen NP010 und NP030 der Fa. Microdyn-Nadir nimmt die Permeabilität über die Versuchszeit erkennbar ab, wobei die Membran NP010 eine vergleichsweise starke Abnahme insbesondere in den ersten Versuchsstunden zeigt. Nach 48 Stunden ist die Permeabilität von ursprünglich ca. 2,3 L/(m^2 h bar) auf etwa 0,5 L/(m^2 h bar) abgesunken. Die Permeabilitätsabnahme der Membran NP030 beträgt [bezogen auf den Anfangswert von 0,8 L/(m^2 h bar)] ungefähr 50%, so dass diese insgesamt die niedrigste Permeabilität der untersuchten Membranen aufweist.

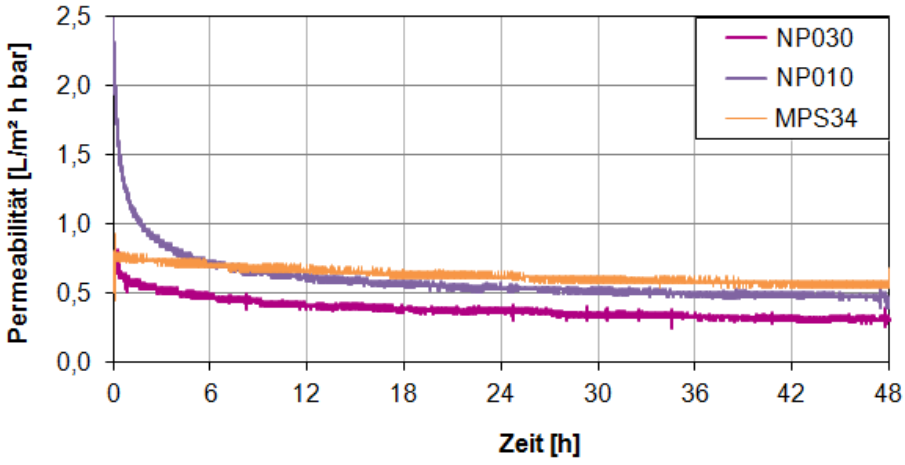


Abbildung 4.21.: Zeitlicher Verlauf der Permeabilitäten bei NF-Kreislaufversuchen mit den Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller der Brauereien E und G (Mischungsverhältnis 2,1 : 3,1 : 2,2) im Testzellenmaßstab {NF-Membranen [NP010 (PES, 1.150 Da), NP030 (PES, 570 Da), MPS34 (PS, 200 Da)], Kreislaufführung von Permeat und Konzentrat, konstanter Druck = 42/42/32 bar, T = 22°C, Überströmgeschwindigkeit = 32 cm/s}

Hingegen zeigt die Membran MPS-34 der Fa. KMS eine vergleichsweise geringfügige Permeabilitätsabnahme über die Versuchszeit. Wie bei den anderen Membranen auch nimmt

die Permeabilität in den ersten Versuchsstunden am stärksten ab, bleibt jedoch im weiteren Verlauf nahezu konstant und beträgt im arithmetischen Mittel etwa 0,6 L/(m^2 h bar).

In Abhängigkeit von der Permeabilität konnten mit den drei Membranen unterschiedliche Permeatvolumina erzeugt werden (Abb. 4.22). Das größte Volumen wurde mit der Membran NP010 erzielt (10,2 L), gefolgt von den Membranen MPS-34 (8,3 L) und NP030 (6,7 L). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Membranen zum Teil nicht bei gleichen Drücken betrieben wurden. Dadurch ist der konvektive Antransport von Feedkomponenten unterschiedlich stark, wodurch die Abnahme der Permeabilität und/oder Selektivität wesentlich beeinflusst wird. Für die praktische Anwendung ist ein hoher Permeatfluss bedeutend, bei unzureichender Selektivität jedoch zweitrangig.

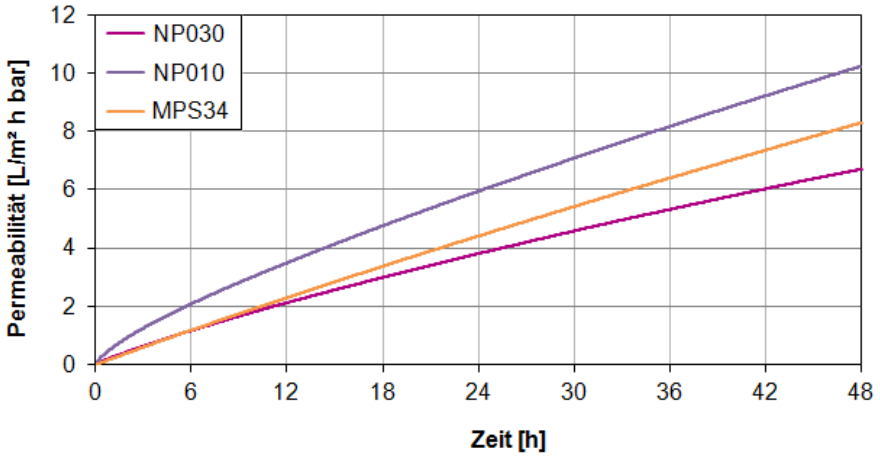


Abbildung 4.22.: Permeatvolumen bei NF-Kreislaufversuchen mit Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller der Brauereien E und G im Testzellenmaßstab

Als Hauptkriterium für die Membranauswahl wurde daher der Rückhalt gegenüber organischen Substanzen und Stickstoff gewählt. In Abb. 4.23 sind die Rückhalte der Membranen gegenüber CSB, TOC, DOC und TN zu Versuchsende dargestellt. Mit den beiden Membranen der Fa. Mycrodin-Nadir NP030 und NP010 ließen sich bei dieser Trennaufgabe vergleichsweise mittlere Reinigungsleistungen erzielen. Die Rückhalte lagen zu Versuchsende im Bereich von 47 bis 68% bzw. 51 bis 65%. Das beste Reinigungsergebnis ließ sich mit der Membran MPS-34 von der Fa. KMS erzielen. Hier lagen die Rückhalte im Bereich von 95 bis nahezu 100%. Daher ist die Membran MPS-34 auch unter Berücksichtigung der besseren

Permeabilität im Vergleich zu den anderen beiden untersuchten Membranen am besten für diese Trennaufgabe geeignet und wird bei den anschließenden Aufkonzentrierungsversuchen als Filtrationsmaterial eingesetzt.

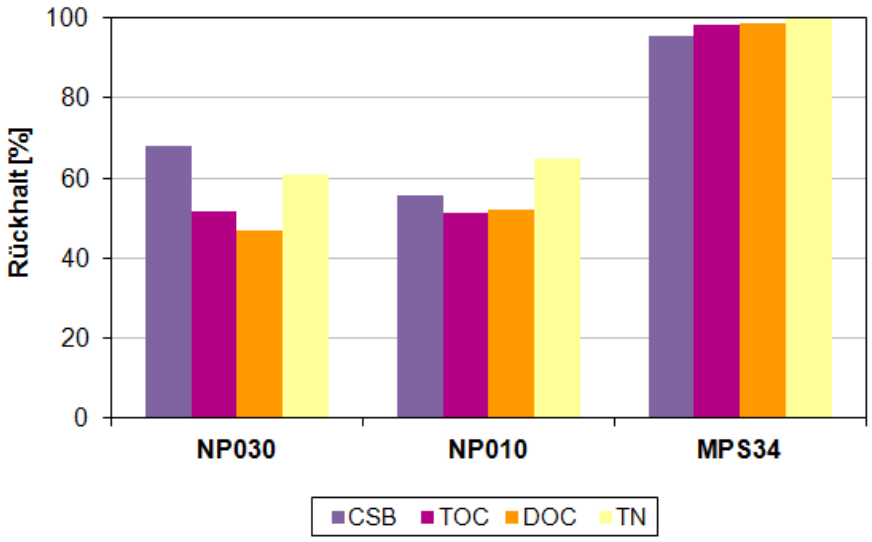


Abbildung 4.23.: Rückhalte der zu vergleichenden Membranen gegenüber organischen Substanzen und Stickstoff bei NF-Kreislaufversuchen mit Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller der Brauereien E und G im Testzellenmaßstab

B. Aufkonzentrierungsversuche

In Aufkonzentrierungsversuchen wurde untersucht, ob und unter welchen Bedingungen sich die Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller bis zur Wiederverwendung im Reinigungsprozess mit NF aufbereiten lassen. Das Hauptkriterium für die Bewertung des gewählten Aufbereitungskonzepts ist die Permeatqualität, welche einer hohen Ausbeute übergeordnet ist.

Bei diesen Untersuchungen wird das Permeat aus dem Membransystem entfernt, so dass das Feedvolumen reduziert und eine Aufkonzentrierung der durch die Membran zurückgehaltenen Komponenten erreicht wird. Über die Versuchszeit ist eine konstante Abnahme der Permeabilität zu beobachten (Abb. 4.24), da sich durch auftretende Foulingprozesse der Membranwiderstand erhöht. Im Vergleich zu den Kreislaufversuchen nimmt die Permeabilität insgesamt deutlich stärker ab. Die Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller weisen eine sehr hohe Produktbelastung auf (z.B. hohe Hefekonzentrationen, Treberpresssäfte), die

nach Cornel [2008] einen negativen Effekt auf die Membranleistung haben können. Durch die Aufkonzentrierung vervielfachten sich feedseitig die Konzentrationen der organischen Substanzen, so dass die Permeabilität am Ende des Versuchs auf 15% des ursprünglichen Werts von 0,7 L/(m^2 h bar) abgesunken ist.

Zu Versuchsbeginn ist ein geringfügiger Anstieg der Permeabilität ersichtlich. Dieser ist auf die Verwendung gekühlt gelagerter Testmedien zurückzuführen, welche sich erst in den ersten Versuchsstunden auf Raumtemperatur erwärmt haben. Die Permeabilität ist u.a. proportional zum Diffusionskoeffizienten eines Stoffes, der mit steigender Temperatur zunimmt. Bei Betrachtung des weiteren Verlaufs ist zu erkennen, dass die Permeabilität kontinuierlich stark abfällt, wobei die Abnahme in der ersten Versuchshälfte nicht ganz so stark ausgeprägt ist wie in der zweiten. Die Aufbereitung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller ist daher bis zu einer Permeatausbeute von ca. 60 Vol.-% bei akzeptablem Leistungsabfall möglich.

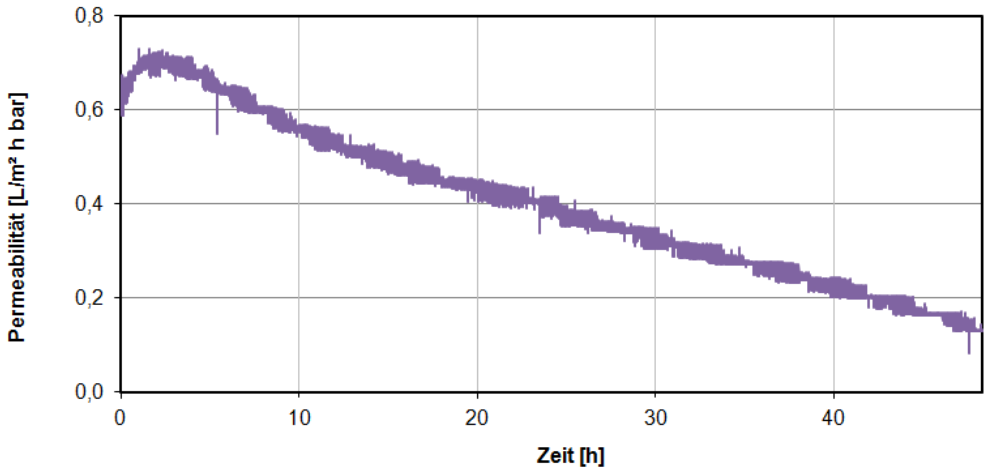


Abbildung 4.24.: Zeitlicher Verlauf der Permeabilität bei Aufkonzentrierung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller der Brauereien E und G mit NF im Testzellenmaßstab [NF-Membran MPS-34 (PS, 200 Da), Aufkonzentrierung des bis zu einer Permeatausbeute von 90 Vol.-%, konstanter Druck = 20 bar, T = 22°C, Überströmgeschwindigkeit = 32 cm/s, Mittelwert aus drei Versuchen]

In den zu Versuchsbeginn genommenen Feedproben wurden durchschnittlich 131 mg/L TN gemessen, die im Wesentlichen auf das Vorhandensein spätestens beim Würzekochen ausgefällter Eiweißstoffe zurückzuführen sind. Der enzymatische Abbau der hochmolekularen

Proteine ist abhängig von der Temperatur. Bei 45 bis 50°C bilden sich vor allem niedermolekulare Abbauprodukte wie beispielsweise Aminosäuren und Peptide, während bei 60 bis 70°C mehr höhermolekulare Proteine entstehen [Kunze, 2011]. Über die Versuchszeit wurden die Stickstoffverbindungen um das 3,6-fache aufkonzentriert. Der Rückhalt der Membran gegenüber Stickstoff betrug zum Versuchsende 75%. Die Analysenergebnisse zu den Untersuchungen zur Aufbereitung der Stapellaugen in Sudhaus, Gär- und Filterkeller mit NF im Testzellenmaßstab sind in Abb. 4.25 graphisch dargestellt.

Die organische Belastung ließ sich mit der eingesetzten Membran in Abhängigkeit vom Aufkonzentrierungsgrad durchschnittlich um ca. 95% reduzieren. Die TOC-Konzentration im Permeat hat sich nach der Hälfte der Versuchszeit bezogen auf den Anfangswert etwa verdoppelt; der CSB liegt in der gleichen Größenordnung wie zu Versuchsbeginn. Mit steigender Aufkonzentrierung des organischen Kohlenstoffs auf der Feedseite, verschlechtert sich jedoch die Permeatqualität zusehends. Bei einer Ausbeute von 90% ist die TOC-Konzentration im Permeat 5,3 mal so hoch wie zu Versuchsbeginn.

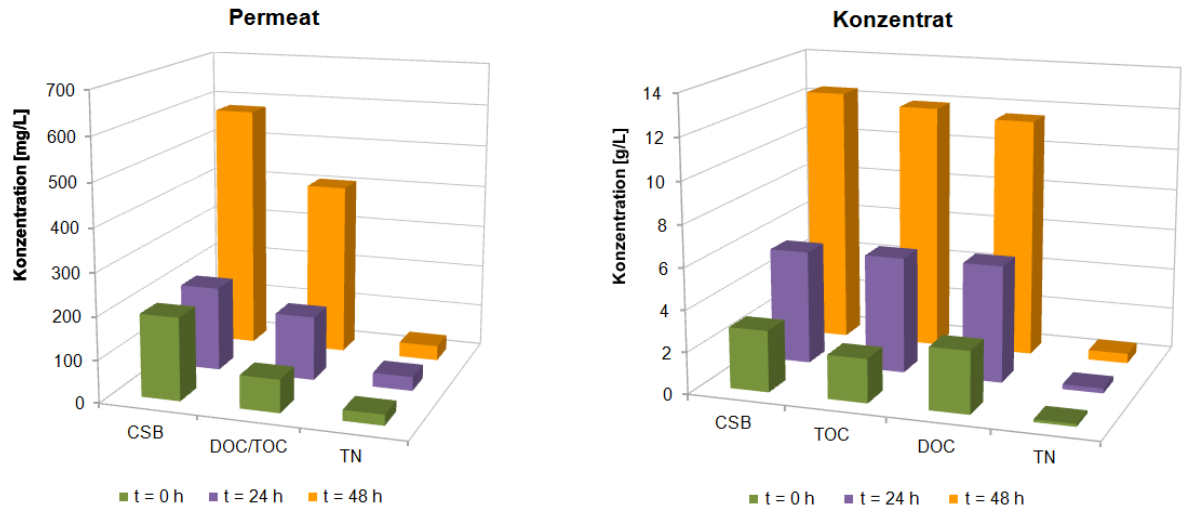


Abbildung 4.25.: Organische Substanzen und Stickstoff in Permeat und Konzentrat bei NF-Aufkonzentrierungsversuchen mit den Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller der Brauereien E und G im Testzellenmaßstab bei Erreichen einer Permeatausbeute von 0 % (t = 0 h), 60 % (t = 24 h) und 90 % (t = 48 h)

In Anbetracht der starken Permeabilitätsabnahme und Verschlechterung der Permeatqualität bei Ausbeuten über 60 Vol.-% ist eine höhere Aufkonzentrierung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller nicht zu empfehlen. Bei höheren Permeatausbeuten steigen die Betriebskosten für die Membrananlage, da die Module häufiger gereinigt und ausgetauscht werden müssen. Jede Reinigung reduziert die Lebensdauer der Membranen und die entstehenden Reinigungslösungen müssen entsorgt und/oder aufbereitet werden, so dass eine niedrigere Permeatausbeute in Verbindung mit einem Nachschärfen der Stapellaugen vorteilhaft erscheint.

4.3.3.2. Technikumsversuche**

Die Übertragbarkeit der Testzellenversuche auf den Technikumsmaßstab ist wie bereits oben erläutert aufgrund der Unterschiede hinsichtlich Membranfläche, hydrodynamischen Bedingungen und Anfangspermeabilitäten nur bedingt gegeben. Dennoch war auch bei den Aufkonzentrierungsversuchen im Technikumsmaßstab zu beobachten, dass die Permeabilität der Membran bis zu einer Permeatausbeute von 60 Vol.-% nur geringfügig abfiel. Zu Versuchsende betrug die Abnahme der Permeabilität etwa 2% [bezogen auf den Anfangswert von 0,7 L/(m^2 h bar)], so dass sich eine bessere Filtrationsleistung als bei den Testzellenversuchen zeigte. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei den Untersuchungen im Technikumsmaßstab das Verhältnis von aktiver Membranfläche zu Vorlagevolumen um ein Vielfaches höher war, so dass diese mit einer entsprechend kürzeren Versuchsdauer durchgeführt wurden. Der zeitliche Verlauf der Permeabilität bei NF-Aufkonzentrierungsversuchen mit den Stapellaugen der Brauereien E und G im Technikumsmaßstab ist in Abb. 4.26 veranschaulicht.

Die Ergebnisse der versuchsbegleitenden Analytik sind in Tab. 4.3 zusammengestellt. Der pH-Wert blieb im Permeat und Konzentrat über die Versuchszeit annähernd konstant. Die organischen Substanzen wurden weitgehend abgetrennt und reicherten sich im Konzentrat an. Der Rückhalt gegenüber CSB und TOC betrug zu Versuchsende 98,6 bzw. 97,5%. Die eingesetzten Stapellaugen enthielten durchschnittlich 7 mg/L TN, der überwiegend durch die Membran zurückgehalten wurde. Der Rückhalt gegenüber Stickstoff betrug zu Versuchsende 86,5%.

Zusammenfassend bestätigten die Untersuchungen im Technikumsmaßstab die Ergebnisse der Testzellenversuche. Die Aufbereitung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller mit NF war bis zu einer Permeatausbeute von 60% ohne nennenswerten Leistungsabfall möglich. Aufgrund der geringen Volumina können die anfallenden Konzentrate problemlos dem Gesamtabwasser der Brauerei zugeführt werden. Die eingesetzte Membran wies ein sehr gutes bzw. gutes Rückhaltevermögen gegenüber organischem Kohlenstoff und Stickstoff auf, so dass die aufbereitete Lauge im CIP-Reinigungsprozess wiederverwendet werden kann. Das Nachschärfen der Lauge zum Ausgleich der Volumenreduzierung durch die Membranfiltration verbessert die Laugenqualität zusätzlich.

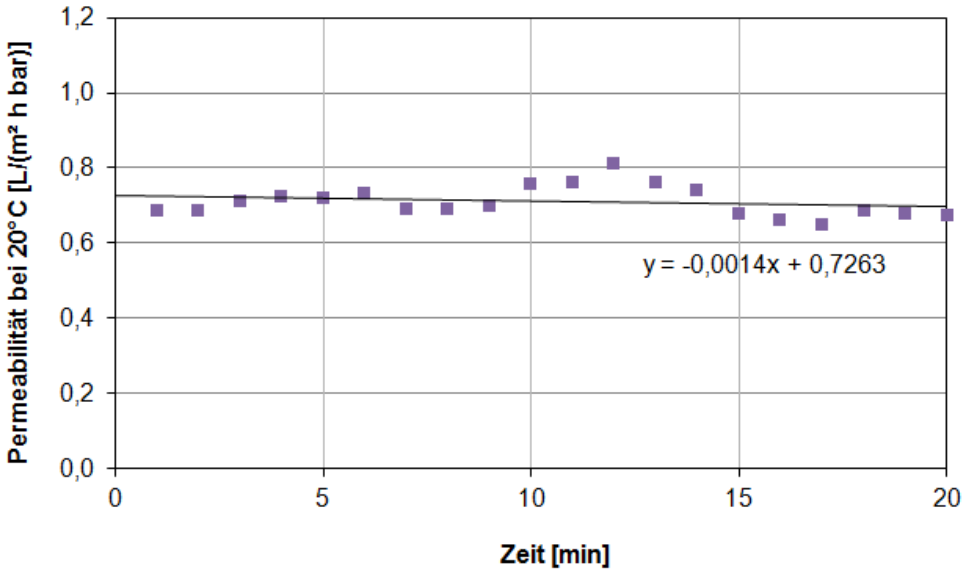


Abbildung 4.26.: Zeitlicher Verlauf der Permeabilität bei Aufkonzentrierung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller der Brauereien E und G mit NF im Technikumsmaßstab [NF-Membran MPS-34 der Fa. KMS (PS, 200 Da), Aufkonzentrierung bis zu einer Permeatausbeute von 60 Vol.-%, konstanter Druck = 20 bar, T = 22°C, Überströmgeschwindigkeit = 0,1 m/s, Mittelwert aus zwei Versuchen]

Tabelle 4.3.: Analysendaten des Feeds, Permeats und Konzentrats bei Aufkonzentrierung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller mit NF im Technikumsmaßstab (Mittelwerte aus zwei Versuchen mit den Stapellaugen der Brauereien E und G, Aufkonzentrierung bis zu einer Permeatausbeute von 60 Vol.-%)

	Permeat			**Konzentrat**		
Probenahme	0 min	10 min	20 min	0 min	10 min	20 min
Aufkonzentrierung	0	32	60	0	32	60
pH [-]	13,6	13,6	13,6	13,9	13,3	13,6
CSB [mg/L]	74	84	120	5.105	6.191	8.430
TOC [mg/L]	26	31	51	973	1.164	2.030
DOC [mg/L]	26	31	51	934	1.155	1.655
TN [mg/L]	7	9	23	112	133	170

4.3.3.3. Bewertung des Verfahrenskonzepts**

Die Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller werden derzeit dem Gesamtabwasser der Brauerei zugeführt. Bei Indirekteinleitung müssen diese aufgrund der Einleitbestimmungen neutralisiert werden. Hierbei werden in Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Säure erhebliche Salzfrachten erzeugt, welche Vorfluter und Kläranlagen belasten. Der Anteil der Stapellaugen am Frischwasserverbrauch beträgt nach Nieroda [2008] etwa 11%. Bezogen auf eine mittelgroße Brauerei mit einem Bierausstoß von 1 Mio. hL/a ergibt sich daraus ein jährlicher Verbrauch von 440.000 hL 1-2%-iger NaOH-Lösung. Bei Neutralisation mit HCl entstehen ca. 970 t NaCl. Durch die Wiederverwendung der Stapellaugen im CIP-Reinigungsprozess können der Neutralisationsaufwand, die Abwasserbelastung durch die Salzfracht und die eingesetzte Laugenmenge deutlich reduziert werden. Auch besteht bei isolierter Speicherung der bis zu 80°C heißen Laugen Energieeinsparpotential.

Die Ergebnisse des Projekts haben gezeigt, dass sich die Nanofiltraion als effektive Technologie zur Aufbereitung der Stapellaugen erweist. Dass die Teilstrombehandlung auch wirtschaftlich betrachtet von Vorteil ist, zeigt folgende Überschlagsrechnung. In Abhängigkeit vom Anlagenkonzept beträgt der spezifische Verbrauch von konzentrierter Natronlauge (50%-ige NaOH-Lösung) in einer Brauerei 0,2 bis 0,5 kg/hl VB [Becher und Menger, 2010]. Diese wird in den CIP-Anlagen, aber auch in den Bereichen Filtration (z.B. Regenerierung

der PVPP-Ablauge) und Abfüllung (Flaschen- und Fassreinigung) eingesetzt. Basierend auf dem Anteil am Frischwasserverbrauch werden für die CIP-Anlagen durchschnittlich 0,25 kg 50%-iger Natronlauge/hL VB verwendet. Bezogen auf die Beispielbrauerei ergeben sich bei einem Preis von 180 €/t [Becher und Menger, 2010] Chemikalienkosten in Höhe von 45.000 €. Ausgehend von einer Permeatausbeute von 60% könnten diese durch das Laugenrecycling auf 18.000 € reduziert werden. Weiterhin ließen sich Einsparungen durch die Verringerung der Frisch- und Abwassermengen erzielen. Bei einem Frischwasserpreis von 2,20 €/m^3 und einem Abwasserpreis von 2,50 €/m^3 für den Berliner Raum [Berliner Wasserbetriebe, 2010] könnten ca. 120.000 € eingespart werden.

Demgegenüber stehen die Betriebs- und Investitionskosten für die Membrananlage. Ausgehend von spezifischen Betriebskosten von 1,35 €/m^3 [Wienands, 2005] ergeben sich jährliche Aufbereitungskosten in Höhe von 60.000 €. Die Investitionssumme wird mit 100.000 € angenommen. Unter Berücksichtigung der eingesparten Wasser- und Chemikalienkosten würde sich die Membrananlage in einem guten Jahr amortisieren, so dass das Laugenrecycling auch aus ökonomischer Sicht vorteilhaft ist.

Einschränkend ist jedoch zu beachten, dass es sich bei den Stapellaugen um mehrere kleine Teilströme handelt, die in unterschiedlichen Abteilungen der Brauerei anfallen (Sudhaus, Gär- und Filterkeller). Wie bereits Walter [2005] feststellte ist die separate Aufbereitung und Wiederverwendung der Stapellaugen im CIP-Reinigungsprozess mit hohen Kosten für die zusätzliche Verrohrung verbunden. Für Brauch- und Abwasser müssten Zu- bzw. Ableitungen nachinstalliert werden, wodurch die Wirtschaftlichkeit der Teilstrombehandlung bei vorhandenen Anlagen in Frage gestellt wird.

Der Einsatz der Nanofiltration zur Rückgewinnung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller empfiehlt sich daher aus technischer, ökologischer und ökonomischer Sicht insbesondere bei Umbau einer Brauerei.

4.4. Einfluss der biologischen Behandlung auf die Filtrationseigenschaften des Gesamtablaufs*, **

4.4.1. Ultrafiltration*, **

4.4.1.1. Testzellenversuche*

Die Art der biologischen Behandlung des Brauereiabwassers ist für die Leistungsfähigkeit der Membrantrennverfahren von großer Bedeutung. In vergleichenden UF-Testzellenversuchen zur Filtrierbarkeit unterschiedlich biologisch behandelter Gesamtabwasserabläufe aus Brauereien konnte dieser Zusammenhang nachgewiesen werden (Abb. 4.27). Anschließend wurden die belegten Membranen mit VE-Wasser gespült, um zu überprüfen, ob eine Rücklösung aus den Poren stattfindet. Die Membranen, mit denen schlecht zu filtrierende Abläufe behandelt wurden, zeigten nicht nur eine schnelle Belegung; der vergleichsweise hohe TMP lässt auch auf eine Tiefenbelegung der Membranen und/oder eine irreversible Deckschicht schließen (Abb. 4.28). Erfolgte hingegen eine langsame Belegung der Membranen, treten beide Effekte nicht auf.

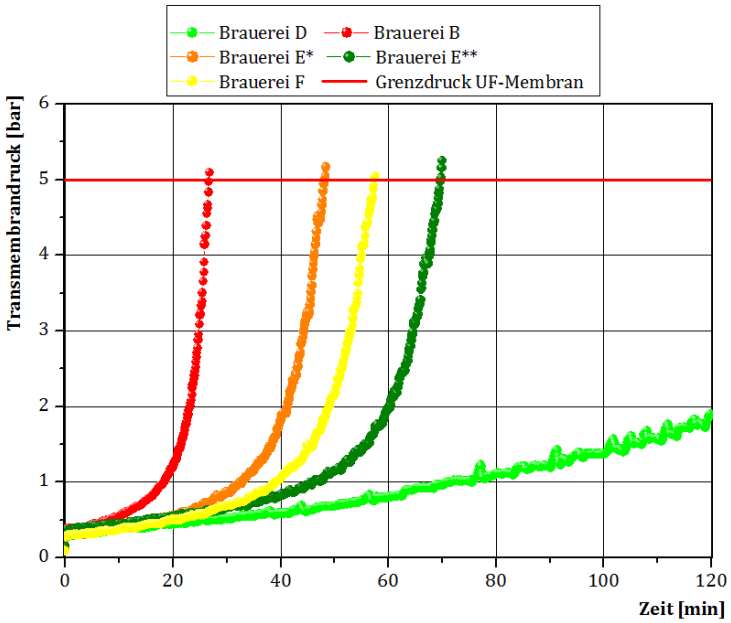


Abbildung 4.27.: TMP-Verläufe bei UF-Aufkonzentrierungsversuchen mit unterschiedlich biologisch behandelten Brauereiabwässern im Testzellenmaßstab (UF-Membran PM UH050 der Fa. Microdyn-Nadir [PESH, 50 kDa], konstanter Permeatvolumenstrom = 1 L/h, T = 21,5°C, Überströmgeschwindigkeit = 14 cm/s)

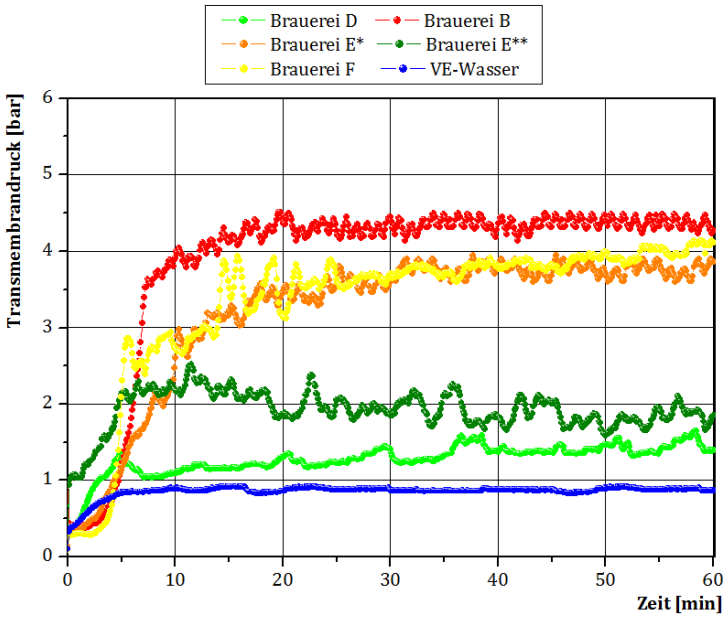


Abbildung 4.28.: TMP-Verläufe bei Spülung der in UF-Aufkonzentrierungsversuchen mit unterschiedlich biologisch behandelten Brauereiabwässern verwendeten Membranen mit VE-Wasser im Testzellenmaßstab (UF-Membran PM UH050 der Fa. Microdyn-Nadir [PESH, 50 kDa], konstanter Permeatvolumenstrom = 0,5 L/h, T = 21,5°C, Überströmgeschwindigkeit = 14 cm/s)

4.4.1.2. Technikumsversuche**

Die Übertragbarkeit der Testzellenversuche auf den Technikumsmaßstab ist wie bereits oben erläutert aufgrund der Unterschiede hinsichtlich Membranfläche, hydrodynamischen Bedingungen und Anfangspermeabilitäten nur bedingt gegeben. Bei den Untersuchungen im Testzellenmaßstab (Vgl. Kap. 4.4.1.1) hat sich bei Behandlung des KA-Ablaufs der Brauerei B (Proben-Nr. B.8.4) mit UF eine sehr schlechte Filtrierbarkeit gezeigt. Die Brauerei B ist ein Indirekteinleiter und verfügt für die Abwasservorbehandlung lediglich über ein belüftetes Misch- und Ausgleichsbecken. Der KA-Ablauf hat daher nahezu Rohwasserqualität und verursacht eine sehr schnelle Verblockung der Membran, wenn dieser ohne weitere Vorbehandlung filtriert wird.

Da bei den Technikumsversuchen (im Gegensatz zu den Testzellenuntersuchungen, bei denen für jeden Versuch stets eine neue Membran eingesetzt wurde) dasselbe Membranmodul verwendet wurde und eine Schädigung des Moduls durch irreversibles Fouling vermieden

werden sollte, wurde auf die Übertragung der Testzellenversuche mit dem KA-Ablauf der Brauerei B auf den Technikumsmaßstab verzichtet. Diese wurden daher ausschließlich mit dem vollbiologisch behandeltem Abwasser der Brauerei D (Proben-Nr. D.8.4), dem anaerob behandelten Abwasser der Brauerei E (Proben-Nr. E.8.2.1) sowie dem anaerob/aerob teilbehandeltem Abwasser der Brauerei E (Proben-Nr. E.8.4) durchgeführt.

In Abb. 4.29 ist der zeitliche Verlauf der Permeabilitäten bei UF-Aufkonzentrierungsversuchen mit den oben genannten, unterschiedlich biologisch behandelten Brauereiabwässern im Technikumsmaßstab dargestellt. Die beste Filtrationsleistung ließ sich bei Aufbereitung des vollbiologisch behandelten Brauereiabwassers der Brauerei D erzielen. Die anfängliche Permeabilität von ca. 35 L/(m^2 h bar) nahm über den Versuchszeitraum nur leicht ab und betrug im arithmetischen Mittel etwa 34 L/(m^2 h bar).

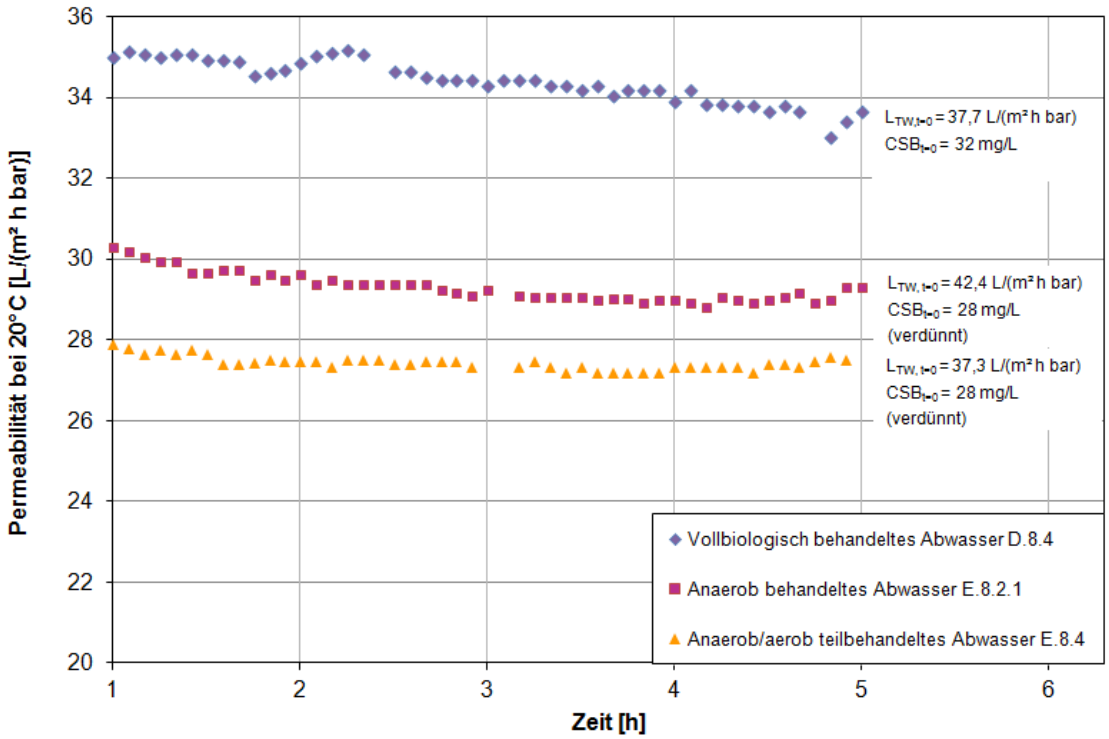


Abbildung 4.29.: Zeitlicher Verlauf der Permeabilitäten bei UF-Aufkonzentrierungsversuchen mit unterschiedlich biologisch behandelten Brauereiabwässern im Technikumsmaßstab (UF-Modul MO P13U(1m) I8 der Fa. Berghof [PES, 5 kDa], konstanter TMP = 1,5 bar, T = 22°C, Überströmgeschwindigkeit = 2,6 m/s, Aufkonzentrierung bis zu einer Permeatausbeute von 60 Vol.-%, Doppelbestimmungen)

Bei Filtration der beiden Abläufe der Brauerei E zeigte sich zunächst ein unerwartetes Ergebnis: Das anaerob behandelte Abwasser wies bessere Filtrationseigenschaften als das anaerob und aerob teilbehandelte Abwasser auf. Da die CSB-Feed-Konzentrationen der beiden Abläufe auf den gleichen Wert von 28 mg/L verdünnt wurden, war die organische Belastung bei beiden Versuchen annähernd identisch. Unterschiede bestanden allerdings in Hinblick auf die Anfangspermeabilität des eingesetzten Membranmoduls. Diese war bei Filtration des anaerob behandelten Abwassers um 5 L/(m^2 h bar) höher als bei dem Versuch mit dem anaerob und aerob teilbehandelten Abwasser, womit sich die vermeintlich besseren Filtrationseigenschaften des anaerob behandelten Abwassers erklären lassen.

Wurden jedoch die unterschiedlichen Anfangspermeabilitäten berücksichtigt (Abb. 4.30), zeigte sich das erwartete Ergebnis: Umso besser die biologische Behandlung des Abwassers war, desto besser waren auch dessen Filtrationseigenschaften. Die Technikumsversuche bestätigten daher nicht nur die Untersuchungen im Testzellenmaßstab, sondern auch die Aussage, dass die Art der biologischen Behandlungen für die Leistungsfähigkeit von Membrantrennverfahren maßgeblich ist.

Die Analysenergebnisse des Feeds, Permeats und Konzentrats sind Kap. B.2.2 zu entnehmen. Bei allen Versuchen änderten sich der pH-Wert und die Leitfähigkeit im Permeat und Konzentrat nur unwesentlich. Die organischen Substanzen wurden durch die UF-Membran zurückgehalten und reicherten sich im Konzentrat an, wobei sich mit zunehmender Aufkonzentrierung die Permeatqualität verschlechterte.

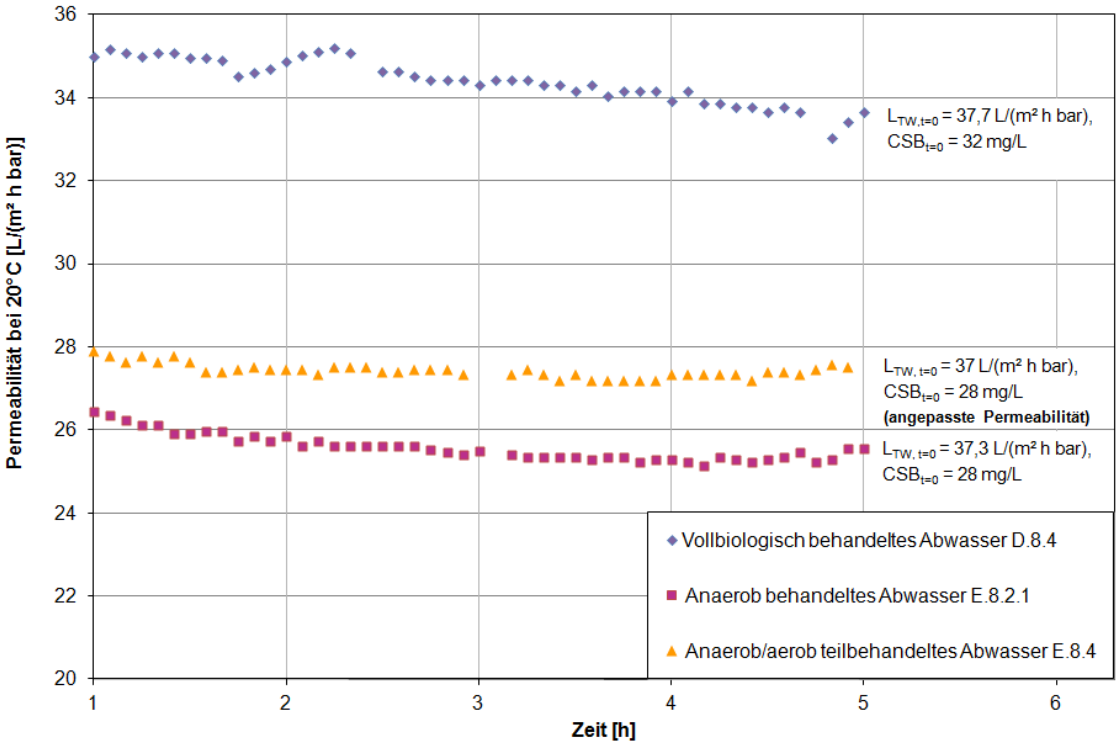


Abbildung 4.30.: Zeitlicher Verlauf der Permeabilitäten bei UF-Aufkonzentrierungsversuchen mit unterschiedlich biologisch behandelten Brauereiabwässern im Technikumsmaßstab unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Anfangspermeabilitäten (UF-Modul MO P13U(1m) I8 der Fa. Berghof [PES, 5 kDa], konstanter TMP = 1,5 bar, T = 22°C, Überströmgeschwindigkeit = 2,6 m/s, Aufkonzentrierung bis zu einer Permeatausbeute von 60 Vol.-%, Doppelbestimmungen)

4.4.2. Umkehrosmose*, **

4.4.2.1. Testzellenversuche*

wird noch ergänzt

4.4.2.2. Technikumsversuche**

Die Untersuchungen zum Einfluss der biologischen Behandlung auf die Filtrationsleistung der Sekundärstufe (NF/RO) wurde ebenfalls auf den Technikumsmaßstab übertragen. Hierzu wurden die UF-Permeate des vollbiologisch behandelten Abwassers der Brauerei D (Proben-Nr. D.8.4), des anaerob behandelten Abwassers der Brauerei E (Proben-Nr. E.8.2.1) sowie des anaerob/aerob teilbehandeltem Abwassers der Brauerei E (Proben-Nr. E.8.4) mit RO

behandelt. Der zeitliche Verlauf der Permeabilitäten bei den RO-Versuchen ist in Abb. 4.31 ersichtlich. Die beiden UF-Permeate des Abläufe der Brauerei E ließen sich vergleichsweise gut filtrieren. Nach Umschalten von Aufkonzentrierungs- auf Kreislaufbetrieb (bei Erreichen einer Permeatausbeute von 60%) blieben die Permeabilitäten annähernd konstant, wobei sich bei dem Versuch mit dem UF-Permeat des anaerob und aerob teilbehandelten Abwassers erwartungsgemäß eine etwas höhere Permeabilität als bei dem Versuch mit dem UF-Permeat des anaerob behandelten Abwassers zeigte.

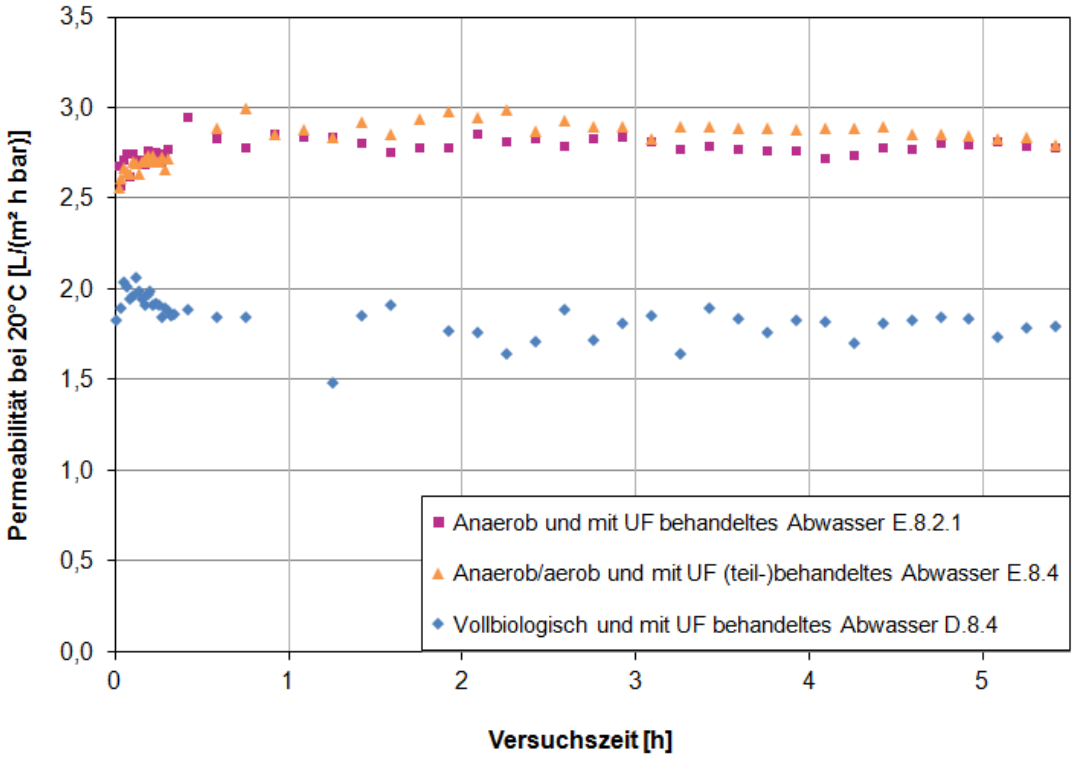


Abbildung 4.31.: Zeitlicher Verlauf der Permeabilitäten bei RO-Versuchen mit unterschiedlich biologisch und mit UF behandelten Brauereiabwässern im Technikumsmaßstab (RO-Modul FILMTEC BW30-4040 der Fa. DOW, konstanter TMP = 10 bar, T = 22°C, Überströmgeschwindigkeit = 0,1 m/s, Aufkonzentrierung bis zu einer Permeatausbeute von 60 Vol.-%, Doppelbestimmungen)

Bei Filtration des UF-Permeats des vollbiologisch behandelten Ablaufs der Brauerei D ließ sich im Gegensatz zu den UF-Versuchen eine schlechtere Filtrationsleistung erkennen. Im Vergleich zu den UF-Permeaten der beiden Abläufe der Brauerei E blieb die Permeabilität über den Versuchszeitraum zwar auch annähernd konstant, verlief jedoch auf einem niedri-

geren Niveau [ca. 1 L/(m^2 h bar) weniger]. Die RO-Testzellenversuche konnten daher nicht bestätigt werden. Aufgrund der für die Testzellenuntersuchungen benötigten großen Volumina war es jedoch nicht möglich, eine optimale Vermischung des Abwassers zu gewährleisten. Die versuchsbegleitende Analytik (Kap. B.2.2) legt dar, dass die organische Belastung des Feeds bei dem Versuch mit dem UF-Permeat des vollbiologisch behandelten Ablaufs der Brauerei D um das drei- bis vierfache höher war als bei den anderen beiden Versuchen. Auch wurde diesem am Probenahmetag der Ablauf der Flaschenreinigungsmaschine zugegeben, so dass dessen Zusammensetzung als nicht repräsentativ angesehen werden kann.

Insgesamt zeigten daher die im Rahmen des Projekts durchgeführten Membranversuche im Testzellen- und Technikumsmaßstab, dass die Art der biologischen Abwasserbehandlung für die Leistungsfähigkeit von Membrantrennverfahren von entscheidender Bedeutung ist.

5. Fazit

Basierend auf umfangreichen qualitativen und quantitativen Analysen von Abwasserproben mehrerer Brauereien mit unterschiedlichen Produktionsspektren und/oder verschiedenen Abwasseraufbereitungskonzepten wurden sechs Prozesswasserteilströme ausgewählt, die einen negativen Effekt auf die Filtrationsleistung von UF-Membranen haben könnten. Dies sind im Einzelnen die PVPP-Ablauge, die Abläufe FRM und Bandschmierung sowie die Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller. Im Testzellen- und Technikumsmaßstab zeigte sich bei praxisnaher Zugabe der problematischen Teilströme zu vollbiologisch behandeltem Brauereiabwasser eine Verschlechterung der Filtrationsleistung, so dass Vorschläge zu deren Elimination, Substitution oder Vermeidung ausgearbeitet und auf technische, ökologische und ökonomische Sinnhaftigkeit überprüft wurden. Die Ergebnisse des Projekts sind in Tab. 5.1 zusammengefasst.

Zur Entfernung trübungsbildender Polyphenole aus dem Bier wird PVPP eingesetzt, welches anschließend einem Regenerationsprozess mit zumeist 1%-iger, bis zu 8 °C heißer Natronlauge unterzogen wird. Die dabei entstehende PVPP-Ablauge weist daher Polyphenolkonzentrationen im unteren dreistelligen mg-Bereich auf, die mit der organischen Belastung korrelieren und nach Cornel [2008] Membranfouling hervorrufen können. Die PVPP-Ablauge enthält sehr feine Partikel mit Äquivalenzdurchmessern im Bereich von 0,3 bis 1,4 μm, die im Porengrößenbereich der eingesetzten UF-Membran liegen und somit eine sterische Porenverblockung hervorrufen können. Wird die PVPP-Ablauge im Zuge der biologischen Abwasserbehandlung z.B. mit HCl neutralisiert, entsteht der sehr starke Elektrolyt NaCl. Obwohl bei UF-Membranen keine Scaling-Prozesse auftreten, können die im Feed enthaltenen Elektrolyte das Verhalten anderer Substanzen wesentlich beeinflussen und das Foulingpotential erhöhen [Melin und Rautenbach, 2007].

Beim aeroben Abbau werden die Polyphenole in den ersten 16 h um 73% reduziert. Dabei entstehen refraktäre Transformationsprodukte, die zu einer Verminderung der Leistungsfähigkeit von Membranen führen können. Aus diesem Grund empfiehlt sich sie separate Behandlung der PVPP-Ablauge und deren Wiederverwendung im Regenerationsprozess. Dadurch reduzieren sich auch der Neutralisationsaufwand, die Abwasserbelastung durch die Salzfracht und die einsetzte Laugenmenge deutlich. Bei isolierter Speicherung der bis zu 85 °C heißen Lauge besteht zudem Energieeinsparpotential.

Zur Aufbereitung der PVPP-Ablauge ist die Nanofiltration nicht nur aus technischer Sicht vorteilhaft. Das Beispiel einer irischen Brauerei zeigt, dass die für die Teilstrombehandlung eingesetzte Membrananlage ein finanzielles Einsparpotential von 34.000 € ermöglicht. Zusätzliche Gewinne könnten mit der Rückgewinnung der Polyphenole aus dem NF-Konzentrat und deren Verkauf erzielt werden. Aufgrund der komplexen Hintergrundmatrix der PVPP-Ablauge ist die selektive Rückgewinnung der Polyphenole und Erzielung hoher Reinheitsgrade zwar eine technische Herausforderung, kann jedoch - wenn die PVPP-Ablauge aus den oben genannten Gründen ohnehin separat aufbereitet wird - einen weiteren Vorteil darstellen.

Der Ablauf der Bandschmierung aus dem Bereich Abfüllung weist sehr hohe organische Belastungen mit viel gelöstem Kohlenstoff auf. In Abhñgigkeit von dem eingesetzten Bandschmiermittel ist dieser Prozesswasserteilstrom u.U. extrem schlecht biologisch abbaubar und enthält viele refraktäre Substanzen. Die anfallenden Volumina sind mit ca. 1,9 Vol.-% der Gesamtabwassermenge gering. Auch bestehen schlechte Möglichkeiten zur Sammelung des Teilstroms, so dass eine separate Behandlung nicht in Betracht kommt. Da der Einfluss auf die Filtrationsleistung von der biologischen Abbaubarkeit des von der Brauerei eingesetzten Bandschmiermittels abhängt, wird hinsichtlich der Verbesserung der Recyclingeigenschaften des Gesamtablaufs die Substitution durch ein gut biologisch abbaubares Bandschmiermittel empfohlen.

Als Reinigungslauge für die FRM wird 1,5- bis 2,0%-ige NaOH-Lösung verwendet, die mit Additiven (z.B. Antischaummitteln, Steinverhütungsmitteln oder oberflächenaktiven Substanzen) versetzt wird. Durch den Flaschenreinigungsprozess gelangen lösliche, unlösliche oder

kolloidal gelöste Bestandteile wie Papierfasern von zerfasernden Etiketten, Farbpigmente, den Flaschen anhaftender Schmutz, der Etikettenleim u.v.m. in die Lauge. Die Hauptlauge der FRM weist daher nicht nur eine sehr hohe organische Belastung auf (2,3 bis 13,5 g/L CSB); im Vergleich zu den anderen Prozesswasserteilströmen aus Brauereien enthält sie auch sehr hohe Konzentrationen an Biopolymeren (i.d.R. 18 bis 23 Gew.-% des Gesamt-DOCs), welche nach Haberkamp [2008] zu den wesentlichen Faktoren für das Membranfouling zählen. [Kunze, 2011]

Zur separaten Aufbereitung der verschmutzten FRM-Reinigungslauge werden in der Praxis mehrere Verfahren eingesetzt. Am gebräuchlichsten ist das Absetzen des Schlamms zur Abscheidung der enthaltenen Partikel (Sedimentation). Eine andere Variante besteht in der Anordnung eines selbstentleerenden Separators in einem Nebenstrom der FRM, der die Lauge mittels Zentrifugation von Trübungsstoffen befreit. Die FRM-Reinigungslauge wird oftmals auch mit Membranverfahren aufbereitet. Mit diesen können die Schmutzfracht bis zu 80% eliminiert und der Einsatz an Wasser, Energie und Chemikalien wesentlich reduziert werden, so dass sich die eingesetzten Membrananlagen zumeist in zwei bis drei Jahren amortisieren. Da die separate Aufbereitung des Ablaufs FRM als Stand der Technik angesehen werden kann, wurden hierzu im Rahmen des AiF-Projekts keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. [Kunze, 2011]

Zur alkalischen Reinigung der Anlagenkomponenten im Produktionsbereich (z.B. Tanks, Rohrleitungen, Verdampfer, etc.) wird üblicherweise 1-2%-ige NaOH-Lösung eingesetzt. Mit dieser werden abgelagerte Fette, Proteine und organische Stoffe ausgespült, welche bei Aufbereitung zur Wiederverwendung abgetrennt werden müssen. Die erschöpften Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller weisen daher sehr hohe Produktbelastungen auf. Die enthaltenen Proteine und Polysaccharide gehören zu den organischen Foulants und können bei ähnlicher oder kleinerer Größe als die Membranporen Verblockungen der Poren verursachen. Wie bereits bei der PVPP-Ablauge beschrieben kann sich das Foulingpotential durch das Vorhandensein des sehr starken Elektrolyten im Feed erhöhen.

Zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften des Gesamtablaufs empfiehlt sich daher die separate Behandlung der Stapellaugen. Durch deren Wiederverwendung im CIP-Reinigungsprozess können der Neutralisationsaufwand, die Abwasserbelastung durch die Salzfracht und die eingesetzte Laugenmenge deutlich reduziert werden. Auch besteht bei isolierter Speicherung der bis zu 80 °C heißen Laugen Energieeinsparpotential.

Die Ergebnisse des Projekts bestätigen, dass sich die Nanofiltration als effektive Technologie für das Laugenrecycling erweist. Die Aufbereitung der Stapellaugen war im Testzellen- und Technikumsmaßstab bis zu einer Permeatausbeute von 60% ohne nennenswerten Leistungsabfall möglich. Die erzielte Permeatqualität lässt eine Wiederverwendung der recycelten Laugen im CIP-Reinigungsprozess zu. Ein Nachschärfen der Laugen zum Ausgleich der Volumenreduzierung durch die Membranfiltration verbessert die Laugenqualität zusätzlich.

Die separate Behandlung der Stapellaugen ist auch aus ökonomischer Sicht vorteilhaft. Unter Berücksichtigung der eingesparten Wasser- und Chemikalienkosten amortisiert sich die eingesetzte NF-Anlage in einem guten Jahr. Einschränkend ist jedoch zu beachten, dass es sich bei den Stapellaugen um mehrere kleine Teilströme handelt, die in unterschiedlichen Abteilungen der Brauerei anfallen. Wie bereits Walter [2005] feststellte ist die Wiederverwendung der recycelten Stapellaugen im CIP-Reinigungprozess bei bestehenden Anlagen mit hohen Kosten für die zusätzlichen Brauch- und Abwasserleitungen verbunden. Der Einsatz der Nanofiltration zur Rückgewinnung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller empfiehlt sich daher aus technischer, ökologischer und ökonomischer Sicht insbesondere bei Umbau einer Brauerei.

Tabelle 5.1.: Charakterisierung der hinsichtlich der Membranfiltration problematischen Prozesswasserteilströme aus Brauereien und Vorschläge zu deren Elimination, Substitution oder Vermeidung zur Verbesserung der Recyclingeigenschaften des Gesamtablaufs (Bewertungsmatrix)

Problematischer Teilstrom	**Charakterisierung**	**Elimination/Substitution/Vermeidung**
PVPP-Ablauge	Stark alkalisch, sehr hohe organische Belastung, hohe Salzfracht, hohe Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen, Polyphenole, nahezu feststofffrei, Temperatur bis zu 85 °C, schlechte biologische Abbaubarkeit	Separate Aufbereitung mit NF bei Permeatausbeuten von 60% in Verbindung mit einem Nachschärfen der Lauge → Wiederverwendung im Regenerationsprozess und eventuelle Rückgewinnung der Polyphenole aus dem NF-Konzentrat
Ablauf Bandschmierung	Neutral, hohe organische Belastung mit viel gelöstem Kohlenstoff, u.U. extrem schlecht biologisch abbaubar und viele refraktäre Substanzen	Substitution durch gut biologisch abbaubares Bandschmiermittel
Ablauf FRM	Stark alkalisch, hohe organische Belastung mit viel gelöstem Kohlenstoff (Produktreste), hohe Biopolymer- und Stickstoffkonzentrationen, gute biologische Abbaubarkeit	Separate Aufbereitung (Sedimentation, Zentrifugation oder Membranverfahren) → Wiederverwendung im Reinigungsprozess
Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller	Stark alkalisch, sehr hohe organische Belastung, hohe Salzfracht, hohe Stickstoffkonzentrationen, nahezu feststofffrei, mäßige biologische Abbaubarkeit Temperaturen bis 80 °C	Separate Aufbereitung mit NF bei Permeatausbeuten von 60% in Verbindung mit einem Nachschärfen der Lauge → Wiederverwendung im CIP-Reinigungsprozess

6. Nutzen der erzielten Ergebnisse

Die Ergebnisse lassen sich methodisch auf andere Industriezweige sowie inhaltlich auf die Lebensmittelindustrie und insbesondere auf andere Bereiche der Getränkeindustrie übertragen.

6.1. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Der wissenschaftlich-technische Fortschritt besteht einerseits in der neuartigen Methodik, die bisher in Brauereien nicht angewandt wurde, und andererseits in der praxisrelevanten Erkenntnis der konkreten Auswirkungen von bestimmten produktionsspezifischen Substanzen auf die Leistungsfähigkeit von weitergehenden Abwasserbehandlungsverfahren und insbesondere Membranverfahren.

Im Einzelnen wurden folgenden Ergebnisse erreicht:

- Aktualisierung der Kenntnisse über die Zusammensetzung von Brauereiabwasser und Identifikation der Problemstoffe sowie Beschreibung ihrer Wirkung auf die Membranverfahren in Abhängigkeit von den Brauprozessen
- Vorschläge zur Substitution und/oder Elimination der Problemstoffe
- Neue Kenntnisse über die Beeinflussung von Membrantrennverfahren durch die Brauprozesse sowie durch die Wirkungen von biologischen Verfahrensstufen (anaerob/aerob)
- Beschreibung des Einflusses von Abwasservorbehandlungstechniken auf die Leistung von Membrantrennverfahren und auf die Qualität des erzeugten Wassers
- Strategie zur Erhöhung der Wasserrecyclingquote in Brauereien, die unabhängig von dem Produktionsprozess ist

- Übertragung der Ergebnisse in die Brauereien, um eine Umsetzung und Verwertung durch KMU zeitnah zu ermöglichen

6.2. Wirtschaftliche Ergebnisse

Die erzielten Ergebnisse verbessern die Leistungsfähigkeit und Wettbewerbsfähigkeit mittelständischer Brauereien und Unternehmen des Anlagenbaus mit ihren Zulieferern national und international.

Im Einzelnen wurden folgenden Ergebnisse erreicht:

- Verbesserung der Wirtschaftlichkeit und der Durchführbarkeit von Maßnahmen zur Verringerung des Wassergebrauchs und Erhöhung der Wasserrecyclingquote in Brauereien
- Bewertung der Vorbehandlung des Brauereiabwassers, der Wasserrecyclingprozesse und der Recyclingquote mit Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
- Identifikation von Prozesswasserteilströmen, die die Membranfiltration und damit das Wasserrecycling negativ beeinflussen
- Definition von brauereiinternen Maßnahmen zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit und Betriebssicherheit vorhandener Membrananlagen. Die Kenntnisse können von der mittelständischen Industrie national und weltweit genutzt (Brauereien) und vermarktet werden (Anlagenbau). Das Interesse der KMU wird durch die Mitarbeit im Projektbegleitenden Ausschuss deutlich. Der Schutz des Know-hows ist durch die Kombination der brauereiinternen Maßnahmen mit den Abwasserbehandlungstechniken (Membranverfahren, anaerob/aerob) und wiederum deren Zusammenwirken gewährleistet.
- Volkswirtschaftliche Vorteile durch Verringerung des Ressourcenverbrauchs und die Entlastung der Umwelt ohne erhebliche Mehrkosten für die Brauereien zu generieren

6.3. Innovativer Beitrag der erzielten Ergebnisse

Neben den wissenschaftlich-technischen Erkenntnissen und der Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Bierproduktion wurden mit diesem Projekt die ökonomischen und ökologischen

Komponenten der Reduzierung des Energie-, Material- und Wassergebrauchs sowie der Gewässerverunreinigung durch refraktäre Stoffe dieses wichtigen Industriezweigs berücksichtigt.

Im Einzelnen wurden folgenden Ergebnisse erreicht:

Weltweit einmalige Demonstration

- des Einflusses brauereispezifischer Stoffe auf die Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit des Wasserrecyclings sowie
- der Beeinflussung von weitergehenden Abwasseraufbereitungsverfahren, wie insbesondere Membranfiltration, nicht nur durch verfahrenstechnische Maßnahmen (z.B. Teilstrombehandlung), sondern auch durch Optimierung der Inputgröße „Abwasserzusammensetzung“ (brauereispezifische Stoffe) und die Art der Vorbehandlung (anaerob/aerob)

7. Ergebnistransfer in die Wirtschaft

In den verschiedenen Stadien des Forschungsvorhabens wurde der jeweils aktuelle Forschungsstand des Projektes der interessierten Öffentlichkeit in der Bundesrepublik Deutschland und Fachleuten aus der Brau- und Getränkeindustrie zugänglich gemacht. Dies geschah durch Seminare und Fachveranstaltungen, über deren Inhalt zum Teil in mehreren Fachzeitschriften der Brau- und Getränkeindustrie berichtet wurde. Des Weiteren wurde der Projektbegleitende Ausschuss in vier Treffen über den jeweils aktuellen Stand des Forschungsvorhabens informiert.

7.1. Geplante Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
A) Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Das Forschungsvorhaben soll einleitend den Vertretern aus Wissenschaft & Forschung vorgestellt und die resultierenden Ergebnisse fortlaufend im PA ausführlich diskutiert werden.	A1) 1. PA-Sitzung, Vorstellung des Projekts und Diskussion der umzusetzenden Arbeitspakete	19.02.2010
		A2) 2. PA-Sitzung, Vorstellung & Diskussion der erzielten Ergebnisse für den Zeitraum 02/2010 - 09/2010 und Besprechung der weiterführenden Arbeitsschritte	01.10.2010
		A3) 3. PA-Sitzung, Vorstellung & Diskussion der erzielten Ergebnisse für den Zeitraum 10/2010 - 02/2011 und Besprechung der weiterführenden Arbeitsschritte	18.02.2011
		A4) 4. PA-Sitzung, Vorstellung & Diskussion der erzielten Ergebnisse für den Zeitraum 03/2011 - 03/2012 und Besprechung der abschließenden Arbeitsschritte	16.03.2012
B) Technologietransferplattform-„Wasser“ (TPP-Wasser); Technisch wissenschaftliche Ausschüsse der VLB (TWA)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	B1) Vorstellung des Projekts im Seminar „Membrantrennverfahren für die Wasserbehandlung“	18.02.2010
		B2) Vorstellung des Projekts und erster Forschungs-ergebnisse im Seminar „Abwasserrecycling in Brauereien“	18.02.2010
		B3) Vorstellung des Projekts in den TWA der VLB; VLB-Frühjahrstagung, Veldhoven/Niederlande	8.-10.03.2010
		B4) Vorstellung des Projekts in den TWA der VLB; VLB-Oktobertagung, Berlin	04.-05.10.2010
		B5) Übermittlung des aktuellen Erkenntnisstandes in den TWA der VLB; VLB-Frühjahrstagung, Bonn-Bad Godesberg	14.-16.03.2011

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
C) Transfer der Ergebnisse in die Industrie über Fachveranstaltungen	Weiterbildung von Mitarbeitern von KMU ohne eigene Forschungskapazitäten	C1) Vorstellung des Projekts im Rahmen des Fachvortrags „Neuartige Ansätze zur Bestimmung getränkerelevanter Kennwerte mittels MIR-Spektroskopie“; VLB-Frühjahrstagung, Bonn-Bad Godesberg	14.-16.03.2011
		C2) Vorstellung des Projekts und erster Ergebnisse im Rahmen des Fachvortrags „End of pipe recycling: Optimisation of recyclability of brewery waste water“; VLB Brewing Conferenc, Bangkok/Thailand	14.-17.06.2011
		C3) Vorstellung des Projekts und erster Ergebnisse im Rahmen des Fachvortrags „Prozesswasser aus gereinigtem Abwasser“; VLB-Oktobertagung, Berlin	10.-11.10.2011
		C4) Vorstellung des Projekts und erster Ergebnisse im Rahmen des Fachvortrags „Abwasserrecycling in Brauereien - Einfluss der Abwassermatrix auf die Leistungsfähigkeit von Membranverfahren“; DECHEMA/DWA Industrietage Wassertechnik, Frankfurt am Main	7.-8.11.2011
D) Transfer der Ergebnisse in die Industrie über Veröffentlichungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	D1) Vorstellung des Projekts im Rahmen der Institutsvorstellung des FIWAT in der BRAUWELT International, Nr. 3, 28. Jahrgang, S. 160-161	Juni 2010
		D2) Bezugnahme zum Forschungsansatz im Rahmen des Fachartikels „Strategien zur Nachhaltigkeit in Brauereien“ der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft (DLG)	Juli 2010
		D3) Vorstellung des Projekts im Rahmen des Fachartikels „Optimisation of recycled sewage of the brewing manufacture“ im RUSSIAN TRADE MAGAZIN „Beverage industry“, No. 82, S. 30-33	Juli 2011
		D4) Vorstellung des Projekts im Rahmen des Fachartikels „Beeinflussung der Matrix - Optimierung der Recyclingeigenschaften von Brauereiabwasser“ in der BRAUINDUSTRIE, Nr. 96, S. 36-39	Oktober 2011

7.2. Geplante Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
E) VLB-Newsletter TWA Homepages der Forschungsstellen BrauereiForum DWA/DECHEMA	Der Abschluss des Forschungsvorhabens soll rasch und umfassend gegenüber der Wirtschaft publiziert werden.	E1) Informationen zur Verfügbarkeit des Abschlussberichts im Internet via VLB-Newsletter	Oktober 2012
		E2) Informationen zur Verfügbarkeit des Abschlussberichts auf den Homepages der Forschungsstellen	Oktober 2012
		E3) Zusammenfassung der Forschungsergebnisse in den TWA der VLB; Verweis auf den Schlussbericht; VLB-Oktobertagung, Berlin	Oktober 2012
		E4) Informationen zur Verfügbarkeit des Abschlussberichts im BrauereiForum (VLB-Verlag)	Oktober 2012
		E5) Informationen zur Verfügbarkeit des Abschlussberichts in den Gremien der DWA/DECHEMA	Oktober 2012
F) Bereitstellung des Schlussberichts	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Bereitstellung des Abschlussberichts im Internet über die Homepages der beteiligten Forschungsstellen	Oktober 2012
G) Transfer der Projektergebnisse in die Industrie über Fachveranstaltungen	Weiterbildung von Mitarbeitern von KMU ohne eigene Forschungskapazitäten	Zusammenfassung der Forschungsergebnisse in Fachvorträgen [z.B. Sitzung von Aquanet (KMU Netzwerk Berlin/Brandenburg)]	ab 2013

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
H) Transfer der Projektergebnisse in die Industrie über Veröffentlichungen in: Getränke- & Brauindustrie, BRAUWELT, Brewing Science, Fachzeitschriften mit Bezug zur Umweltverfahrenstechnik z.B. Modernisierungsreport 2013 der wwt	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Zusammenfassung der Forschungsergebnisse in gemeinsamen Fachpublikationen	ab 2013
I) Transfer der Projektergebnisse in die Industrie über Beratungstätigkeiten der VLB als sachverständiger Dritter	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Forschungsergebnisse werden in die Beratungstätigkeiten der VLB zum Thema „Wassermanagement, Wassereinsparpotentiale auf der Basis des Brauchwasserrecyclings mittels Membranverfahren“ integriert	ab 2013
J) Transfer der Projektergebnisse als Lehrinhalte der Studiengänge der FGs Brauwesen & Umweltverfahrenstechnik der TU Berlin sowie der VLB-Weiterbildungsmaßnahmen für Vertreter der Brau- & Getränkeindustrie	Aus- und Weiterbildung von (zukünftigen) Mitarbeitern von KMU ohne eigene Forschungskapazitäten	Forschungsergebnisse werden in die Aus- & Weiterbildungstätigkeiten der TU Berlin und VLB integriert	ab 2013
K) Dissertation	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Zusammenfassung der Forschungsergebnisse in einer wissenschaftlichen Arbeit (Dissertation) durch Frau Dipl.-Ing. Gesine Götz (TU Berlin, Institut für Technischen Umweltschutz, FG Umweltverfahrenstechnik)	2013

Literaturverzeichnis

[Ahrens 2008] AHRENS, A.: Abwasser aus Brauereien. In: *wwt* 9 (2008), S. 20–23

[Alt 2001] ALT, A. P.: Untersuchung von Bier und seinen Inhaltsstoffen auf potentielle krebspräventive Aktivität. 2001. – Dissertation / Universität des Saarlandes

[Analytik Jena AG] ANALYTIK JENA AG: *TOC/TN-Analysator multi N/C 3000*. Jena

[Anger 2005] ANGER, M. (Hrsg.): *Wasser - Trinkwasser und Mineralwasser, Brauwasser, Kessel(speise-)wasser, Abwasser*. Band Wasser. Freising-Weihenstephan : Selbstverlag der Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission (MEBAK), 2005

[Annemüller und Manger 2009] ANNEMÜLLER, G. ; MANGER, H.-J.: *Einfluss der Zuckermenge bei einer normalen Malzwürzezusammensetzung auf die Dauer der Hauptgärung t_{HG}*. 1. Auflage. Berlin : Gärung und Reifung des Bieres, 2009

[ATV 1999] ATV: *ATV – Handbuch; Industrieabwasser Grundlagen*. Berlin : Ernst & Sohn, 1999

[Badische Staatsbrauerei Rothaus AG 2012] BADISCHE STAATSBRAUEREI ROTHAUS AG: *Die Flaschenabfüllung*. 2012. – URL `http://www.rothaus.de/de/die-flaschenabfuellung`. – Zugriffsdatum: 14.08.2012

[Bamforth und May 2008] BAMFORTH, C. W. ; MAY, J. C.: The Recovery of Polyphenols from PVPP and Their Antioxidant Capacity. In: *MBAA Technical Quarterly* 45 (3) (2008), S. 283–285

[Becher 2007] BECHER, T.: Versuchsanlage zur thermischen Verwertung von Biertrebern. In: *Brauwelt* 41-42 (2007)

[Becher und Menger 2010] BECHER, T. ; MENGER, H.-J.: Beitrag zur Schonung von Ressourcen - Alternativen in der Reinigungs- und Desinfektionstechnologie. In: *Brauindustrie* 2 (2010), S. 12–14

[Berliner Wasserbetriebe 2010] BERLINER WASSERBETRIEBE: *Tarife für Trinkwasser, Schmutzwasser, Niederschlagswasser, Fäkalwasser und Fäkalschlamm ab 1. April 2010*. Berlin, 2010

[Blaschek u. a. 1997] BLASCHEK, W. (Hrsg.) ; HÄNSEL, R. (Hrsg.) ; KELLER, K. (Hrsg.) ; REICHLING, J. (Hrsg.) ; RIMPLER, H. (Hrsg.) ; SCHNEIDER, G. (Hrsg.): *Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis: Folgeband 3: Drogen L - Z*. 5. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer Verlag, 1997

[Boulton und Quain 2001] BOULTON, C. ; QUAIN, D.: Brewing Yeast and Fermentation. In: *Blackwell Science Ltd.* (2001)

[Briggs 2004] BRIGGS, D. E.: Brewing Science and Practise. In: *Woodhead Publishing Limited* (2004)

[Browne 2005] BROWNE, P.: Expansion of Yatala Plant. In: *Brewer & Destiller* 1 (2005), S. 14–21

[Chang u. a. 2002] CHANG, I. S. ; CLECH, P. L. ; JEFFERSON, B. ; JUDD, S. J.: Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. In: *Environ. Eng. Sci.* 128 (11) (2002), S. 1018–1029

[Chmiel 2005] CHMIEL, H.: Membranverfahren in der Lebensmittelindustrie - Laugenrecycling in der Brauerei. Osnabrück, 2005

[Chmiel u. a. 1997] CHMIEL, H. ; JANKE, H. D. ; KLUTH, J. ; FAHNRICH, A. ; KASCHEK, M. ; ROGENER, F.: Wasser- und Laugenmanagement in Brauereien. (1997)

[Cornel 2008] CORNEL, P.: Worauf ist bei Membranbelebungsverfahren zur Industrieabwasserreinigung zu achten? In: *Membrantage 17.-19.06.2008*. Kassel, 2008

[Cornel und Krause 2006] CORNEL, P. ; KRAUSE, S.: Das Membranbelebungsverfahren in der industriellen Abwasserbehandlung – Erfahrungen und Beispiele. In: *KA – Abwasser Abfall* 53 (2006), S. 1018–1024

[Cunningham u. a. 2007] CUNNINGHAM, D. ; O'LEARY, E. ; MCCARTHY, C. ; DONLON, B. ; SHEILS, L.: *Results from the Cleaner Greener Production Programm - Summary Phase 2*. Irland : Environmental Protection Agency, 2007. – URL `http://www.epa.ie/downloads/pubs/research/tech/name,24238,en.html`. – Zugriffsdatum: 17.09.2012

[CUT Membrane Technolgy GmbH & Co. KG 2005] CUT MEMBRANE TECHNOLGY GMBH & CO. KG: Die Aufbereitung von CIP-Laugen. (2005)

[Dvorakova u. a. 2007] DVORAKOVA, M. ; HULIN, P. ; KARABIN, M. ; DOSTALEK, P.: Determination of polyphenols in beer by an effective method based on solid-phase extraction and high performance liquid chromatography with diode-array detection. In: *Czech Journal of Food Science* 25 (4) (2007), S. 182–188

[DWA 2010] DWA: *Merkblatt DWA-M 732: Abwasser aus Brauereien*. 2010

[Engelhardt 1977] ENGELHARDT, H.: *Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie*. 2. Auflage. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 1977

[Englisch 2006] ENGLISCH, R.: Aufbereitung von Brauereiabwasser bis zur Wiederverwendbarkeit. 2006. – Dissertation / RWTH Aachen

[Feldschlößchen Getränke AG o.J.] FELDSCHLÖSSCHEN GETRÄNKE AG: *Bilder und Logos*. o.J.. – URL `http://prod64.feldschloesschen.carlsberggroup.com/Unternehmen/medien/download/Pages/default.aspx?fp=PublishingImages%2fBrauerei&vt=file`. – Zugriffsdatum: 04.08.2012

[Feßmann und Orth 2002] FESSMANN, J. ; ORTH, H.: *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure - Handbuch für Studium und berufliche Praxis*. 2. Auflage. Augsburg : J. P. Himmer, 2002

[Fitzke und Weissroth 2011] FITZKE, B. ; WEISSROTH, M.: Technische Anwendung der Nanofiltration zur Laugenrückgewinnung in der Zuckerindustrie. In: *Industrietage Wassertechnik*

- Management und Behandlung industrieller Roh-, Prozess- und Abwässer; 07.-08.11.2011. Frankfurt am Main : WEHRLE Umwelt GmbH, 2011

[Flemming und Amano 1995] FLEMMING, H.-C. ; AMANO, S.: *Biofouling bei Membranprozessen*. Berlin : Springer, 1995

[Friedrich u. a. 2000] FRIEDRICH, W. ; EBERHARDT, A. ; GALENSA, R.: Investigation of proanthocyanidins by HPLC with electrospray ionozation mass spectrometry. In: *European Food Research and Technology* 211 (2000), S. 56–64

[Frimmel 1993] FRIMMEL, F. H.: *Lehr- und Handbuch Wasserversorgung*. Oldenbourg : DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., 1993

[Frisch 2005] FRISCH, J.: Die kannst du echt verbrennen? Thermische Verwertung von Biertrebern. In: *Brauindustrie* 10 (2005)

[FuMA-Tech GmbH o.J.] FUMA-TECH GMBH: *Säure- und Laugenmanagement*. URL `http://www.fumatech.com/Startseite/Membrantechnologie/Anwendungen/Getraenkeindustrie/Laugenrecycling/`. – Zugriffsdatum: 17.09.2012, o.J.

[Gabler 2011] GABLER, C.: Prozessintegrierte Aufbereitung von Brauereiabwasser - Regenerierung der PVPP-Ablauge. 2011. – Diplomarbeit / Technische Universität Berlin, Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik

[Gerhäuser u. a. 2002] GERHÄUSER, C. ; ALT, A. P. ; KLIMO, K. ; KNAUFT, J. ; FRANK, N. ; BECKER, H.: Isolation and potential cancer chemopreventive ativities of phenolic compunds of beer. In: *Photochemistry Reviews* 1 (2002)

[Gey 2008] GEY, M. H.: *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik - Biosubstanzen, Trennmethoden, Strukturanalytik, Applikationen*. 2. Auflage. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 2008

[Glas 1999] GLAS, K.: Abwassersituation in der Brauwirtschaft - Teil 1. In: *Brauindustrie* 1 (1999), S. 16–17

[Glas und S. 1998] GLAS, K. ; S., B.: Abwassersituation in der Brauwirtschaft - Teil 1. In: *Brauindustrie* 12 (1998)

[Gujer 2007] GUJER, W.: *Siedlungswasserwirtschaft*. 3. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer Verlag, 2007

[Gundelach und Litz 1999] GUNDELACH, V. ; LITZ, L.: *Moderne Prozeßmeßtechnik - Ein Kompendium*. Berlin Heidelberg New York : Springer Verlag, 1999

[Haberkamp 2008] HABERKAMP, J.: Organisches Membranfouling bei der Ultrafiltration kommunaler Klärabläufe: Ursachen, Mechanismen und Maßnahmen zur Verringerung. 2008. – Dissertation / Technische Universität Berlin, Fachgebiet Wasserreinhaltung

[Heidemann u. a. 1993] HEIDEMANN, N. ; R., K. H. ; SEYFRIED, C. F.: Abwasserteilströme und Reststoffe in der Brauerei. In: *Brauindustrie* 7 (1993), S. 6

[Herfellner u. a. 2006] HERFELLNER, T. ; BOCHMANN, G. ; MEYER-PITTROFF, R.: Wirtschaftlich sinnvolle Verfahren? Die Verwertung von Biertrebern ? derzeitiger Stand und neue Ansätze zur energetischen Nutzung. In: *Brauindustrie* 8 (2006)

[Heyse 1995] HEYSE, K. U.: *Handbuch der Brauereipraxis*. 3. Auflage. Nürnberg : Fachverlag Hans Carl, 1995

[Huber 2006] HUBER, S.: LC-OCD (Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection). Information Brochure (01/2006). (2006)

[IUPAC 1996] IUPAC: Terminology for membranes and membrane processes — IUPAC Recommendations. In: *Journal of Membrane Science* 120 (1996), S. 149–159

[Kambach 2012] KAMBACH, F.: Untersuchung der Filtrationsleistung druckgetriebener Membranverfahren zur Behandlung von Gesamtabläufen und Prozesswasserteilströmen aus Brauereien. 2012. – Diplomarbeit / Technische Universität Berlin, Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik

[Kleiner 2012] KLEINER, S.: Einfluss ausgewählter Prozesswasserteilströme aus Brauereien auf die Leistungsfähigkeit von Ultrafiltrationsmembranen. 2012. – Projektarbeit / Technische Universität Berlin, Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik

[Kölle 2010] KÖLLE, W.: *Wasseranalysen - richtig beurteilt. Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe, Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung und EU-Trinkwasserrichtlinie*. 3. Auflage. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2010

[Koch Membrane Systems Inc. 2012] KOCH MEMBRANE SYSTEMS INC.: *Membrane Configurations*. 2012. – URL `http://www.kochmembrane.com/Learning-Center/Configurations.aspx`. – Zugriffsdatum: 01.08.2012

[Kraume u. a. 2007] KRAUME, M. ; DREWS, A. ; IVERSEN, V. ; SCHALLER, J. ; WEDI, D.: Fouling in Membranbelebungsanlagen — Nutzen Laboruntersuchungen dem großtechnischen Betrieb? Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung. In: MELIN, T. (Hrsg.) ; PINNEKAMP, J. (Hrsg.) ; DOHMANN, M. (Hrsg.): *Sammelband der 7. Aachener Tagung Wasser und Membranen*. Aachen, Oktober 2007, S. A15–1/A15–13

[Kunze 2011] KUNZE, W. ; VLB BERLIN (Hrsg.): *Technologie Brauer & Mälzer*. 10. Auflage. Berlin/Bonn : Westkreuz-Druckerei Ahrens KG, 2011

[Kunzmann 2007] KUNZMANN, C.: Wassermanagement in der Brauerei und der Einsatz von Membranverfahren anhand von Beispielen. In: *10. Hannoversche Industrieabwassertagung (HIT)*. Hannover, 2007

[Kunzmann 2008] KUNZMANN, C.: Wassermanagement in der Brauerei - Möglichkeiten, Grenzen und Kosten. In: *VLB-Oktobertagung*. Berlin, 2008

[Kunzmann u. a. 2005] KUNZMANN, C. ; S., J. ; SCHILDBACH, S. ; AHRENS, A.: Wasserrecycling bei der Flaschenreinigungsmaschine. In: *Brauwelt* 21 (2005), S. 624–631

[Linehan und Grennan 2008] LINEHAN, R. ; GRENNAN, D.: *Spent Caustic Recovery Dundalk Brewery? Liquid Effluent Reduction using Membrane Technology*. 2008

[Loi-Brügger und Panglisch 2006] LOI-BRÜGGER, A. ; PANGLISCH, S.: Effektive chemische Reinigung von Membranen in der Abwasseraufbereitung mit einem neuen Reiniger. In: *KA Abwasser Abfall* 53 (2006), S. 366–370

[Magalhães u. a. 2009] MAGALHÃES, P. J. ; VIEIRA, J. S. ; GONÇALVES, L. M. ; PACHECO, J. G. ; GUIDO, L. F. ; BARROS, A. A.: Isolation of phenolic compounds from

hop extracts using polyvinylpolypyrrolidone: Characterization by high-performance liquid chromatography-diode array detection-electrospray tandem mass spectrometry. In: *Journal of Chromatography* A (2009), S. 78–85. – URL `http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.068`.

[Masche 2007] MASCHE, B.: *Installation von Membranverfahren in den Namibian Breweries*. 2007

[Mayer u. a. 1999] MAYER, C. ; MORITZ, R. ; KIRSCHNER, C. ; BORCHARD, W. ; MAIBAUM, R. ; WINGENDER, J. ; FLEMMING, H. C.: The role of intermolecular interactions: studies on model systems for bacterial biofilms. In: *International Journal of Biological Macromolecules* 26 (1999), S. 3–9

[McMurrough u. a. 1982] MCMURROUGH, I. ; HENNIGAN, G. P. ; LOUGHREY, M. J.: Quantitative Analysis of Hop Flavonols Using High-Performance Liquid Chromatography. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 30 (6) (1982), S. 1102–1106

[Melin und Rautenbach 2007] MELIN, T. ; RAUTENBACH, R.: *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 3. Auflage. Berlin : Springer, 2007

[Menger 2004] MENGER, H.: Neue Generation - Dünnschichtkammerfilter bewährt sich unter Produktionsbedingungen. In: *Brauindustrie* 10 (2004)

[Merz 2011] MERZ, E.: Einfluss der Biopolymerkonzentration in Brauereiabwässern auf die Filtrationsleistung von Membranen. 2011. – Masterarbeit / Technische Universität Berlin, Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik

[Meyer und Kiefer 1992] MEYER, K.-O. ; KIEFER, J.: Method of regenerating PVPP and the use of an oxidizing agent for the regeneration. 1992. – Patentanmeldung, Veröffentlichungsnummer WO 93/11186

[Meyer 2009] MEYER, V. R.: *Praxis der Hochleistungsflüssigchromatographie*. 10. Auflage. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2009

[Narziß 2005] NARZISS, L.: *Abriss der Bierbrauerei*. 7. Auflage. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2005

[Nieroda 2007] NIERODA, A.: Ergebnisse der Umfrage Wasser/Abwasser. Erhoben innerhalb des dt. Brauer-Bundes e.V. (2007)

[Nieroda 2008] NIERODA, A.: Umsetzung der „Besten verfügbaren Technik“ in der Brauindustrie. 2008. – Workshop zur IVU-Richtlinie am 22. und 23. September 2008 in Zagreb, Kroatien

[Ohlrogge und Ebert 2006] OHLROGGE, K. (Hrsg.) ; EBERT, K. (Hrsg.): *Membranen - Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006

[Pecher 2006] PECHER, C.: Die thermische Verwertung von Biertrebern als umweltfreundliche Energiequelle. In: *Brauwelt* 12-13 (2006), S. 42–45

[Pesta 2008] PESTA, G.: Biogaserzeugung aus Biertrebern ? die Neuerfindung des Rades? In: *Brauwelt* 37-38 (2008)

[Piendl und Biendl 2000] PIENDL, A. ; BIENDL, M.: Über die physiologische Bedeutung der Polyphenole und Hopfenbitterstoffe des Bieres. In: *Brauwelt* 13/14 (2000), S. 526–544

[Pluta u. a. 1998] PLUTA, H. J. ; K., S. ; THIELE, D.: Abwässer aus der Flaschen- und Behälterreinigung und der Desinfektion in der Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie / Bundesumweltministerium. 1998. – Umweltforschungsplan

[Pöschl 2007] PÖSCHL, M.: Über die Vorhersagbarkeit der kolloidalen Stabilität. In: *40. Technologisches Seminar*. Weihenstephan, 2007

[Riedel u. a. 2002] RIEDEL, K. ; KUNZE, G. ; KÖNIG, A.: *Biosensoren für die Umweltkontrolle*. München : Oldenbourg-Industrieverlag, 2002

[Schäfer 2007] SCHÄFER, A. I.: Effekte von Bestandteilen und Metaboliten eines Rindenextraktes von Pinus maritima (Pycnogenol^{textregistered}) auf pathophysiologische Aspekte des metabolischen Syndroms. 2007. – Dissertation / Julius-Maximilians-Universität Würzburg

[Schu 2011] SCHU, G. F.: Betriebsvergleich Energie 1998. In: *Brauwelt* 4 (2011), S. 116 ? 120

[Schwedt 2008] SCHWEDT, G.: *Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis*. 2. Auflage. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2008

[SIMA-tec GmbH 2009] SIMA-TEC GMBH: *Labormembran-Testanlage LSta80 - Dokumentation und Benutzungsanweisung*. Schwalmtal, 2009

[Spörl und Wagenknecht 2009] SPÖRL, R. ; WAGENKNECHT, A.: Einsatz von Biofilmprozessen zur weitergehenden CSB-Elimination in Papierfabrikationsabwässern. URL `http://www.ptspaper.de/fileadmin/PTS/Dokumente/Forschung/Forschungsprojekte/IGF_15740.pdf`. – Zugriffsdatum: 18.09.2012, 2009. – PTS-Forschungsbericht IGF 15740

[Statistisches Bundesamt 2009] STATISTISCHES BUNDESAMT: *Umwelt - Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung (1991, 1995, 1998, 2001, 2004, 2007)*. Fachserie 19, Reihe 2.1. Wiesbaden, 2009

[Statistisches Bundesamt 2011] STATISTISCHES BUNDESAMT: *Finanzen und Steuern - Absatz von Bier*. Fachserie 14, Reihe 9.2.1. Wiesbaden, 2011

[The Brewers of Europe 2002] THE BREWERS OF EUROPE: *Guidance Note for establishing BAT in the brewing industry*. Ref. 1916-09-001. 2002

[Walsh 2006] WALSH, H. (Hrsg.): *Results from the Cleaner Greener Production Programm - Summary Phase 1*. Irland : Environmental Protection Agency, 2006

[Walter 2005] WALTER, S.: Untersuchung verfahrenstechnischer Möglichkeiten zur Brauchwasserkreislaufführung in der Brauerei. 2005. – Dissertation / Technische Universität München

[Weinzierl u. a. 2003a] WEINZIERL, R. ; B., B. ; DANZ, K.: Einsatz von Membrantechnik im Laugen- und Wasserrecycling an der Flaschenwaschmaschine. In: *Getränkeindustrie* 8 (2003), S. 26–28

[Weinzierl u. a. 2003b] WEINZIERL, R. ; BAUER, B. ; DANZ, K.: Produktionsintegrierter Umweltschutz - Einsatz von Membrantechnik im Laugen- und Wasserrecycling an der Flaschenwaschmaschine. In: *Getränkeindustrie* 8 (2003), S. 26–28

[Wett 2005] WETT, M.: *Foulingverhalten des Membranbelebungsverfahrens und Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit*. 1. Auflage. Kassel : Kassel University Press, 2005

[White 2008] WHITE, S. J.: Bioconversion of brewer‘s spent grains to bioethanol. In: *FEMS Yeast Res.* 8 (2008), S. 1175–1184

[Whittle u. a. 1999] WHITTLE, N. ; ELDRIDGE, H. ; BARTLEY, J.: Identification of the Polyphenols in Barley and Beer by HPLC/MS and HPLC/Electrochemical Detection. In: *Journal of The Institute of Brewing* 105 (2) (1999), S. 89–99

[Wienands 2005] WIENANDS, H.: Abwasser-Recyclingquote von 80 Prozent. Abwasserbehandlungslösungen von Wehrle Umwelt, Emmendingen. In: *WRP Wäscherei- und Reinigungspraxis* 7-8 (2005), S. 40–42

[Wollersen 2004] WOLLERSEN, H.: Bestimmung und Identifizierung von Flavonoiden in Gerste mit HPLC-DAD-MS/MS. 2004. – Dissertation / Universität Paderborn

[WTW 1996] WTW: *Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB)*. Weilheim : Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, 1996

[Xiros 2008a] XIROS, C.: Evaluation of Fusarium oxysporum as an enzyme factory for the hydrolysis of brewer‘s spent grain with improved biodegradability for ethanol production. In: *Bioresource Technology* 99 (2008), S. 213–224

[Xiros 2008b] XIROS, C.: Hydrolysis and fermentation of brewer?s spent grain by Neurospora crassa. In: *Bioresource Technology* 99 (2008), S. 5427–5435

[Xiros 2009] XIROS, C.: Enhanced ethanol production from brewer?s spent grain by a Fusarium oxysporum consolidated system, Biotechnology for Biofuels. (2009)

[Yu u. a. 2005] YU, H.-Y. ; XIEC, Y.-J. ; HU, M.-X. ; WANG, J.-L. ; WANG, S.-Y. ; XU, Z.-K.: Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling property in MBR: CO2 plasma treatment. In: *Journal of Membrane Science* 254 (2005), S. 219–227

Abbildungsverzeichnis

1.1. Stufen modernen Wassermanagements in Brauereien 2
1.2. Abwasserrecyclinganlage einer westdeutschen Brauerei 4

2.1. Verfahrensschema der Bierherstellung 8
2.2. Fraktionierung verschiedener Schrottypen 10
2.3. Fraktionierung der während des Maischens in Lösung gehenden Zucker 12
2.4. Isomerisierung von Humulon 13
2.5. Sudhaus der Schweizer Feldschlößchen Getränke AG 14
2.6. Positionierung des Pyruvats und Acetyl-CoA bei der Bildung aromaaktiver Metabolite 15
2.7. Einfluss der Zuckermenge bei einer normalen Malzwürzezusammensetzung auf die Dauer der Hauptgärung 17
2.8. Erklärungsmodell der reversiblen bzw. irreversiblen kolloidalen Trübung von Bier 19
2.9. Verfahrenswege bei der Bierfiltration 21
2.10. Abfüllanlage der Badischen Staatsbrauerei Rothaus AG 22
2.11. Frischwasser- und Abwassermengen in der Brauerei 23
2.12. Frischwassereinsatz in den unterschiedlichen Produktionsbereichen einer Beispielbrauerei 25
2.13. Klassifizierung von Membranen 30
2.14. Arbeitsbereiche druckgetriebener Membranen 31
2.15. Schematische Darstellung des Trennverhaltens von Membranverfahren 31
2.16. Idealisierte Modelle einer Membran 32
2.17. Unterschiedliche Strömungsführungen in Membranmodulen 33
2.18. Aufbau eines Spiralwickelmoduls 35
2.19. Aufbau eines Rohrmoduls 36

2.20. Verschiedene Foulingraten während des Langzeitbetriebs eines MBRs 37
2.21. Fouling bestimmende Faktoren 39
2.22. Zusammensetzung biologisch gereinigten Brauereiabwassers 40

3.1. Gesamtausstoß und Angaben zur Ausstoßverteilung der untersuchten Beispielbetriebe 44
3.2. Aerob-Anlage zur Direkteinleitung der Brauerei A 46
3.3. Biologische Abwasserbehandlung zur Indirekteinleitung mit 2-stufiger Membranfiltrationsanlage der Brauerei C 48
3.4. Anaerob-Aerob-Anlage zur Direkteinleitung der Brauerei D 49
3.5. Anaerob-aerob-Anlage zur Indirekteinleitung der Brauerei E 50
3.6. Aerob-Anlage zur Indirekteinleitung der Brauerei F 52
3.7. Chromatogramm einer HPLC-Messung der ausgewählten Leitsubstanzen in einer Standardlösung 61
3.8. LC-OCD-Chromatogramm eines anaerob behandelten Brauereiabwassers . . . 62
3.9. LC-OCD-System 63
3.10. Trennprinzip der Anionenchromatographie 65
3.11. OxiTop® Control 12 System 69
3.12. TOC-Analysator multi N/C 3100 der Analytik Jena AG 72
3.13. Verfahrensfließbild und Ansicht der Labormembran-Testanlage LSta80 78
3.14. Vereinfachtes Verfahrensfließbild und Ansicht der MF/UF-Technikumsanlage . . 79
3.15. Vereinfachtes Verfahrensfließbild und Ansicht der NF/RO-Technikumsanlage . . 80
3.16. Vereinfachtes Verfahrensfließbild und Ansicht des biologischen Reaktors 82

4.1. Physikalisch-chemische Charakterisierung des Rohabwassers der Brauerei B, der Gesamtabläufe der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen der Brauereien D, E(**) und F sowie des Ablaufs der Anaerob-Stufe der Abwasserbehandlungsanlage der Brauerei E(*) 100
4.2. CSB, TOC und DOC des Rohabwassers der Brauerei B, der Gesamtabläufe der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen der Brauereien D, E(**) und F sowie des Ablaufs der Anaerob-Stufe der Abwasserbehandlungsanlage der Brauerei E(*) 101

4.3. Differenzierter DOC des Rohabwassers der Brauerei B, der Gesamtabläufe der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen der Brauereien D, E(**) und F sowie des Ablaufs der Anaerob-Stufe der Abwasserbehandlungsanlage der Brauerei E(*) 101
4.4. Übersicht zu den organischen Belastungen ausgewählter Prozessteilströme der Beispielbetriebe A bis F 102
4.5. Kontinuierliche TOC-Messungen im KA-Zulauf, Zulauf IC-Reaktor, Zulauf CIRCOX-Reaktor und KA-Ablauf der Brauerei E über einen Zeitraum von drei Wochen 104
4.6. Kontinuierliche TOC-Messungen im KA-Zulauf, Zulauf IC-Reaktor, Zulauf CIRCOX-Reaktor und KA-Ablauf der Brauerei E in einer Beispielwoche 105
4.7. UF vollbiologisch behandelten Brauereiabwassers unter praxisnaher Zugabe der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller im Testzellenmaßstab . . . 107
4.8. UF vollbiologisch behandelten Brauereiabwassers unter praxisnaher Zugabe der Abläufe der Bandschmierung und FRM sowie der PVPP-Ablauge im Testzellenmaßstab 110
4.9. UF vollbiologisch behandelten Brauereiabwassers unter praxisnaher Zugabe der PVPP-Ablauge, der Abläufe Bandschmierung und FRM sowie der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller im Technikumsmaßstab 112
4.10. Zeitlicher Verlauf der Permeabilitäten bei NF-Kreislaufversuchen mit PVPP-Ablauge im Testzellenmaßstab 116
4.11. Permeatvolumen bei NF-Kreislaufversuchen mit PVPP-Ablauge im Testzellenmaßstab 117
4.12. Konzentrationen ausgewählter Polyphenole im Feed bei NF-Kreislaufversuchen mit PVPP-Ablauge im Testzellenmaßstab 118
4.13. Konzentrationen ausgewählter Polyphenole im Permeat bei NF-Kreislaufversuchen mit PVPP-Ablauge im Testzellenmaßstab 118
4.14. Rückhalte der zu vergleichenden Membranen gegenüber den ausgewählten Polyphenolen bei NF-Kreislaufversuchen mit PVPP-Ablauge im Testzellenmaßstab 119
4.15. Permeabilität bei Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge mit NF im Testzellenmaßstab 120

4.16. Konzentrationen ausgewählter Polyphenole in Permeat, Feed und Konzentrat bei Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge mit NF im Testzellenmaßstab 123
4.17. Permeabilität bei Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge mit NF im Technikumsmaßstab 125
4.18. Konzentrationen ausgewählter Polyphenole in Permeat, Feed und Konzentrat bei Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge mit NF im Technikumsmaßstab 127
4.19. Betriebsparameter beim aeroben Abbau der Polyphenole 128
4.20. Konzentrationen ausgewählter Polyphenole während des aeroben Abbaus . . . 129
4.21. Zeitlicher Verlauf der Permeabilitäten bei NF-Kreislaufversuchen mit Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller im Testzellenmaßstab 132
4.22. Permeatvolumen bei NF-Kreislaufversuchen mit Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller im Testzellenmaßstab 133
4.23. Rückhalte der zu vergleichenden Membranen gegenüber organischen Substanzen und Stickstoff bei NF-Kreislaufversuchen mit Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller im Testzellenmaßstab 134
4.24. Permeabilität bei Aufkonzentrierung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller mit NF im Testzellenmaßstab 135
4.25. Organische Substanzen und Stickstoff in Permeat und Konzentrat bei NF-Aufkonzentrierungsversuchen mit Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller 136
4.26. Permeabilität bei Aufkonzentrierung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller mit NF im Technikumsmaßstab 138
4.27. TMP-Verläufe bei UF-Aufkonzentrierungsversuchen mit unterschiedlich biologisch behandelten Brauereiabwässern im Testzellenmaßstab 141
4.28. TMP-Verläufe bei Spülung der in UF-Aufkonzentrierungsversuchen mit unterschiedlich biologisch behandelten Brauereiabwässern verwendeten Membranen mit VE-Wasser im Testzellenmaßstab 142
4.29. Zeitlicher Verlauf der Permeabilitäten bei UF-Aufkonzentrierungsversuchen mit unterschiedlich biologisch behandelten Brauereiabwässern im Technikumsmaßstab 143

4.30. Zeitlicher Verlauf der Permeabilitäten bei UF-Aufkonzentrierungsversuchen mit unterschiedlich biologisch behandelten Brauereiabwässern im Technikumsmaßstab (angepasst) 145
4.31. Zeitlicher Verlauf der Permeabilitäten bei RO-Aufkonzentrierungsversuchen mit unterschiedlich biologisch und mit UF behandelten Brauereiabwässern im Technikumsmaßstab 146

A.1. BSB-Verlauf Probe A.3.1 185
A.2. BSB-Verläufe Proben A.8.1 und A.8.4 185
A.3. BSB-Verlauf Proben B.3.1, B.8.1 und B.8.4 190
A.4. BSB-Verläufe Proben C.2.3, C.3.2, C.8.1 und C.8.2.2 194
A.5. BSB-Verläufe Proben C.2.2, C.7.1 und C.8.3.1.2 194
A.6. BSB-Verläufe Proben C.2.1, C.8.3.1.1, C.8.3.2.1 und C.8.4 195
A.7. BSB-Verläufe Proben D.2.5, D.5.4 und D.6.3 200
A.8. BSB-Verläufe Proben D.2.2, D.3.1, D.3.2 und D.8.1 200
A.9. BSB-Verläufe Proben D.4.1, D.6.2, D.7.3 und D.8.2.1 201
A.10. BSB-Verläufe Proben D.2.3, D.5.2, D.5.3 und D.7.1 201
A.11. BSB-Verläufe Proben D.2.1, D.5.1 und D.2.6 202
A.12. BSB-Verläufe Proben D.2.4, D.6.1 und D.8.4 202
A.13. BSB-Verläufe Proben E.2.2, E.2.3, E.3.2 und E.8.1 207
A.14. BSB-Verläufe Proben E.7.1, E.7.2, E.8.2.1 und E.8.4 207
A.15. BSB-Verlauf Probe F.3.1 212
A.16. BSB-Verläufe Proben F.2.2, F.2.3, F.7.1, F.7.3 und F.8.1 212
A.17. BSB-Verläufe Proben F.1.2, F.2.1, F.7.2 und F.8.4 213
A.18. BSB-Verläufe Proben G.2.3, G.3.2 und G.7.1 217
A.19. BSB-Verläufe Proben G.2.4, G.7.2 und G.7.3 217

Tabellenverzeichnis

2.1. Temperaturoptima malzspezifischer Enzyme 11
2.2. Bierqualität vor der Filtration 18
2.3. Mindestanforderungen für Brauereiabwasser bei Direkteinleitern 24
2.4. Charakteristika des Brauereiabwassers 26
2.5. Teilströme einer Beispielbrauerei während eines Wochengangs 28
2.6. Modulbauformen 34
2.7. Reinigungschemikalien 42

3.1. Verbrauchswerte & Einleitbedingungen der Brauerei A 46
3.2. Verbrauchswerte der Brauerei C 47
3.3. Verbrauchswerte der Brauerei D 49
3.4. Verbrauchswerte & Ablaufbedingungen der Brauerei E 51
3.5. Verbrauchswerte der Brauerei F 52
3.6. Probenübersicht Brauereien A - G 55
3.7. Leitsubstanzen für die HPLC-Messung von Polyphenolen in der PVPP-Ablauge 59
3.8. Laufmittelprogramm für die angewandte HPLC-Methode 59
3.9. Retentionszeiten der als Standards ausgewählten Polyphenole 60
3.10. Bewertung des CSB zu BSB_5-Verhältnisses 67
3.11. Probevolumina und Mengen an Nitrifikationshemmstoff für die BSB-Messung . . 69
3.12. Ablauf der zweistufigen Membranreinigung bei den Technikumsversuchen . . . 86
3.13. NF-Membranen für die Regenerierung der PVPP-Ablauge 87
3.14. Zusammensetzung der synthetischen Nährstofflösung für den aeroben Abbau . 90
3.15. IC_{50}-Werte der sechs als Leitsubstanzen ausgewählten Polyphenole 91
3.16. NF-Membranen für die Aufbereitung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller 92

4.1. Analysendaten des Feeds, Permeats und Konzentrats bei Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge mit NF im Testzellenmaßstab 121
4.2. Analysendaten des Feeds, Permeats und Konzentrats bei Aufkonzentrierung der PVPP-Ablauge mit NF im Technikumsmaßstab 126
4.3. Analysendaten des Feeds, Permeats und Konzentrats bei Aufkonzentrierung der Stapellaugen aus Sudhaus, Gär- und Filterkeller mit NF im Technikumsmaßstab 139

5.1. Bewertungsmatrix 152

A.1. Chemische und physikalische Parameter Brauerei A 184
A.2. LC-OCD-Daten Brauerei A 184
A.3. Chemische und physikalische Parameter Brauerei B 187
A.4. Anionen und Kationen Brauerei B 188
A.5. LC-OCD-Daten Brauerei B 189
A.6. Chemische und physikalische Parameter Brauerei C 192
A.7. LC-OCD-Daten Brauerei C 193
A.8. Chemische und physikalische Parameter Brauerei D 197
A.9. Anionen und Kationen Brauerei D 198
A.10. LC-OCD-Daten Brauerei D 199
A.11. Chemische und physikalische Parameter Brauerei E 204
A.12. Anionen und Kationen Brauerei E 205
A.13. LC-OCD-Daten Brauerei E 206
A.14. Chemische und physikalische Parameter Brauerei F 209
A.15. Aionen und Kationen Brauerei F 210
A.16. LC-OCD-Daten Brauerei F 211
A.17. Chemische und physikalische Parameter Brauerei G 215
A.18. LC-OCD-Daten Brauerei G 216

C.1. Polyphenolkonzentrationen in Bier und PVPP-Ablauge 228

Abkürzungsverzeichnis

AbwV	Abwasserverordnung
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen
ATV	Abwassertechnische Vereinigung
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
$CaCl_2$	Calciumchlorid
C_2H_5OH	Ethanol
CIP	Reinigung vor Ort (engl. cleaning in place)
CO_2	Kohlenstoffdioxid
DMS	Dimethylsulfid
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (engl. dissolved organic carbon)
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
$FeCl_3$ .. 6 H_2O	Eisen(III)-chlorid-hexahydrat
FG	Fachgebiet
FU	Frequenzumformer
FIWAT	Forschungsinstitut für Wasser- und Abwassertechnologie
FRM	Flaschenreinigungsmaschine
GC	Gaschromatographie (engl. gas chromatography)
GNP	Gärungsnebenprodukte
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
HCl	Salzsäure
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie (engl. high-performance liquid chromatography)
IC	Ionenchromatographie (engl. ion chromatography); Internal Circulation
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
IR	Infrarot
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry)

KA	Kläranlage
K_2HPO_4	Dikaliumhydrogenphosphat
KH_2PO_4	Kaliumdihydrogenphosphat
KMU	Kleine und mittlere Unternehmen
KMS	Koch Membrane Systems
KZE	Kurzzeiterhitzung
LC	Flüssigchromatographie (engl. liquid chromatography)
LC-OCD	Flüssigchromatographie mit Detektion des organischen Kohlenstoffs (engl. liquid chromatography - organic carbon detection)
MBR	Membranbioreaktor
MF	Mikrofiltration
$MgSO_4$ .. 7 H_2O	Magnesiumsulfat-heptahydrat
MID	Magnetisch-induktives Durchflussmessgerät
MWCO	Trenngrenze (engl. molecular weight cut off)
n.a.	Nicht angegeben
n.b.	Nicht bestimmt
n.n.	Nicht nachweisbar
NaCl	Natriumchlorid
NaOCl	Natriumhypochlorit
Na_2HPO_4 .. 7 H_2O	Dinatriumhydrogenphosphat-heptahydrat
NaOH	Natriumhydroxid
NDIR	Nicht dispersiver Infrarot-Gasanalysator
NH_4Cl	Ammoniumchlorid
NF	Nanofiltration
NO	Stickstoffmonoxid
O_2	Sauerstoff
PEEK	Polyetheretherketon
PES	Polyethersulfon
PESH	Hydrophilisiertes Polyethersulfon
ppb	Teile pro Milliarde (engl. parts per billion)
PS	Polysulfon
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PVPP	Polyvinylpolypyrrolidon
RHTW	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule

RO	Umkehrosmose (engl. reverse osmosis)
SBR	Sequencing Batch Reactor
SEC	Größenausschlusschromatographie (engl. size exclusion chromatography)
TUB	Technische Universität Berlin
TW	Trinkwasser
UF	Ultrafiltration
UV	Ultraviolett
UVT	Umweltverfahrenstechnik
vAW	vorhabensspezifischen Aufwendungen der Wirtschaft
VB	Verkaufsbier
VE	Vollentsalzt
VIS	Sichtbar (engl. visible)
VLB	Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin e.V.
ZKT	Zylindrokonischer Tank

Symbolverzeichnis

Parameter	Einheit	Bezeichnung
BSB	[mg/L]	Biochemischer Sauerstoffbedarf
CSB	[mg/L]	Chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	[mg/L]	Gelöster organischer Kohlenstoff (engl. dissolved organic carbon)
J_P	[L/(m^2 h)]	Permeatflux
λ	[nm]	Wellenlänge
L_P	[L/m^2s bar]	Permeabilität
NPOC	[mg/L]	Nicht ausblasbarer Kohlenstoff (engl. non purgable organic carbon)
pH	[-]	pH-Wert
PO_4-P	[mg/L]	Phosphat
t_R	[min]	Retentionszeit
σ	[mS/cm]	Elektrische Leitfähigkeit
TC	[mg/L]	Gesamter Kohlenstoff (engl. total organic carbon)
TDS	[mg/L]	Gesamte gelöste Salze (engl. total dissolved solids)
TIC	[mg/L]	Gesamter anorganischer Kohlenstoff (engl. total anorganic carbon)
TMP	[bar]	Transmembrandruck (engl. transmembrane pressure)
TNb	[mg/L]	Gesamter gebundener Stickstoff (engl. total nitrogen bound)
TOC	[mg/L]	Gesamter organischer Kohlenstoff (engl. total organic carbon)
TS	[g/L]	Trockensubstanz

A. Abwasser- und Prozesswasseranalysen

A.1. Brauerei A

Tabelle A.1.: Chemische und physikalische Parameter Brauerei A (Doppelbestimmungen durch TUB (1. Messwert) und VLB (2. Messwert))

Probe	**pH** [-]	**DOC** [mg/L]	**TOC** [mg/L]	**CSB** [mg/L]	**BSB_5** [mg/L]	**BSB_{10}** [mg/L]	**CSB/BSB_5** [-]	**σ** [mS/cm]	**PO_4-P** [mg/L]	**TNb** [mg/L]
A.2.1	/8,3	n.b.	/26	/187	n.b.	n.b.	n.b.	/0,3	n.b.	n.b.
A.3.1	5,3/5,6	2.730/	3.050/2.833	11.200/10.600	6.848/	7.765/	1,6/	/0,4	n.b.	n.b.
A.8.1	6,4/7,2	504/	521/468	1.838/1.680	1.319/	1.436/	1,4/	2,1/2,1	n.b.	50/
A.8.4	8,1/8,4	19/	20/21	57/44	7/	13/	8,1/	2,0/1,9	n.b.	5,7/

Tabelle A.2.: LC-OCD-Daten Brauerei A (Einfachbestimmungen durch TUB)

Probe	**Biopolymere** [mg DOC/L]	**Huminstoffe** [mg DOC/L]	**Building Blocks** [mg DOC/L]	**Organische Säuren** [mg DOC/L]	**Neutrale und amiphiphile Verbdg.** [mg DOC/L]	**DOC gesamt** [mg/L]
A.2.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
A.3.1	35	623	249	1.285	0	2.101
A.8.1	7	85	26	336	0	454
A.8.4	5	4	3	9	0	21

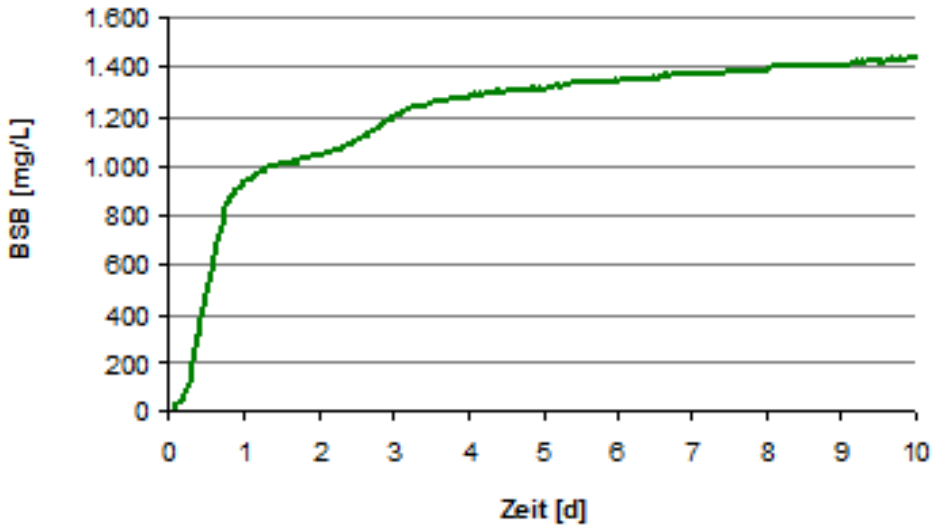


Abbildung A.1.: BSB-Verlauf Probe A.3.1

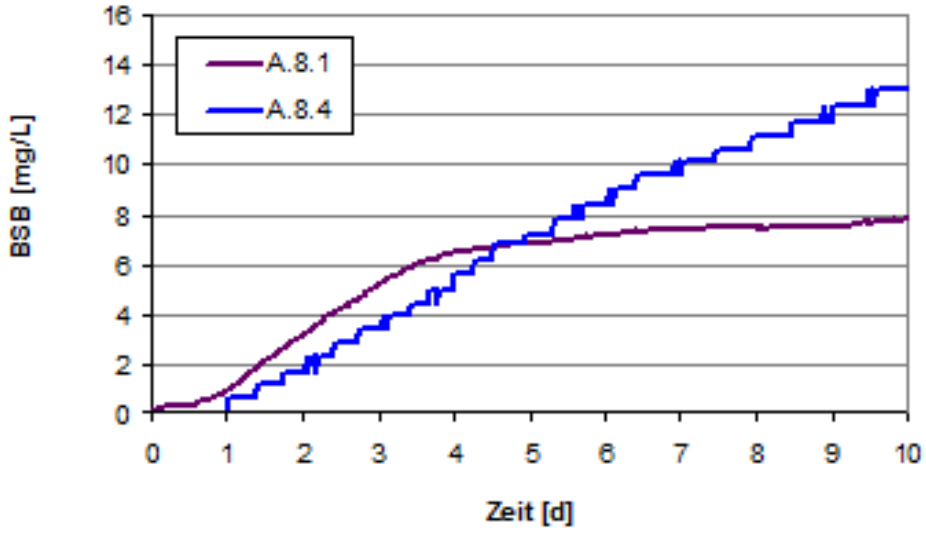


Abbildung A.2.: BSB-Verläufe Proben A.8.1 und A.8.4

A.2. Brauerei B

Tabelle A.3.: Chemische und physikalische Parameter Brauerei B (Doppelbestimmungen durch TUB (1. Messwert) und VLB (2. Messwert), Teilstrom B.8.1 wurde an zwei Tagen beprobt)

Probe	**pH** [-]	**DOC** [mg/L]	**TOC** [mg/L]	**CSB** [mg/L]	**BSB_5** [mg/L]	**BSB_{10}** [mg/L]	**CSB/BSB_5** [-]	σ [mS/cm]	**PO_4-P** [mg/L]	**TNb** [mg/L]
B.1.1	12,6/12,1	8/4	11/11	/<50	n.b.	n.b.	n.b.	3,6/3,2	6,6/	1,4/
B.1.2	/8,8	n.b.	/4	/<50	n.b.	n.b.	n.b.	/0,14	/0,15	/<1
B.2.1	/7,8	n.b.	/70	/147	n.b.	n.b.	n.b.	/0,07	/4,1	/27
B.2.2	/12,6	n.b.	/2.242	/6.938	n.b.	n.b.	n.b.	/11	/12	87
B.2.3	/13,1	n.b.	/2.234	/6.180	n.b.	n.b.	n.b.	/89	/18	/240
B.3.1	7,2/7,2	209/	243/248	411/441	285/	338/	1,4/	0,2/0,2	0/	28/
B.3.4	/1,8	n.b.	/287	/1.200	n.b.	n.b.	n.b.	/4,9	/6.600	/14
B.3.5	/2,1	n.b.	/150	/228	n.b.	n.b.	n.b.	/2,9	/2.960	/2,5
B.6.5	/7,4	n.b.	/7	/<50	n.b.	n.b.	n.b.	/0,2	/<0,15	/1,7
B.7.1	/13,1	n.b.	/3.256	/6.600	n.b.	n.b.	n.b.	/124	/49	/250
B.7.3	/12,8	n.b.	/1.030	/5.200	n.b.	n.b.	n.b.	/34	/<0,15	/37
B.8.1	(7,2; 10,5)/ (7,3; 10,3)	(320; 1.020)/	(361; 1.140)/ (522; 1.120)	(1.392; 3.356)/ (1.750; 3.402)	(1.002; 2.430)/	(1.194; 2.651)/	(1,4; 1,4)/	(0,5; 2,0)/ (0,4; 1,7)	(1,7; 4,6)/	(3,6; 50)/
B.8.4	7,4/7,4	394/	579/655	2.054/1.924	1.384/	1.526/	1,5/	1,8/1,6	1,5/	35/

Tabelle A.4.: Anionen und Kationen Brauerei B (Einfachbestimmungen durch VLB, Teilstrom B.8.1 wurde an zwei Tagen beprobt)

Probe	**Strontium** [μg/L]	**Calcium** [mg/L]	**Barium** [μg/L]	**Sulfat** [mg/L]	**Carbonat** [mg/L]
B.1.1	18	2	3	11	79
B.1.2	37	8	7	13	3
B.2.1	141	43	21	40	0
B.2.2	38	13	9	81	214
B.2.3	57	28	26	162	1.477
B.3.1	79	15	32	14	0
B.3.4	76	18	34	n.b.	n.b.
B.3.5	90	23	15	n.b.	n.b.
B.6.5	60	9	25	44	0
B.7.1	79	18	23	179	2.204
B.7.3	42	3	31	16	2.440
B.8.1	(52; 21)	(31; 9)	(31; 6)	(31; 37)	(0; 133)
B.8.4	56	15	10	46	0

Tabelle A.5.: LC-OCD-Daten Brauerei B (Einfachbestimmungen durch TUB)

Probe	**Biopolymere** [mg DOC/L]	**Huminstoffe** [mg DOC/L]	**Building Blocks** [mg DOC/L]	**Organische Säuren** [mg DOC/L]	**Neutrale und amiphiphile Verbdg.** [mg DOC/L]	**DOC gesamt** [mg/L]
B.1.1	0,1	1,1	0,8	6	0	8
B.1.2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B.2.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B.2.2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B.2.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B.3.1	14	34	35	83	0	166
B.3.4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B.3.5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B.6.5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B.7.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B.7.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B.8.1	7	170	239	451	0	867
B.8.4	23	20	66	255	0	363

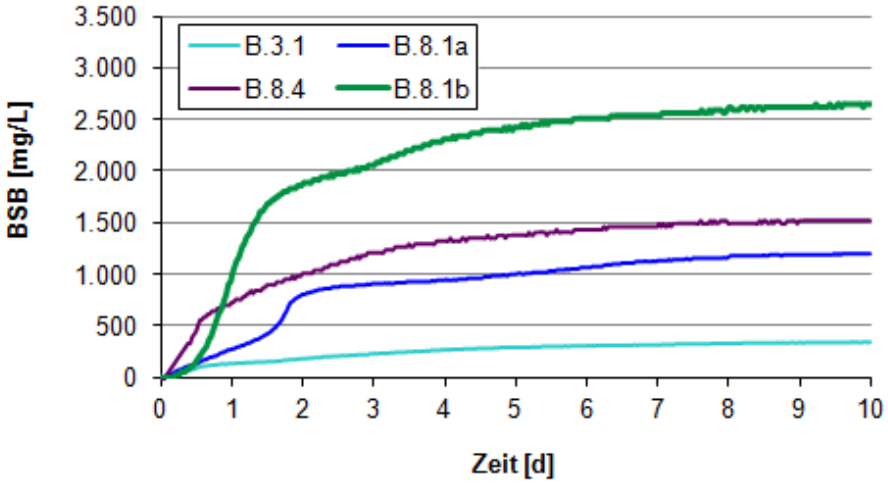


Abbildung A.3.: BSB-Verlauf Proben B.3.1, B.8.1 und B.8.4

A.3. Brauerei C

Tabelle A.6.: Chemische und physikalische Parameter Brauerei C (Doppelbestimmungen durch TUB (1. Messwert) und VLB (2. Messwert), Teilstrom C.7.1 wurde an unterschiedlichen Tagen beprobt)

Probe	**pH** [-]	**DOC** [mg/L]	**TOC** [mg/L]	**CSB** [mg/L]	**BSB_5** [mg/L]	**BSB_{10}** [mg/L]	**CSB/BSB_5** [-]	σ [mS/cm]	**PO_4-P** [mg/L]	**TNb** [mg/L]
C.2.1	6,3/6,6	25/	30/	79/120	22/	45/	3,6/	0,3/0,2	0/	18/
C.2.2	12/12	216/	255/175	774/515	190/	240/	4,1/	4,7/3,1	68/	35/
C.2.3	13,3/13,1	4.300/	4.330/3.275	13.460/10.902	2.825/	2.825/	4,8/	103/83	n.b.	225/
C.3.2	9,3/	1.870/	1.884/	5.340/	990/	1.270/	5,4 /	19/	1,7/	63/
C.7.1	13,5/ (13; 12,9)	477/	1.018/ (326; 559)	1.425/ (1.068; 1.765)	559/	788/	2,5/	107/ (84; 103)	42/	107/
C.8.1	6,7/7,0	546/	989/950	3.477/3.470	2.450/	2.705/	1,4/	2,9/2,6	0,1/	66/
C.8.2.2	7,6/7,6	48/	148/225	3.364/2.060	788/	1.148/	4,3/	2,8/2,3	2,9/	14/
C.8.3.1.1	8,5/7,8	35/	42/30	107/120	6/	11/	19,1/	2,8/2,6	2,2/	1,5/
C.8.3.1.2	7,6/8,8	56/	145/270	2.064/2.130	632/	948/	6,4/	3/2,3	5,2/	44/
C.8.3.2.1	6,0/6,4	1/	2/1	4/$<$5	11/	11/	0,4/	0,1/0,1	0,1/	0/
C.8.4	6,8/7,1	47/	60/79	116/131	62/	68/	1,9/	4,6/3,8	0/	11/

Tabelle A.7.: LC-OCD-Daten Brauerei C (Einfachbestimmungen durch TUB)

Probe	**Biopolymere** [mg DOC/L]	**Huminstoffe** [mg DOC/L]	**Building Blocks** [mg DOC/L]	**Organische Säuren** [mg DOC/L]	**Neutrale und amiphiphile Verbdg.** [mg DOC/L]	**DOC gesamt** [mg/L]
C.2.1	3	5	9	12	5	29
C.2.2	31	46	74	34	19	232
C.2.3	794	105	1.301	246	419	4.364
C.3.2	12	485	314	324	0	1.241
C.7.1	20	71	331	99	37	558
C.8.1	21	29	164	240	0	454
C.8.2.2	9	14	8	2	0	33
C.8.3.1.1	2	12	6	9	0	29
C.8.3.1.2	21	24	15	8	0	68
C.8.3.2.1	0,05	0,05	0,15	0,80	0	1
C.8.4	1	18	11	4	0	33

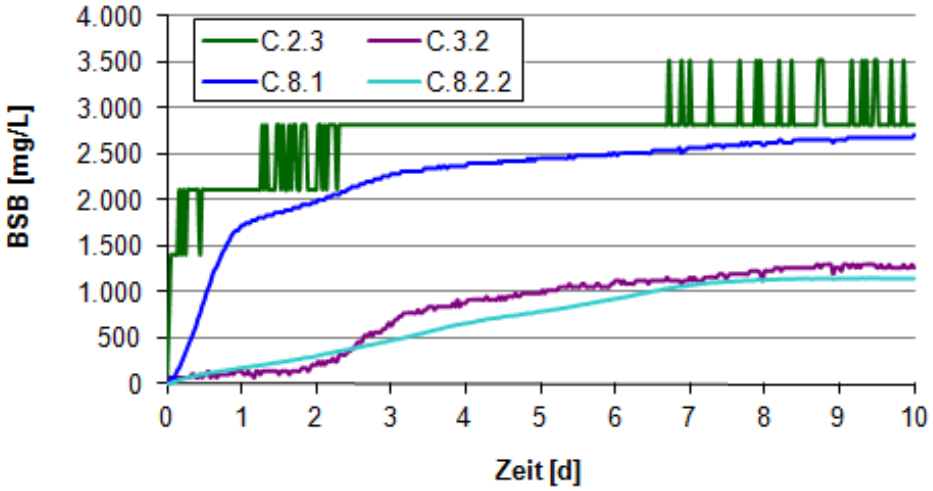


Abbildung A.4.: BSB-Verläufe Proben C.2.3, C.3.2, C.8.1 und C.8.2.2

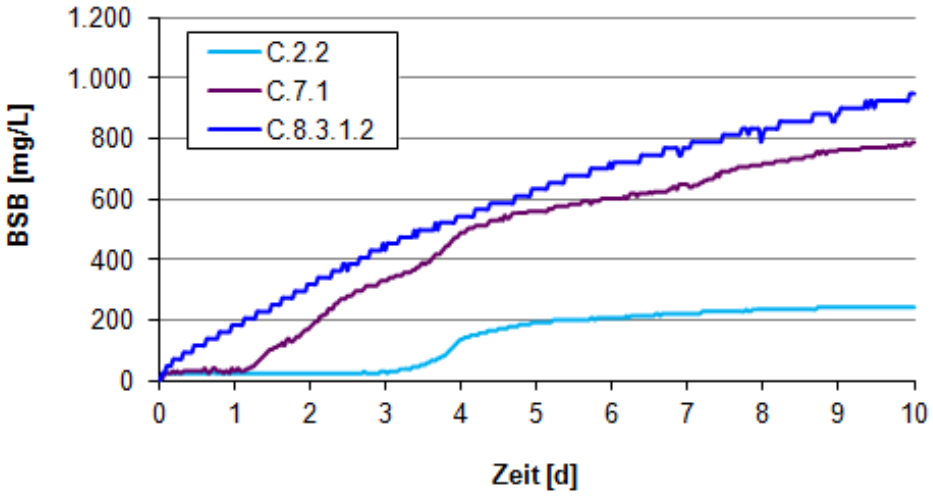


Abbildung A.5.: BSB-Verläufe Proben C.2.2, C.7.1 und C.8.3.1.2

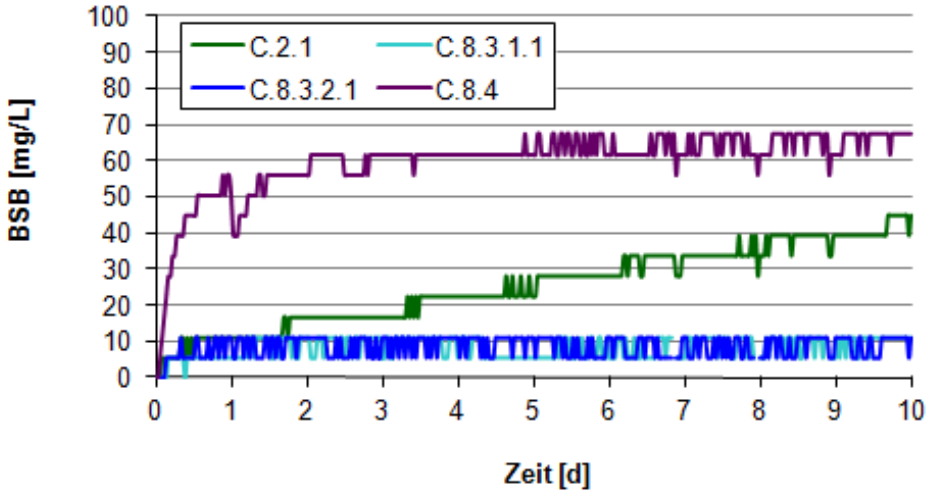


Abbildung A.6.: BSB-Verläufe Proben C.2.1, C.8.3.1.1, C.8.3.2.1 und C.8.4

A.4. Brauerei D

Tabelle A.8.: Chemische und physikalische Parameter Brauerei D (Doppelbestimmungen durch TUB (1. Messwert) und VLB (2. Messwert))

Probe	**pH** [-]	**DOC** [mg/L]	**TOC** [mg/L]	**CSB** [mg/L]	**BSB_5** [mg/L]	**BSB_{10}** [mg/L]	**CSB/BSB_5** [-]	σ [mS/cm]	**PO_4-P** [mg/L]	**TNb** [mg/L]
D.2.1	7,7/	19/	22/	77/	17/	31/	4,5/	0,8/	n.b.	8,5/
D.2.2	12,1/12,1	645/650	696/690	2.303/2.530	1.490/	1.675/	1,5/	4,8/4,1	3,2/3,6	38/38
D.2.3	13,7/	972/	2.400/	8.000/	2.296/	2.672/	3,5/	105/	n.b.	284/
D.2.4	7,7/8,2	90/150	103/160	620/706	14/	14/	44,3/	0,7/0,6	0/1	2/6,6
D.2.5	7,7/7,9	5.600/	5.880/5.800	21.520/20.560	13.700/	15.110/	1,6/	3,8/3,3	30/49	215/170
D.2.6	8,9/	9/	14/	23/	22/	28/	1/	0,6/	0/	0/
D.2.7	/9,2	/1	/5	/<50	n.b.	n.b.	n.b.	/0,7	/0,6	/<1
D.2.8	/4,9	/850	/967	/3.560	n.b.	n.b.	n.b.	/0,6	/2,7	/4,2
D.3.1	4,9/5,1	812/438	800/550	2.790/2.020	1.610/	2.146/	1,7/	0,5/0,3	0/0,7	24/35
D.3.2	13,2/13	2.235/1.200	2.210/1.377	5.830/3.560	1.350/	2.080/	4,3/	94/56	17/4	206/41
D.3.3	7,4/	8/	8/	3/	n.b.	n.b.	n.b.	0,7/	0/	0/
D.4.1	2,5/2,5	237/275	252/288	822/880	271/	311/	3/	3/2,3	238/320	0/<1
D.4.2	9/	2/	2/	7/	n.b.	n.b.	n.b.	0,6/	0/	0/
D.4.3	11,4/	1/	12/	25/	n.b.	n.b.	n.b.	0,7/	0/	0/
D.5.1	6,4/7,3	35/25	47/32	115/130	58/	75/	2/	0,6/0,5	0/<0,15	0/<1
D.5.2	13,1/13,1	1.140/902	1.270/944	2.700/2497	1.040/	1.255/	2,6/	104/90	0/0,4	133/133
D.5.3	6,4/6,3	1.040/720	1.110/845	4.046/2.496	1.660/	2.170/	2,4/	0,7/0,6	0/	24/14
D.5.4	9,4/	8.618/	8.730/	22.070/	10.015/	14.655/	1,8/	52/	0/	179/
D.5.5	/13,2	/3.188	/3.447	/7.379	n.b.	n.b.	n.b.	/99	/<0,15	/270
D.6.1	6,4/	2/	3/	31/	8/	13/	3,8/	12/	0/	0/
D.6.2	6,5/6,9	44/14	72/15	275/218	133/	163/	2,1/	1,5/1,3	0,1/0,3	0/
D.6.3	5,2/5,6	4.040/4.241	4.450/4.351	17.500/12.190	10.030/	11.720/	1,7/	0,7/0,6	29/39	213/241
D.7.1	13,1/	3.360/	3.460/	8.360/	2.870/	3.770/	2,9/	112/	0/	512/
D.7.3	13/12,8	361/259	415/265	850/540	328/	379/	2,6/	89/68	0/4	43/52
D.8.1	7/	405/	460/	1.840/	846/	981/	2,2/	3,7/	1,1/	38/
D.8.2.1	7,6/7,7	43/80	110/82	483/472	166/	230/	2,9/	3,8/3,2	7,4/27	49/54
D.8.4	8,6/	7/	13/	28/	1/	2/	23,3/	4,5/	0,2/	1,6/

Tabelle A.9.: Anionen und Kationen Brauerei D (Einfachbestimmungen durch VLB)

Probe	**Strontium** [μg/L]	**Calcium** [mg/L]	**Barium** [μg/L]	**Sulfat** [mg/L]	**Carbonat** [mg/L]
D.2.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.2.2	16	10	11	229	587
D.2.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.2.4	2	$<$1	2	221	0
D.2.5	13	34	6	222	0
D.2.6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.2.7	1	$<$1	1	235	0
D.2.8	2	15	3	209	0
D.3.1	3	2	1	100	0
D.3.2	5	$<$2	13	259	2.909
D.3.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.4.1	25	30	2	235	0
D.4.2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.4.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.5.1	63	101	11	185	0
D.5.2	22	15	5	288	2.552
D.5.3	32	30	3	230	0
D.5.4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.5.5	36	41	7	362	3.384
D.6.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.6.2	30	27	3	201	0
D.6.3	19	17	4	132	0
D.7.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.7.3	14	7	16	214	11.338
D.8.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.8.2.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.8.4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle A.10.: LC-OCD-Daten Brauerei D (Einfachbestimmungen durch TUB)

Probe	**Biopolymere** [mg DOC/L]	**Huminstoffe** [mg DOC/L]	**Building Blocks** [mg DOC/L]	**Organische Säuren** [mg DOC/L]	**Neutrale und amiphiphile Verbdg.** [mg DOC/L]	**DOC gesamt** [mg/L]
D.2.1	14	18	10	22	31	108
D.2.2	27	159	399	319	0	966
D.2.4	0	21	0	24	0	45
D.2.5	0	2.344	1.211	5.448	0	9.003
D.2.6	0,2	0,7	1,3	4	0	8
D.2.7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.2.8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.3.1	13	260	139	625	0	1.037
D.3.2	262	708	882	2.003	223	4.133
D.3.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.4.1	0	56	90	164	0	310
D.4.2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b	n.b.
D.4.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.5.1	0	4	22	7	0	33
D.5.2	24	219	531	282	51	1.254
D.5.3	1	210	618	309	0	1.138
D.5.4	5	1.965	3.405	168	25	5.285
D.5.5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.6.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D.6.2	0	1	4	44	0	49
D.6.3	14	1.233	682	2.904	0	4.833
D.7.1	24	878	1.614	1.467	0	4.568
D.7.3	55	314	577	1.318	0	2.448
D.8.1	13	34	47	197	0	302
D.8.2.1	2	7	7	10	2	28
D.8.4	0	4	3	5	0	12

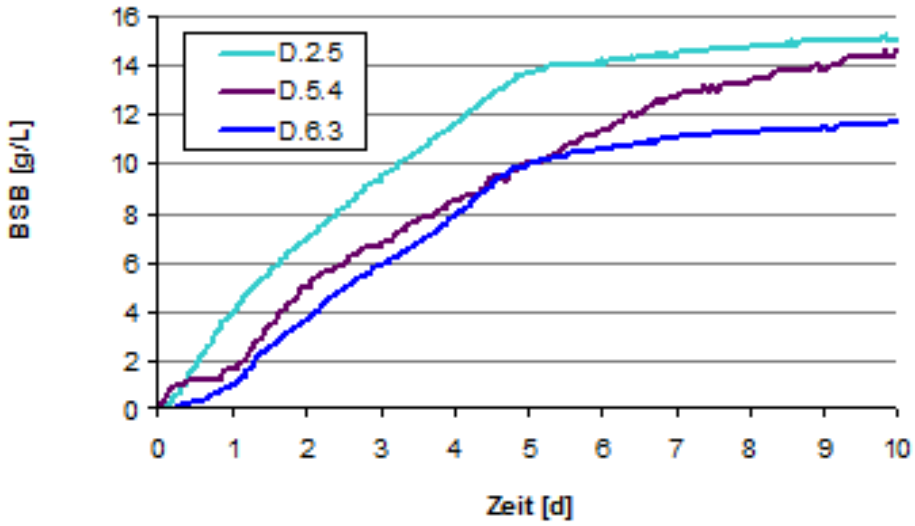


Abbildung A.7.: BSB-Verläufe Proben D.2.5, D.5.4 und D.6.3

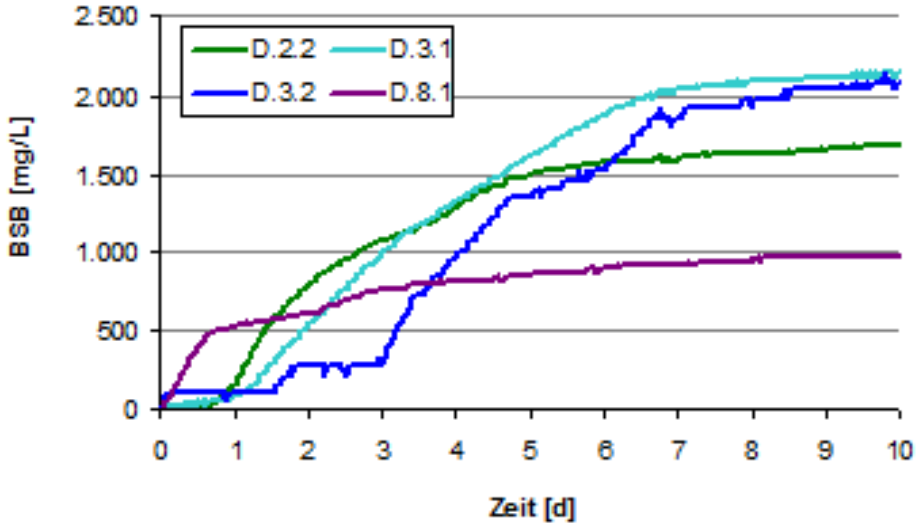


Abbildung A.8.: BSB-Verläufe Proben D.2.2, D.3.1, D.3.2 und D.8.1

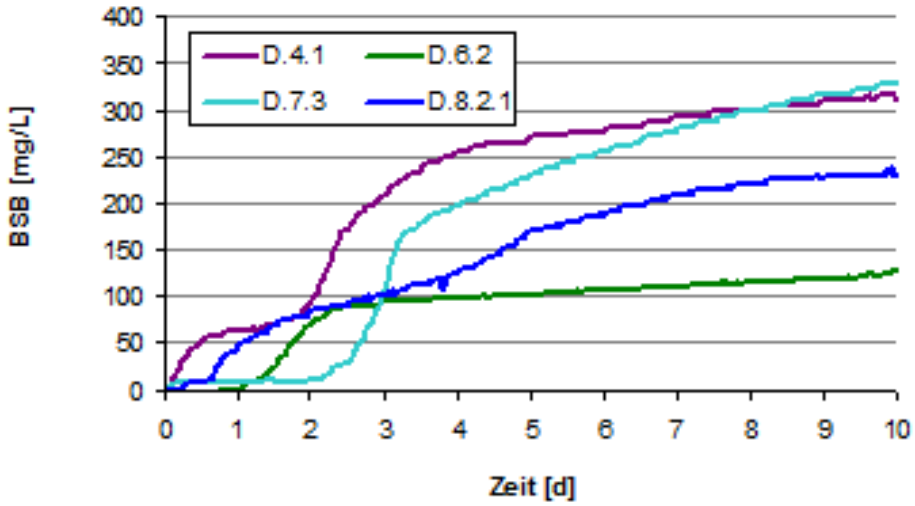


Abbildung A.9.: BSB-Verläufe Proben D.4.1, D.6.2, D.7.3 und D.8.2.1

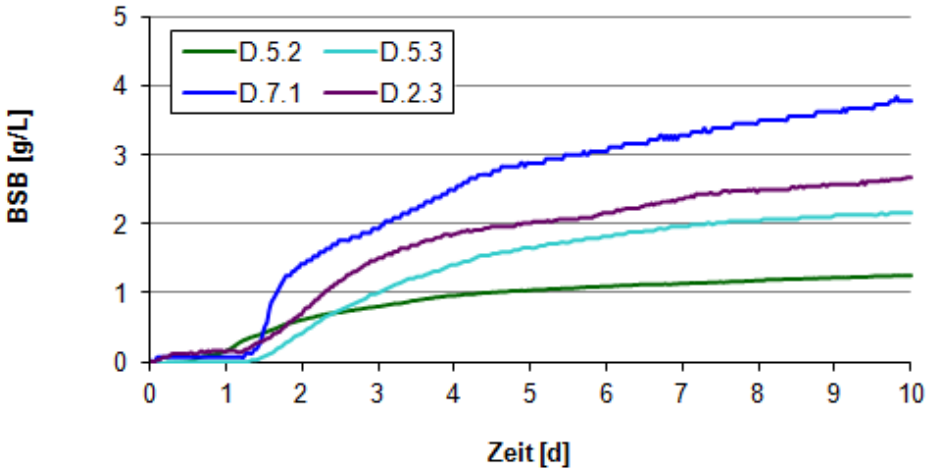


Abbildung A.10.: BSB-Verläufe Proben D.2.3, D.5.2, D.5.3 und D.7.1

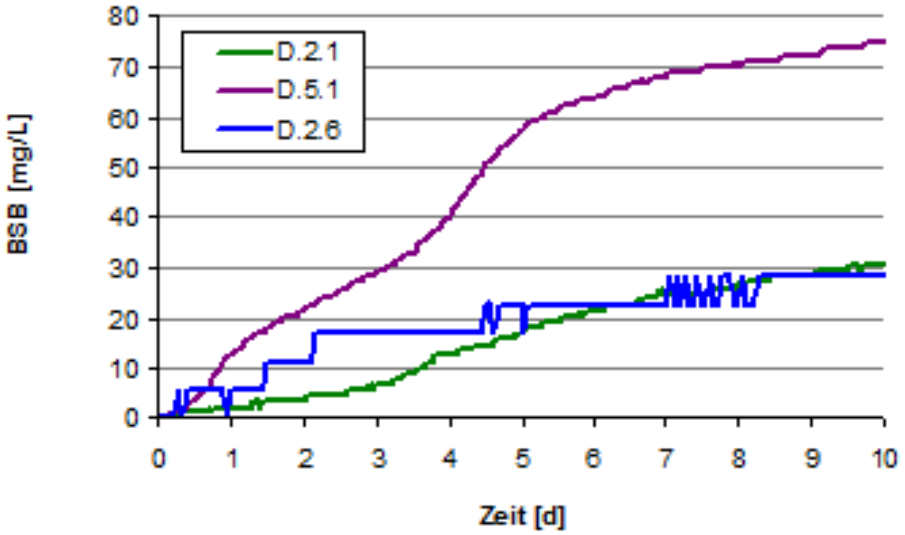


Abbildung A.11.: BSB-Verläufe Proben D.2.1, D.5.1 und D.2.6

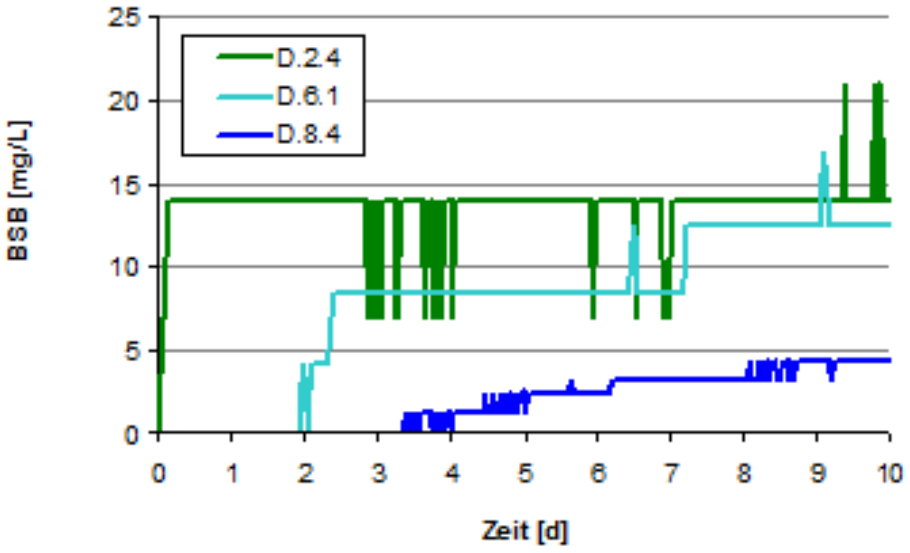


Abbildung A.12.: BSB-Verläufe Proben D.2.4, D.6.1 und D.8.4

A.5. Brauerei E

Tabelle A.11.: Chemische und physikalische Parameter Brauerei E (Doppelbestimmungen durch TUB (1. Messwert) und VLB (2. Messwert))

Probe	**pH** [-]	**DOC** [mg/L]	**TOC** [mg/L]	**CSB** [mg/L]	**BSB_5** [mg/L]	**BSB_{10}** [mg/L]	**CSB/BSB_5** [-]	σ [mS/cm]	**PO_4-P** [mg/L]	**TNb** [mg/L]
E.2.1	7,1/8,9	10/9	10/16	51/43	n.b.	n.b.	n.b.	0,3/0,3	0/<0,15	79/
E.2.2	12,2/12,3	745/791	816/935	2.600/2.487	1.450/	1.730/	1,8/	6,9/5,7	3,5/16	89/118
E.2.3	13,2/12,9	2.090/2.330	2.670/2.915	6.240/5.712	3.834/	4.130/	1,6/	103/84	19/15	232/249
E.2.4	7,7/	63/	64/	352/	209/	253/	1,7/	0,2/	9/	2/
E.3.2	13,4/12,9	1.520/1.261	1.570/1.420	4.555/3.816	1.160/	1.525/	3,9/	83/70	/8,1	22/
E.3.5	/1,5	/553	/561	/1.890	n.b.	n.b.	n.b.	/21	/<0,15	/1.306
E.5.6	/1,5	/42	/83	/112	n.b.	n.b.	n.b.	/22	/4,4	/1.620
E.6.4	/12,3	/108	/131	/265	n.b.	n.b.	n.b.	/7,6	/0,7	/72
E.7.1	13,1/13	361/492	510/556	922/1.184	420/	519/	2,1/	104/101	5,3/4,5	53/82
E.7.2	13,2/12,9	225/198	237/229	660/628	374/	459/	1,8/	48/40	0,8/2,7	3,5/9,2
E.7.3	13,4/13	20/42	21/53	60/70	n.b.	n.b.	n.b.	57/51	0/0,3	0/
E.8.1	12,2/12,2	345/534	379/553	1.875/935	1.182/	1.332/	1,6/	6,8/5,8	15/16	31/55
E.8.2.1	7,7/7,5	32/50	85/55	475/460	125/	173/	3,8/	2,5/2,1	7,2/8	21/34
E.8.4	8,3/8,1	40/43	42/70	219/202	34/	46/	6,4/	2,4/2,1	7,5/8	0,1/19

Tabelle A.12.: Anionen und Kationen Brauerei E (Einfachbestimmungen durch VLB)

Probe	**Strontium** [μg/L]	**Calcium** [mg/L]	**Barium** [μg/L]	**Sulfat** [mg/L]	**Carbonat** [mg/L]
E.2.1	52	43	23	30	0
E.2.2	44	37	9	42	539
E.2.3	128	68	44	77	5.513
E.2.4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
E.3.2	34	21	10	149	2.337
E.3.5	83	64	17	n.b.	n.b.
E.5.6	41	16	2	n.b.	n.b.
E.6.4	32	22	2	31	1.318
E.7.1	27	17	4	48	2.397
E.7.2	51	33	9	23	2.517
E.7.3	57	24	13	42	2.217
E.8.1	38	28	13	54	941
E.8.2.1	67	45	13	28	0
E.8.4	53	42	6	49	0

Tabelle A.13.: LC-OCD-Daten Brauerei E (Einfachbestimmungen durch TUB)

Probe	**Biopolymere** [mg DOC/L]	**Huminstoffe** [mg DOC/L]	**Building Blocks** [mg DOC/L]	**Organische Säuren** [mg DOC/L]	**Neutrale und amiphiphile Verbdg.** [mg DOC/L]	**DOC gesamt** [mg/L]
E.2.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
E.2.2	5	123	480	282	0	890
E.2.3	152	649	913	398	0	2.444
E.2.4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
E.3.2	5	400	457	479	0	1.341
E.3.5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
E.5.6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
E.6.4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
E.7.1	23	70	221	246	0	1.170
E.7.2	3	65	77	94	3	252
E.7.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
E.8.1	5	123	480	282	0	890
E.8.2.1	4	10	6	7	2	29
E.8.4	6	20	9	4	1	40

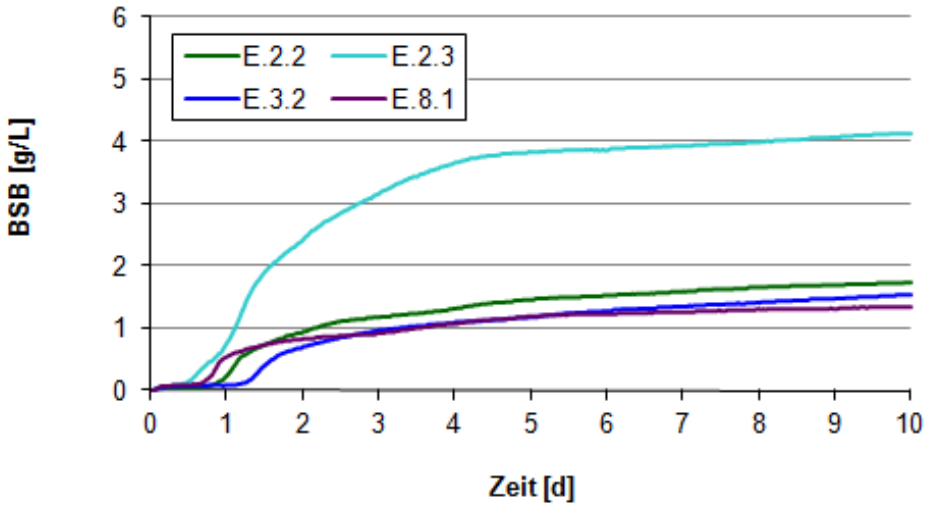


Abbildung A.13.: BSB-Verläufe Proben E.2.2, E.2.3, E.3.2 und E.8.1

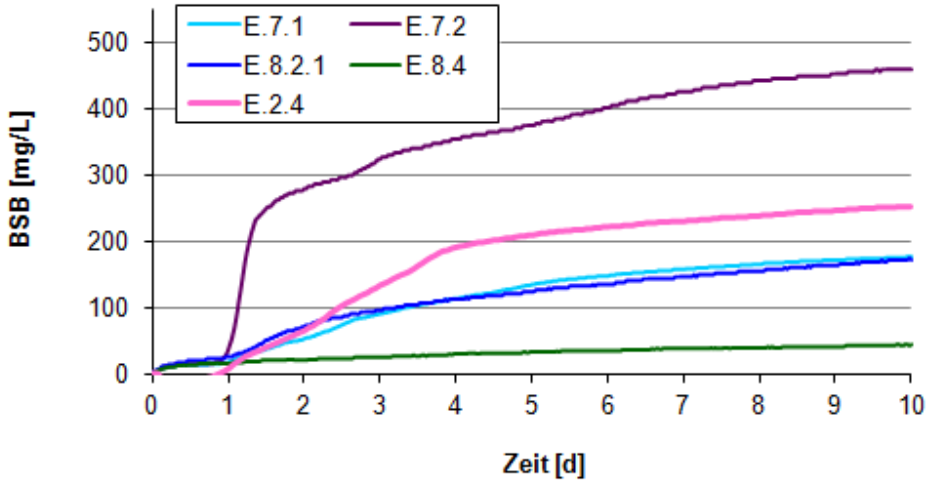


Abbildung A.14.: BSB-Verläufe Proben E.7.1, E.7.2, E.8.2.1 und E.8.4

A.6. Brauerei F

Tabelle A.14.: Chemische und physikalische Parameter Brauerei F (Doppelbestimmungen durch TUB (1. Messwert) und VLB (2. Messwert))

Probe	**pH** [-]	**DOC** [mg/L]	**TOC** [mg/L]	**CSB** [mg/L]	**BSB_5** [mg/L]	**BSB_{10}** [mg/L]	**CSB/BSB_5** [-]	σ [mS/cm]	**PO_4-P** [mg/L]	**TNb** [mg/L]
F.1.2	7/7,3	8/17	8/20	205/236	10/	13/	20,5/	3,9/4	/<0,15	50/37
F.2.1	7/8	4/5	5/7	18/14	0/	2/	n.b.	0,5/0,5	/<0,15	0/3,4
F.2.2	11,5/11,6	415/460	457/470	1.314/1.406	1.340/	1.970/	1/	1,8/1,5	/5,5	41/25
F.2.3	9,7/	287/	615/	2.300/	535/	845/	4,3/	1,7/	n.b.	15/
F.2.6	/13,5	/75	/95	/140	n.b.	n.b.	n.b.	/103	/<0,15	/7
F.3.1	4,3/	10.020/	10.210/	36.800/	21.500/	29.550/	1,7/	1,1/	n.b.	118/
F.7.1	13/13,4	717/750	789/890	2.040/1.915	550/	888/	3,7/	60/52	/14	63/63
F.7.2	13,1/13,6	61/	88/133	202/202	17/	28/	11,9/	114/99	/4,5	2,3/5,6
F.7.3	13,1/13,4	120/120	521/135	301/310	149/	177/	2/	150/130	/<0,15	0/<1
F.8.1	6,5/6,7	343/360	432/390	1.334/1.600	929/	1.034/	1,4/	2,9/2,5	/2,9	28/45
F.8.4	7,6/7,8	15/31	43/33	140/224	9/	15/	15,6/	1,8/1,6	/1,5	10/19

Tabelle A.15.: Anionen und Kationen Brauerei F (Einfachbestimmungen durch VLB)

Probe	**Strontium** [μg/L]	**Calcium** [mg/L]	**Barium** [μg/L]	**Sulfat** [mg/L]	**Carbonat** [mg/L]
F.1.3	3.070	725	236	689	0
F.2.1	174	55	6	72	0
F.2.2	137	38	32	52	408
F.2.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
F.2.6	24	2	14	4	4.674
F.3.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
F.7.1	37	8	17	94	2.876
F.7.2	81	17	25	64	6.292
F.7.3	85	9	28	42	3.176
F.8.1	1.460	52	152	389	0
F.8.4	285	84	27	141	0

Tabelle A.16.: LC-OCD-Daten Brauerei F (Einfachbestimmungen durch TUB)

Probe	**Biopolymere** [mg DOC/L]	**Huminstoffe** [mg DOC/L]	**Building Blocks** [mg DOC/L]	**Organische Säuren** [mg DOC/L]	**Neutrale und amiphiphile Verbdg.** [mg DOC/L]	**DOC gesamt** [mg/L]
F.1.3	0	3	2	1	0	6
F.2.1	0	1	1	1	0	3
F.2.2	8	64	139	189	0	471
F.2.3	21	33	33	26	3	117
F.2.6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
F.3.1	54	2.568	3.372	7.956	0	13.957
F.7.1	7	123	492	51	29	770
F.7.2	4	16	25	14	18	85
F.7.3	15	29	72	51	0	185
F.8.1	0	13	31	18	3	71
F.8.4	4	6	2	1	0	13

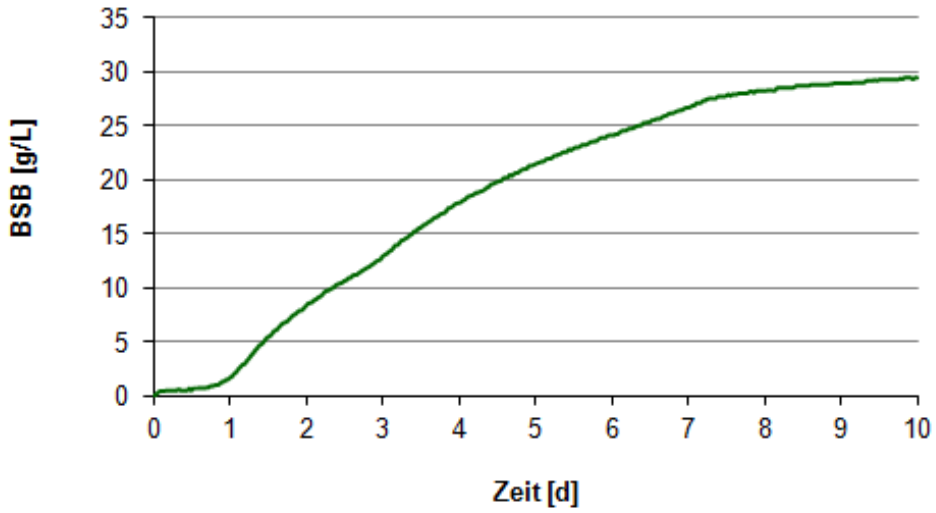


Abbildung A.15.: BSB-Verlauf Probe F.3.1

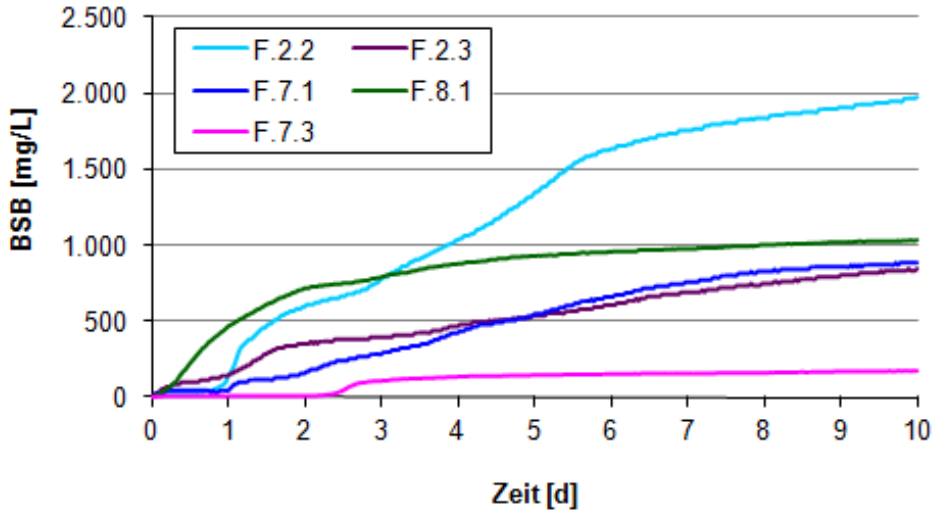


Abbildung A.16.: BSB-Verläufe Proben F.2.2, F.2.3, F.7.1, F.7.3 und F.8.1

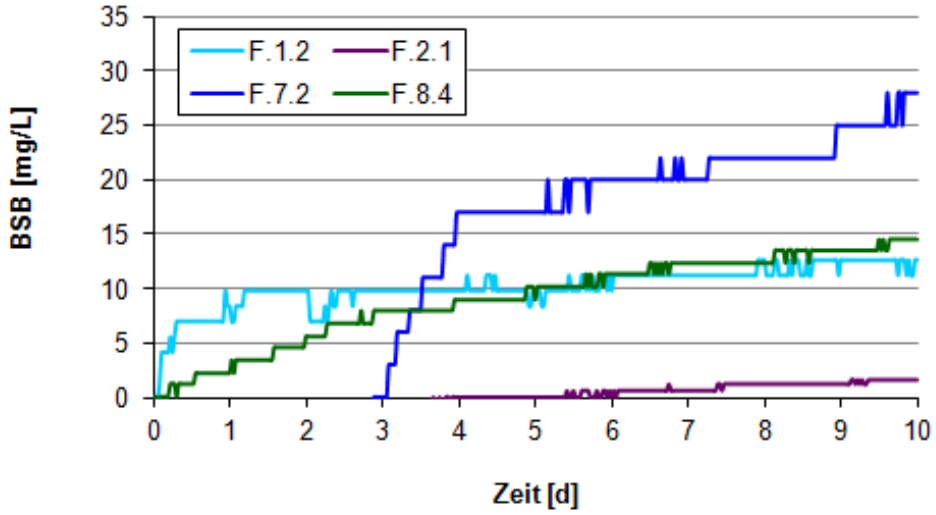


Abbildung A.17.: BSB-Verläufe Proben F.1.2, F.2.1, F.7.2 und F.8.4

A.7. Brauerei G

Tabelle A.17.: Chemische und physikalische Parameter Brauerei G (Doppelbestimmungen durch TUB (1. Messwert) und VLB (2. Messwert))

Probennr.	**pH** [-]	**DOC** [mg/L]	**TOC** [mg/L]	**CSB** [mg/L]	**BSB_5** [mg/L]	**BSB_{10}** [mg/L]	**CSB/BSB_5** [-]	σ [mS/cm]	**PO_4-P** [mg/L]	**TNb** [mg/L]
G.2.3	13,2	3.000	4.060	10.728	2.360	2.890	4,5	94	n.b.	388
G.2.4	6,8	46	58	584	100	145	5,8	1,1	0,2	0
G.3.2	13,4	5.140	5.150	14.200	4.087	4.923	3,5	87	n.b.	177
G.7.1	13,9	3.470	3.720	8.900	4.500	5.660	2	126	n.b.	340
G.7.2	13,8	3	4	73	32	48	2,3	90	n.b.	0
G.7.3	13,8	370	380	1.040	339	450	3,1	122	1,9	119

Tabelle A.18.: LC-OCD-Daten Brauerei G (Einfachbestimmungen durch TUB)

Probennr.	**Biopolymere** [mg DOC/L]	**Huminstoffe** [mg DOC/L]	**Building Blocks** [mg DOC/L]	**Organische Säuren** [mg DOC/L]	**Neutrale und amiphiphile Verbdg.** [mg DOC/L]	**DOC gesamt** [mg/L]
G.2.3	687	746	752	411	205	3.021
G.2.4	0	3	9	3	1	26
G.3.2	30	3.535	1.209	1.098	0	5.872
G.7.1	75	770	3.161	137	0	4.547
G.7.2	n.b.	n.n.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
G.7.3	30	85	181	60	30	475

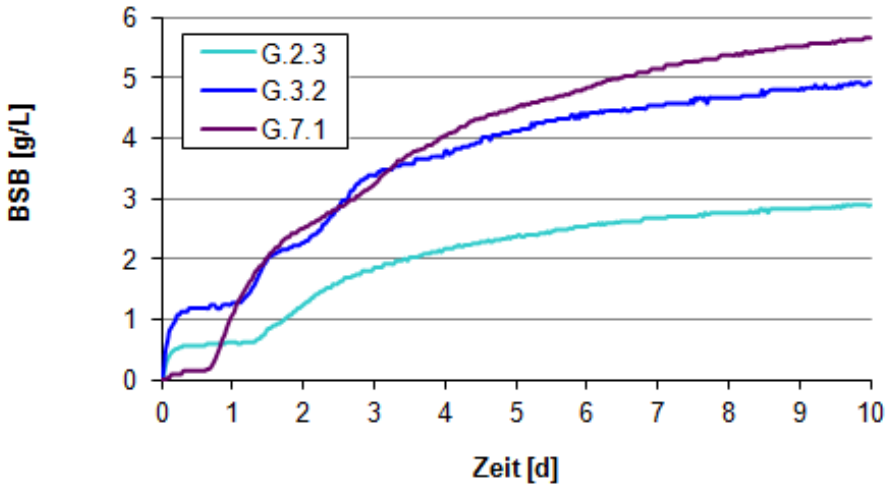


Abbildung A.18.: BSB-Verläufe Proben G.2.3, G.3.2 und G.7.1

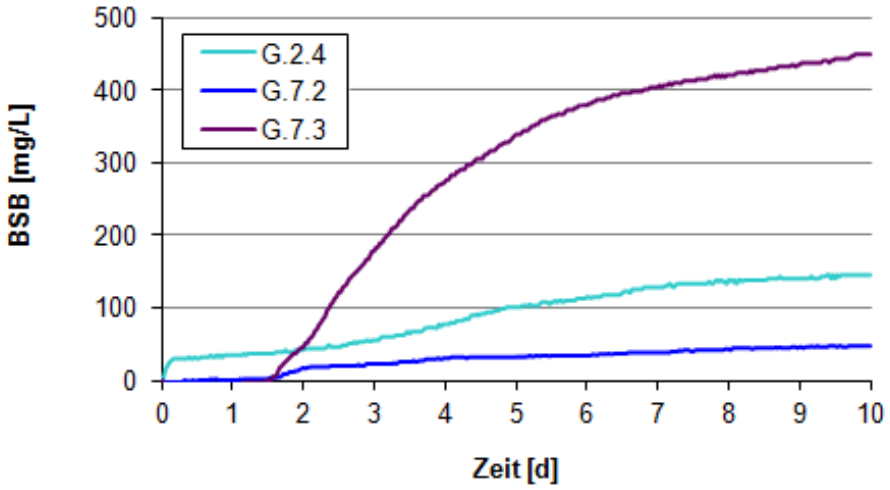


Abbildung A.19.: BSB-Verläufe Proben G.2.4, G.7.2 und G.7.3

B. Versuchsbegleitende Analytik

B.1. Einfluss problematischer Prozesswasserteilströme auf die UF

B.1.1. Testzellenversuche

KA-Ablauf E.8.4 (ohne Teilstromzugabe)

	Feed	**Permeat**		**Konzentrat**
Probenahme	Anfang	Anfang	Ende	Ende
pH [-]	8,1	8,1	8,5	8,4
σ [ms/cm]	2,4	2,5	2,3	2,5
CSB [mg/L]	172	88	190	283
TOC [mg/L]	54	27	40	70
DOC [mg/L]	n.b.	27	40	n.b.

KA-Ablauf E.8.4 mit 7,3 Vol.-% hoch belasteter Stapellauge Gärkeller D.7.3

	Feed	**Permeat**		**Konzentrat**
Probenahme	Anfang	Anfang	Ende	Ende
pH [-]	7,9	8,5	7,3	8,0
σ [ms/cm]	8,0	8,1	7,6	8,1
CSB [mg/L]	422	318	187	469
TOC [mg/L]	210	119	55	227
DOC [mg/L]	172	119	55	212
TN [mg/L]	51	47	29	53

KA-Ablauf E.8.4 mit 7,3 Vol.-% schwach belasteter Stapellauge Gärkeller G.7.3

	Feed	**Permeat**		**Konzentrat**
Probenahme	Anfang	Anfang	Ende	Ende
pH [-]	8,2	8,2	8,5	8,5
σ [ms/cm]	9,5	9,7	9,7	9,7
CSB [mg/L]	323	184	279	396
TOC [mg/L]	59	32	50	62
DOC [mg/L]	48	32	50	47
TN [mg/L]	19	15	13	24

KA-Ablauf E.8.4 mit 5,0 Vol.-% hoch belasteter Stapellauge Sudhaus G.7.1

	Feed	**Permeat**		**Konzentrat**
Probenahme	Anfang	Anfang	Ende	Ende
pH [-]	8,4	8,5	8,5	8,4
σ [ms/cm]	6,1	6,1	6,1	5,9
CSB [mg/L]	593	422	539	639
TOC [mg/L]	80	88	61	82
DOC [mg/L]	71	88	61	73
TN [mg/L]	9	6	0	9

KA-Ablauf E.8.4 mit 5,0 Vol.-% schwach belasteter Stapellauge Sudhaus E.7.1

	Feed	**Permeat**		**Konzentrat**
Probenahme	Anfang	Anfang	Ende	Ende
pH [-]	8,3	8,3	8,3	8,3
σ [ms/cm]	4,7	4,8	3,3	4,6
CSB [mg/L]	191	104	49	222
TOC [mg/L]	56	34	20	51
DOC [mg/L]	n.b.	34	20	n.b.
TN [mg/L]	34	29	19	33

KA-Ablauf E.8.4 mit 5,2 Vol.-% hoch belasteter Stapellauge Filterkeller D.7.2

	Feed	**Permeat**		**Konzentrat**
Probenahme	Anfang	Anfang	Ende	Ende
pH [-]	8,4	8,5	8,5	8,4
σ [ms/cm]	5,0	4,9	4,0	4,8
CSB [mg/L]	820	670	625	879
TOC [mg/L]	223	181	205	327
DOC [mg/L]	208	181	205	308
TN [mg/L]	47	39	25	46

KA-Ablauf E.8.4 mit 5,2 Vol.-% schwach belasteter Stapellauge Filterkeller G.7.2

	Feed	**Permeat**		**Konzentrat**
Probenahme	Anfang	Anfang	Ende	Ende
pH [-]	8,4	8,4	8,9	8,6
σ [ms/cm]	5,6	5,4	5,5	5,7
CSB [mg/L]	261	98	200	266
TOC [mg/L]	34	9	24	26
DOC [mg/L]	24	9	24	21
TN [mg/L]	6	4	0	6

KA-Ablauf E.8.4 mit 1,9 Vol.-% Ablauf Bandschmierung E.2.4

	Feed	**Permeat**		**Konzentrat**
Probenahme	Anfang	Anfang	Ende	Ende
pH [-]	8,3	8,4	8,6	8,9
σ [ms/cm]	2,3	2,3	2,4	2,6
CSB [mg/L]	176	74	128	300
TOC [mg/L]	52	27	47	92
DOC [mg/L]	n.b.	27	47	n.b.
TN [mg/L]	27	25	25	30

KA-Ablauf E.8.4 mit 1,9 Vol.-% Ablauf Bandschmierung D.2.4

	Feed	**Permeat**		**Konzentrat**
Probenahme	Anfang	Anfang	Ende	Ende
pH [-]	8,1	8,2	8,2	8,2
σ [ms/cm]	2,5	2,4	2,1	2,5
CSB [mg/L]	201	48	37	253
TOC [mg/L]	52	10	9	62
DOC [mg/L]	36	10	9	49
TN [mg/L]	31	25	21	34

KA-Ablauf E.8.4 mit 0,8 Vol.-% PVPP-Ablauge E.3.2

	Feed	**Permeat**		**Konzentrat**
Probenahme	Anfang	Anfang	Ende	Ende
pH [-]	8,2	8,2	8,5	8,3
σ [ms/cm]	2,8	2,7	2,0	2,9
CSB [mg/L]	215	126	108	236
TOC [mg/L]	62	34	25	73
DOC [mg/L]	n.b.	34	25	n.b.
TN [mg/L]	33	31	20	36

KA-Ablauf E.8.4 mit 6,2 Vol.-% Hauptlauge FRM D.2.3

	Feed	**Permeat**		**Konzentrat**
Probenahme	Anfang	Anfang	Ende	Ende
pH [-]	8,0	8,0	7,9	7,9
σ [ms/cm]	5,9	5,8	5,3	5,9
CSB [mg/L]	622	299	285	687
TOC [mg/L]	190	97	90	197
DOC [mg/L]	165	97	90	173
TN [mg/L]	48	39	33	47

B.1.2. Technikumsversuche

KA-Ablauf E.8.4 mit 7,3 Vol.-% Stapellauge Gärkeller G.7.3

	Permeat			**Konzentrat**		
Probenahme	0 h	2 h	4 h	0 h	2 h	4 h
pH [-]	11,6	11,6	11,3	11,6	11,4	11,3
σ [ms/cm]	7,5	7,9	7,9	8,3	8,3	8,3
CSB [mg/L]	55	n.b.	65	214	n.b.	298
TOC [mg/L]	21	23	26	55	65	85
DOC [mg/L]	21	23	26	45	55	74

KA-Ablauf E.8.4 mit 1,9 Vol.-% Ablauf Bandschmierung G.2.4

	Permeat			**Konzentrat**		
Probenahme	0 h	2 h	4 h	0 h	2 h	4 h
pH [-]	8,5	9,0	9,2	8,4	9,0	9,2
σ [ms/cm]	1,9	3,3	3,4	3,4	3,4	3,5
CSB [mg/L]	36	n.b.	53	193	n.b.	343
TOC [mg/L]	34	42	41	93	100	128
DOC [mg/L]	34	42	41	31	94	111

KA-Ablauf E.8.4 mit 5,0 Vol.-% Stapellauge Sudhaus G.7.1

	Permeat			**Konzentrat**		
Probenahme	0 h	2 h	4 h	0 h	2 h	4 h
pH [-]	11,8	11,7	11,4	11,7	11,6	11,4
σ [ms/cm]	5,9	6,2	6,2	6,6	6,6	6,6
CSB [mg/L]	345	n.b.	412	582	n.b.	758
TOC [mg/L]	137	154	162	220	243	283
DOC [mg/L]	137	154	162	209	228	253
TN [mg/L]	39	38	31	52	49	46

KA-Ablauf E.8.4 mit 5,2 Vol.-% Stapellauge Filterkeller G.7.2

	Permeat			**Konzentrat**		
Probenahme	0 h	2 h	4 h	0 h	2 h	4 h
pH [-]	10,6	10,5	10,5	10,7	10,5	10,4
σ [ms/cm]	5,9	6,6	6,7	6,8	6,9	7,1
CSB [mg/L]	108	n.b.	118	255	n.b.	337
TOC [mg/L]	86	76	104	108	172	175
DOC [mg/L]	86	76	104	88	135	140
TN [mg/L]	25	21	14	32	28	21

KA-Ablauf E.8.4 mit 0,8 Vol.-% PVPP-Ablauge G.3.2

	Permeat			**Konzentrat**		
Probenahme	0 h	2 h	4 h	0 h	2 h	4 h
pH [-]	9,3	9,3	9,4	9,3	9,3	9,3
σ [ms/cm]	3,2	3,6	3,7	3,7	3,7	3,9
CSB [mg/L]	72	n.b.	88	282	n.b.	530
TOC [mg/L]	19	22	27	86	111	163
DOC [mg/L]	19	22	27	82	107	152
TN [mg/L]	24	26	19	34	35	31

KA-Ablauf E.8.4 mit 6,2 Vol.-% Hauptlauge FRM D.2.3

	Permeat			**Konzentrat**		
Probenahme	0 h	2 h	4 h	0 h	2 h	4 h
pH [-]	10,3	10,7	10,7	10,9	10,9	10,8
σ [ms/cm]	4,0	6,2	6,2	6,7	6,7	6,7
CSB [mg/L]	172	n.b.	260	681	n.b.	743
TOC [mg/L]	87	148	158	249	289	305
DOC [mg/L]	87	148	158	198	228	247
TN [mg/L]	28	49	52	63	72	55

B.2. Einfluss der biologischen Behandlung

B.2.1. Testzellenversuche

B.2.1.1. Ultrafiltration

wird noch von der VLB ergänzt

B.2.1.2. Umkehrosmose

wird noch von der VLB ergänzt

B.2.2. Technikumsversuche

B.2.2.1. Ultrafiltration

Vollbiologisch behandelter KA-Ablauf D.8.4

	Permeat			**Konzentrat**		
Probenahme	0 h	3 h	5 h	0 h	3 h	5 h
pH [-]	8,4	8,4	8,5	8,5	8,5	8,6
σ [ms/cm]	4,3	4,2	4,0	4,5	4,2	4,1
CSB [mg/L]	16	n.b.	20	32	n.b.	72
TOC [mg/L]	7	7	8	10	12	16
DOC [mg/L]	7	7	8	9	10	15

Anaerob behandelter KA-Ablauf E.8.2.1

	Permeat			**Konzentrat**		
Probenahme	0 h	3 h	5 h	0 h	3 h	5 h
pH [-]	9,3	9,1	8,8	8,6	8,7	8,6
σ [ms/cm]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
CSB [mg/L]	7	n.b.	8	28	n.b.	77
TOC [mg/L]	2	1	2	8	11	17
DOC [mg/L]	2	1	2	7	11	16

Anaerob/aerob teilbehandelter KA-Ablauf E.8.4

	Permeat			**Konzentrat**		
Probenahme	0 h	3 h	5 h	0 h	3 h	5 h
pH [-]	9,5	9,3	9,1	8,7	8,8	8,8
σ [ms/cm]	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7
CSB [mg/L]	14	n.b.	10	28	n.b.	69
TOC [mg/L]	2	2	2	9	14	19
DOC [mg/L]	2	2	2	11	13	16

B.2.2.2. Umkehrosmose

Vollbiologisch und mit UF behandelter KA-Ablauf D.8.4

	Permeat				**Konzentrat**			
Probenahme [min]	0	20	140	325	0	20	140	325
Permeatausbeute [%]	0	60	60	60	0	60	60	60
pH [-]	8,1	8,0	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1
σ [ms/cm]	0,0	0,1	0,1	0,1	5,0	10,2	9,1	9,3
TOC [mg/L]	0,0	0,0	0,0	0,0	11,7	20,3	18,6	22,2
TN [mg/L]	0,0	1,6	1,6	1,3	16,9	32,5	28,9	29,1

Anaerob und mit UF behandelter KA-Ablauf E.8.2.1

	Permeat				**Konzentrat**			
Probenahme [min]	0	20	140	325	0	20	140	325
Permeatausbeute [%]	0	60	60	60	0	60	60	60
pH [-]	8,5	8,4	8,2	8,3	8,2	8,3	8,2	8,3
σ [ms/cm]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	1,2	1,3	1,2
TOC [mg/L]	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4	6,4	4,8	5,9
TN [mg/L]	0,0	0,0	0,0	0,0	3,8	8,4	8,4	8,8

Anaerob/aerob und mit UF behandelter KA-Ablauf E.8.4

	Permeat				**Konzentrat**			
Probenahme [min]	0	20	140	325	0	20	140	325
Permeatausbeute [%]	0	60	60	60	0	60	60	60
pH [-]	8,5	8,5	8,6	8,7	8,5	8,6	8,6	8,5
σ [ms/cm]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	1,5	1,6	1,6
TOC [mg/L]	0,3	0,1	0,0	0,0	3,1	4,7	4,9	4,6
TN [mg/L]	0,0	0,0	0,0	0,0	4,9	8,9	9,6	8,7

C. Sonstige Tabellen

Tabelle C.1.: Polyphenolkonzentrationen in Bier und PVPP-Ablauge (n.a. = nicht angegeben) [Gerhäuser u. a., 2002; Alt, 2001; McMurrough u. a., 1982; Dvorakova u. a., 2007]

Polyphenol	**Konzentration im Bier [mg/L]**	**Konzentration in der PVPP-Ablauge [mg/L]**
Catechin	1,41 - 3,75	n.a.
Epicatechin	0,02 - 1,48	n.a.
Gallocatechin	0,05	n.a.
4-Hydroxybenzolsäure	n.a.	0,05
Gallussäure	0,28 - 0,47	0,5
Protokatechusäure	0,43 - 0,78	0,5
4-Hydroxyzimtsäure	1,72 - 2,55	n.a.
Kaffeesäure	1,19 - 1,50	1,01
Syringasäure	n.a.	0,67
Ferulasäure	2,48 - 5,04	13,24
Salicylsäure	1,98 - 4,38	n.a.
Sinapinsäure	n.a.	2,81
Procyanidin B3	0,16 - 1,4	n.a.
Prodelphiniden B3	1,6	n.a.
Prodelphiniden C	0,08	n.a.
ent-epigallocatechin $(4\alpha \rightarrow 8, 2\alpha \rightarrow 0 \rightarrow 7)$ catechin	0,34	n.a.
Quertecin	0,5 - 1,82	n.a.
Kämpferöl	0,95	n.a.
Gentisinsäure	0,35	n.a.
4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-acetophenon	n.a.	1,5
1,2,5,7-Tetrahydroxyanthraquinon	n.a.	3,29
4,7-Dihydroxy-5-(2',4',6'-trihydroxyphenyl)-indan-1,2-dion	n.a.	4,43
Tricin	0,1	7,89
Isoxanthohumol	0,59	0,1
Xanthohumol	0,02	n.a.

D. Datenblätter

NADIR® NP010 P

- Nanofiltrationsmembran / Membrane for Nanofiltration -

Datenblatt / Data Sheet

Membrandaten / Membrane data	
Membranmaterial / Membrane material	PES
Trägermaterial / Backing material	PE/PP
Wasserfluss / Water flux [l/(m²h)] [1)]	> 200
Rückhalt / Rejection Na_2SO_4 [%] [1)]	35 - 75
Dicke / Thickness [µm]	210 - 250

[1)] Testbedingungen: 40 bar, 20 °C, Rührzelle (700 U/min)
Test conditions: 40 bar, 20 °C, stirred cell (700 rpm)

Zulässige Betriebsbedingungen / Allowable operating conditions	
pH-Bereich / pH range	0 - 14
Temperaturbereich / Processing temperature [°C]	5 - 95

Hauptanwendungsbereich / Main application
Säure/Lauge-Aufbereitung / Acid/Caustic Preparation
Wichtigste Märkte / Main markets
Metall, Chemie / Metal, Chemical Industry

MICRODYN-NADIR behält sich das Recht vor, Angaben ohne vorherige Ankündigung anzupassen.
We reserve the right to change specifications without prior notification.

MICRODYN-NADIR GmbH
Industriepark Kalle-Albert
Rheingaustraße 190 – 196
D-65203 Wiesbaden

Telefon: +49 (0) 611/962-6001
Telefax: +49 (0) 611/962-9237
E-Mail: info@microdyn-nadir.de
Internet: www.microdyn-nadir.de

D_NP010P_V1_01

NADIR® NP030 P

- Nanofiltrationsmembran / Membrane for Nanofiltration -

Datenblatt / Data Sheet

Membrandaten / Membrane data	
Membranmaterial / Membrane material	PES
Trägermaterial / Backing material	PE/PP
Wasserfluss / Water flux [l/(m²h)] [1)]	> 40
Rückhalt / Rejection Na_2SO_4 [%] [1)]	80 - 95
Dicke / Thickness [µm]	210 - 250

[1)] Testbedingungen: 40 bar, 20 °C, Rührzelle (700 U/min)
Test conditions: 40 bar, 20 °C, stirred cell (700 rpm)

Zulässige Betriebsbedingungen / Allowable operating conditions	
pH-Bereich / pH range	0 - 14
Temperaturbereich / Processing temperature [°C]	5 - 95

Hauptanwendungsbereich / Main application
Säure/Lauge-Aufbereitung / Acid/Caustic Preparation
Wichtigste Märkte / Main markets
Metall, Chemie / Metal, Chemical Industry

MICRODYN-NADIR behält sich das Recht vor, Angaben ohne vorherige Ankündigung anzupassen.
We reserve the right to change specifications without prior notification.

MICRODYN-NADIR GmbH
Industriepark Kalle-Albert
Rheingaustraße 190 – 196
D-65203 Wiesbaden

Telefon: +49 (0) 611/962-6001
Telefax: +49 (0) 611/962-9237
E-Mail: info@microdyn-nadir.de
Internet: www.microdyn-nadir.de

D_NP030P_V1_00

NADIR® UH050 P

- Ultrafiltrationsmembran / Membrane for Ultrafiltration -

Datenblatt / Data Sheet

Membrandaten / Membrane data	
Membranmaterial / Membrane material	PESH
Trägermaterial / Backing material	PE/PP
Nominelle Trenngrenze / Nominal MWCO [kDa]	50
Wasserfluss / Water flux [l/(m²h)] [1)]	> 250
Rückhalt / Rejection PVP K30 [%] [1)]	75 - 88
Dicke / Thickness [µm]	210 - 250

[1)] Testbedingungen: 3 bar, 20 °C, Rührzelle (700 U/min)
Test conditions: 3 bar, 20 °C, stirred cell (700 rpm)

Zulässige Betriebsbedingungen / Allowable operating conditions	
pH-Bereich / pH range	0 - 14
Temperaturbereich / Processing temperature [°C]	5 - 95

Hauptanwendungsbereich / Main application
Proteinkonzentration / Protein Concentration
Wichtigste Märkte / Main markets
Lebensmittel / Food

MICRODYN-NADIR behält sich das Recht vor, Angaben ohne vorherige Ankündigung anzupassen.
We reserve the right to change specifications without prior notification.

MICRODYN-NADIR GmbH
Industriepark Kalle-Albert
Rheingaustraße 190 – 196
D-65203 Wiesbaden

Telefon: +49 (0) 611/962-6001
Telefax: +49 (0) 611/962-9237
E-Mail: info@microdyn-nadir.de
Internet: www.microdyn-nadir.de

D_UH050P_V1_00

DATENBLATT

BERGHOF

ROHRMEMBRAN

MEMBRANTYP:	**37.05 I8**
MEMBRANMATERIAL:	**Polyethersulfon**
MEMBRANINNENDURCHMESSER:	**8 mm**
MEMBRANSUPPORT:	**Polyester/Polyester**

HAUPTEINSATZBEREICHE

- ⊗ Membranbioreaktor
- ⊗ Klarfiltration
- ⊗ Abtrennung von Biomasse
- ⊗ Abwasserbehandlung
- ⊗ Vorfiltration
- ⊗ Abtrennung von Enzymen
- ⊗ Emulsionstrennung
- ⊗ Aufkonzentrierung
- ⊗ Filtration von Vergärungsabwässern

ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN

- ⊗ Hoch effiziente hydrophile Rohrmembran
- ⊗ Hohe chemische Stabilität und hohe Druckstabilität
- ⊗ Membranschicht liegt innen
- ⊗ Hoher Wasserfluss und sehr gutes Antifouling-Verhalten
- ⊗ Asymmetrische Membran aus Polyethersulfon
- ⊗ Filtration von innen nach außen
- ⊗ Optimiert für Cross-Flow-Einsatz
- ⊗ Wird nur im Kompaktmodul eingesetzt

LEISTUNGSDATEN

Parameter [Einheit] \ Membrantyp	**Typ 37.05 I8**	**Bemerkungen**
Startfluss [l/m²·h·100·kPa]	ca. 15	RO-Wasser, 25°C
Transmembrandruck [kPa]*	-20 bis +800	
Trenngrenze [Dalton]	ca. 5.000	Dextranmischung
pH-Einsatzbereich	2 - 10	Bei 25°C
Temperatur (max.) [°C]*	60	60°C (600kPa) / 40°C (800kPa)
Chloreinwirkung [ppm·h]	250.000	Bei 25°C

* Die Maximalwerte für Druck und Temperatur des Moduls dürfen nicht überschritten werden.

Die Lebensdauer der Membranen wird ernsthaft beeinflußt durch Betriebsbedingungen im Normalbetrieb und bei Reinigungen, in denen Kombinationen von Maximalwerten bei pH-Wert, Konzentration, Druck, Temperatur verwendet werden.

Da die Bedingungen, unter denen unsere Produkte eingesetzt werden, außerhalb unserer Kontrolle sind, schließen die Angaben im Datenblatt keine Garantie ein und wir können einen Haftpflichtanspruch hinsichtlich der Benutzung unserer Produkte nicht akzeptieren. Alle Angaben sind allgemeine Erfahrungswerte und dienen dazu, Richtlinien zur Auswahl und zum Einsatz der Produkte zur Verfügung zu stellen. Die Qualität unserer Produkte wird in den Verkaufsbedingungen gewährleistet. Wir behalten uns das Recht vor, Änderungen aufgrund neuer Entwicklungen vorzunehmen.

membranetechnology@berghof.com • www.berghof.com

Berghof Membrane Technology GmbH & Co. KG
Harretstr. 1; D-72800 Eningen; Germany
Tel.: 07121/894-0; Fax: 07121/894-200

DATENBLATT

ROHRMEMBRAN

MEMBRANTYP: 37.05 I8

CHEMIKALIENBESTÄNDIGKEIT

REINIGUNGSCHEMIKALIEN:

Abhängig von der Art und dem Grad der Verschmutzung können mit den nachfolgenden Chemikalien Membranreinigungen vorgenommen werden, wobei die in Klammern aufgeführte Extremkonzentration unbedingt eingehalten werden muss (siehe auch spezielle, separate Spülempfehlungen):

- ⊗ Chlor, aktiv (500 ppm, max.)
- ⊗ Wasserstoffperoxid (1000 ppm, max.)
- ⊗ Natriumhydroxid (pH 11, max.)
- ⊗ Salpetersäure (pH 1, min.)
- ⊗ Phosphorsäure (pH 1, min.)
- ⊗ Natriumtriphosphat
- ⊗ Zitronensäure
- ⊗ Oxalsäure
- ⊗ Enzyme
- ⊗ EDTA, NTA (pH 11, max.)

Berghof empfiehlt bei Reinigungen und Desinfektionen den pH-Wert zwischen 1 und 11 bei 40 °C zu halten. Erst bei fehlendem Reinigungserfolg sollten die Konzentrationen und die Temperatur erhöht werden. Bitte kontaktieren Sie Berghof für weitere Empfehlungen.
Es wird nochmals ausdrücklich betont, dass von Berghof weder auf die Effektivität einer Reinigung noch auf die Membranleistung nach der Reinigung eine Gewährleistung gegeben wird.
Bevor Sie eine neue Membran benutzen oder eine Membran, die eine bestimmte Zeit lang außer Betrieb war, empfehlen wir die Durchführung eines Reinigungs- bzw. Desinfektionsprogramms. Nach der Reinigung raten wir dazu, ungefähr 25 l Permeat pro m² Membranfläche als Abwasser einzuleiten, falls nicht vom Prozess her das Permeat eingeleitet wird.

LÖSUNGSMITTEL:

Da die Beständigkeit einer Membran gegenüber Lösungsmittel stark von den tatsächlichen Prozessbedingungen abhängt, können die unten aufgeführten Hinweise nur als Richtlinen verwendet werden.

⊗ Säuren	++++	⊗ Halogenierte Kohlenwasserstoffe	++++
⊗ Basen	+++	⊗ Aromatische Kohlenwasserstoffe	++++
⊗ Organische Ester, Ether, Ketone	+	⊗ Polare organische Lösungsmittel	+
⊗ Aliphatische Alkohole	++++	⊗ Öle	++++
⊗ Aliphatische Kohlenwasserstoffe	++++		

+ = sehr schwach beständig

++++ = sehr gut beständig

MEMBRANLAGERUNG:

Neue Membranen können in der ausgelieferten Form (trocken, kühl, frostfrei, dunkel, verpackt) mehr als 3 Jahre gelagert werden. Nach Gebrauch müssen die Membranen in gereinigtem Zustand in einer 2 %-igen Propionsäurelösung konserviert (siehe Konservierungsanleitung) werden.

Da die Bedingungen, unter denen unsere Produkte eingesetzt werden, außerhalb unserer Kontrolle sind, schließen die Angaben im Datenblatt keine Garantie ein und wir können einen Haftpflichtanspruch hinsichtlich der Benutzung unserer Produkte nicht akzeptieren. Alle Angaben sind allgemeine Erfahrungswerte und dienen dazu, Richtlinien zur Auswahl und zum Einsatz der Produkte zur Verfügung zu stellen. Die Qualität unserer Produkte wird in den Verkaufsbedingungen gewährleistet. Wir behalten uns das Recht vor, Änderungen aufgrund neuer Entwicklungen vorzunehmen.

Berghof Membrane Technology GmbH & Co. KG
Harretstr. 1; D-72800 Eningen; Germany
Tel.: 07121/894-0; Fax: 07121/894-200

membranetechnology@berghof.com • www.berghof.com

Product Information

FILMTEC™ Membranes

FILMTEC Fiberglassed Elements for Light Industrial Systems

Features

FILMTEC™ brackish water reverse osmosis membrane elements provide consistent, outstanding system performance in light industrial applications.

- FILMTEC LE-4040 delivers highest performance at lowest pressure resulting in less energy usage and lower costs.
- FILMTEC BW30-4040 is the industry standard for reliable operation and production of the highest quality water.
- FILMTEC BW30-2540 elements are designed for systems smaller than 1 gpm (0.2 m^3/h) offering a hard shell exterior for extra strength.

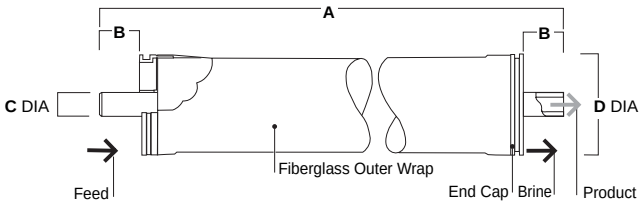
Elements with a hard shell exterior are recommended for systems with multiple-element housings containing three or more membranes, as they are designed to withstand higher pressure drops.

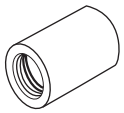
Product Specifications

Product	Part Number	Active Area ft^2 (m^2)	Feed Spacer Thickness (mil)	Permeate Flow Rate gpd (m^3/d)	Stabilized Salt Rejection (%)
LE-4040	275173	78 (7.2)	34	2,500 (9.5)	99.0
BW30-4040	80783	78 (7.2)	34	2,400 (9.1)	99.5
BW30-2540	80766	28 (2.6)	28	850 (3.2)	99.5

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm NaCl, applied pressure: 150 psig (10.3 bar) for LE-4040 and 225 psig (15.5 bar) for BW30-4040 and BW30-2540, 77°F (25°C) and 15% recovery.
2. Permeate flows for individual elements may vary +/-20%.
3. For the purpose of improvement, specifications may be updated periodically.
4. LE-4040 replaces BW30LE-4040.

Figure 1





FilmTec sells coupler part number 89055 for use in multiple element housings. Each coupler includes two 2-210 EPR o-rings, FilmTec part number 89255.

Dimensions – Inches (mm)

Product	A	B	C	D
LE-4040	40.0 (1,016)	1.05 (26.7)	0.75 (19)	3.9 (99)
BW30-4040	40.0 (1,016)	1.05 (26.7)	0.75 (19)	3.9 (99)
BW30-2540	40.0 (1,016)	1.19 (30.2)	0.75 (19)	2.4 (61)

1. Refer to FilmTec Design Guidelines for multiple-element systems.
2. BW30-2540 elements fit nominal 2.5-inch I.D. pressure vessel. BW30LE-4040 and BW30-4040 elements fit nominal 4-inch I.D. pressure vessel.

1 inch = 25.4 mm

™® Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow

Operating Limits

• Membrane Type	Polyamide Thin-Film Composite
• Maximum Operating Temperature[a]	113°F (45°C)
• Maximum Operating Pressure	600 psi (41 bar)
• Maximum Feed Flow Rate - 4040 elements	16 gpm (3.6 m^3/h)
- 2540 elements	6 gpm (1.4 m^3/h)
• Maximum Pressure Drop	15 psig (1.0 bar)
• pH Range, Continuous Operation[a]	2 - 11
• pH Range, Short-Term Cleaning[b]	1 - 13
• Maximum Feed Silt Density Index	SDI 5
• Free Chlorine Tolerance[c]	<0.1 ppm

[a] Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).
[b] Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-23010.
[c] Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, FilmTec recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010 for more information.

Important Information

Proper start-up of reverse osmosis water treatment systems is essential to prepare the membranes for operating service and to prevent membrane damage due to overfeeding or hydraulic shock. Following the proper start-up sequence also helps ensure that system operating parameters conform to design specifications so that system water quality and productivity goals can be achieved.

Before initiating system start-up procedures, membrane pretreatment, loading of the membrane elements, instrument calibration and other system checks should be completed.

Please refer to the application information literature entitled “Start-Up Sequence” (Form No. 609-02077) for more information.

Operation Guidelines

Avoid any abrupt pressure or cross-flow variations on the spiral elements during start-up, shutdown, cleaning or other sequences to prevent possible membrane damage. During start-up, a gradual change from a standstill to operating state is recommended as follows:

- Feed pressure should be increased gradually over a 30-60 second time frame.
- Cross-flow velocity at set operating point should be achieved gradually over 15-20 seconds.
- Permeate obtained from first hour of operation should be discarded.

General Information

- Keep elements moist at all times after initial wetting.
- If operating limits and guidelines given in this bulletin are not strictly followed, the limited warranty will be null and void.
- To prevent biological growth during prolonged system shutdowns, it is recommended that membrane elements be immersed in a preservative solution.
- The customer is fully responsible for the effects of incompatible chemicals and lubricants on elements.
- Maximum pressure drop across an entire pressure vessel (housing) is 50 psi (3.4 bar).
- Avoid static permeate-side backpressure at all times.

Regulatory Note

These membranes may be subject to drinking water application restrictions in some countries: please check the application status before use and sale.

FILMTEC™ Membranes
For more information about FILMTEC membranes, call the Dow Water Solutions business:
North America: 1-800-447-4369
Latin America: (+55) 11-5188-9222
Europe: (+32) 3-450-2240
Pacific: +60 3 7958 3392
Japan: +813 5460 2100
China: +86 21 2301 9000
http://www.filmtec.com

Notice: The use of this product in and of itself does not necessarily guarantee the removal of cysts and pathogens from water. Effective cyst and pathogen reduction is dependent on the complete system design and on the operation and maintenance of the system.

Notice: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer’s use and for ensuring that Customer’s workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.

™® Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow

KOCH MEMBRANE SYSTEMS

SelRO® MPS-34 - pH Stable Membrane

Nanofiltration Spiral Module Series – 2540, 4040

PRODUCT DESCRIPTION

Membrane Chemistry:	Proprietary composite nanofiltration membrane
Membrane Type:	pH stable nanofiltration membrane
Molecular Weight Cut-Off (MWCO):	200 Dalton
Construction:	Spiral wound element
Major Applications:	Acid and caustic recovery, product concentration
Options:	Feed channel spacers: 30 mil (X) and 57 mil (Z)
	Permeate tube materials: CPVC (A2) and Stainless Steel (B2)

SPECIFICATIONS*

Model	Part Number	Rejection [%] Glucose / Sucrose	Rejection [%] NaCl	Permeate Flow gpd (m^3/day)	Membrane Area ft^2 (m^2)	Feed Spacer mil (mm)
MPS-34 2540 A2X	0770061	95 / 97	35	610 (2.3)	17.2 (1.6)	30 (0.8)
MPS-34 2540 B2X	0770001	95 / 97	35	610 (2.3)	17.2 (1.6)	30 (0.8)
MPS-34 2540 A2Z	0770090	95 / 97	35	455 (1.7)	12.9 (1.2)	57 (1.4)
MPS-34 2540 B2Z	0770117	95 / 97	35	455 (1.7)	12.9 (1.2)	57 (1.4)
MPS-34 4040 A2X	0770166	95 / 97	35	2,240 (8.5)	60.3 (5.6)	30 (0.8)
MPS-34 4040 B2X	0770153	95 / 97	35	2,130 (8.1)	60.3 (5.6)	30 (0.8)
MPS-34 4040 A2Z	0770092	95 / 97	35	1,520 (5.8)	43.0 (4.0)	57 (1.4)
MPS-34 4040 B2Z	0770035	95 / 97	35	1,520 (5.8)	43.0 (4.0)	57 (1.4)

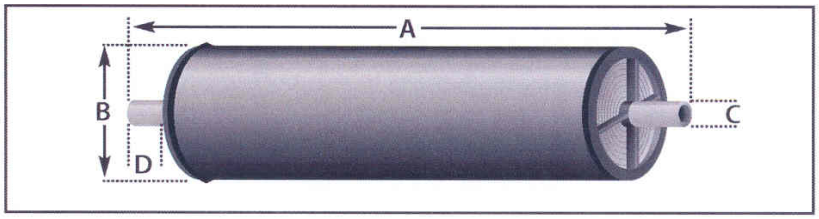
*Test Conditions: RO water at 440 psi (30 bar), 86°F (30°C). Feed solution for rejection tests is 3% glucose / 3% sucrose or 5% NaCl.

OPERATING AND DESIGN INFORMATION*

Typical Operating Pressure:	220-510 psi (15-35 bar)
Maximum Temperature (B2 Elements):	158°F (70°C)**
Maximum Temperature (A2 Elements):	122°F (50°C)
Allowable pH - Continuous Operation:	0-14***
Allowable pH - Clean-In-Place (CIP):	0-14***
Maximum Pressure Drop Per Element:	10 psi (0.7 bar)
Maximum Pressure Drop Per Vessel (5 in Series):	50 psi (3.5 bar)

* Consult Process Technology group for specific applications.
** Please refer to the Operating Envelope of Code 30 Membranes when temperature is higher than 122°F (50°C).
*** Corrosive acids should be avoided when a stainless steel permeate tube is being used.

NOMINAL DIMENSIONS



Model	A inches	A (mm)	B inches	B (mm)	C inches	C (mm)	D inches	D (mm)
MPS-34 2540	40.0	(1016)	2.4	(61)	0.75	(19.0)	1.0	(25.4)
MPS-34 4040	40.0	(1016)	3.9	(99)	0.75	(19.0)	1.0	(25.4)

TYPICAL PROCESS STREAMS

5% HCl	15% Acetic acid	3% NaOH
37% HCl	5% HNO_3	20% NaOH
15% H_2SO_4	20% H_3PO_4	10% KOH

SelRO® MPS-34 - pH Stable Membrane

Membrane Characteristics:

SelRO® Composite nanofiltration membrane in a spiral wound configuration, with superior pH and temperature stability.

Operating Limits:

- Operating Pressure: Maximum operating pressure for SelRO® MPS-34 is 510 psi (35 bar). Actual operating pressure is dependent upon system flux rate, as well as feed, recovery and temperature conditions.
- Permeate Pressure: Maximum allowed permeate pressure is 3 psi (0.2 bar).
- Differential Pressure: Maximum differential pressure limit is 10 psi (0.7 bar) per element. Maximum differential pressure for any length vessel is 50 psi (3.5 bar).
- Operating and Cleaning Temperature: Maximum temperature is 158°F (70°C) for B2 elements (stainless steel permeate tube). The operating and cleaning temperature is limited to 122°F (50°C) for A2 elements (CPVC permeate tube). For guidelines of recommended temperature and pressure please refer to the "Recommended Envelope for Code 30 Membranes" in this document.
- pH: Allowable range for continuous operation is 0-14. When a stainless steel permeate tube is used, corrosive acids should be avoided.
- Water Quality for Cleaning and Diafiltration:

  Turbidity: Maximum feed turbidity is 1 NTU.

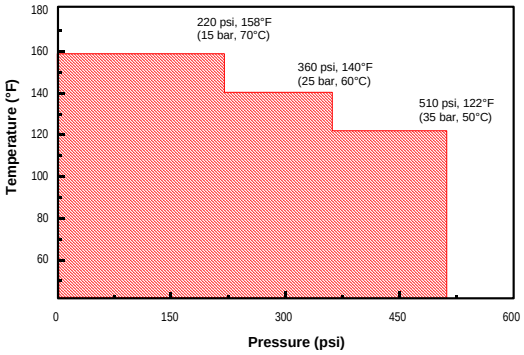
  Guidelines: For more details please consult with KMS Process Technology Group.
- Chlorine and Chemical Exposure:
  - It is not recommended to expose the MPS-34 membrane to chlorine or other oxidants, as it may affect the membrane performance.
  - Sodium metabisulfite (without catalysts such as cobalt) is the preferred chemical to eliminate free chlorine or other oxidizers in the feed.
  - It is not recommended to expose the MPS-34 membrane to organic solvents, such as alcohol, acetone, etc.
- Feed Flow Rate: Maximum and minimum flow rate for the MPS-34 spiral module are as follows:

  2540 Minimum 2 gpm (7.5 liter/min)
  2540 Maximum 5 gpm (19 liter/min)

  4040 Minimum 6 gpm (22 liter/min)
  4040 Maximum 17 gpm (65 liter/min)

  Actual feed flow rate is dependent upon system flux rate, feed characteristics, fouling tendency and system design.
- Operating Envelope For Code 30 Membranes:

  It is important to follow the pressure - temperature relationship guidelines, in order to prevent irreversible compaction and performance deterioration. The following diagram should be used as a guideline to operating the MPS-34 spiral module:



Element Handling:

- Recommended Cleaning Materials: Depending on the nature of the feed, the following cleaning agents can be chosen:
  - 0.1-5% w/w sodium hydroxide at 122°F (50°C)
  - 0.2-1% w/w nitric or phosphoric acid at 122°F (50°C)
  - 0.1-0.5% w/w detergent mix KOCHKLEEN® KLD-III
  - 0.5% anionic surfactant (such as SDS) at 122°F (50°C)

  Consult KMS regarding the use of other cleaning materials.
- Lubricants: For element installation, use only water or glycerin to lubricate seals. The use of petroleum or vegetable-based oils or solvents may damage the element and will void any warranty.
- Storage Solution: Should be made with:
  Short Term (up to two weeks): 0.25 w/w sodium metabisulfite.
  Long Term: 0.7% w/w benzalkonium chloride.
  Glycerin should not be used for storage of the MPS-34 membrane.
  The membrane module should not get dry. It should be stored in a sealed bag, in a temperature ranging from 36°F - 86°F (2°C - 30°C).

Service and Ongoing Technical Support:

Koch Membrane Systems (KMS) has an experienced staff of professionals available to assist end-users and OEM's for optimization of existing systems and support with the development of new applications. KMS also offers a complete line of KOCHKLEEN® membrane pretreatment, cleaning, and maintenance chemicals.

The information contained in this publication is believed to be accurate and reliable, but is not to be construed as implying any warranty or guarantee of performance. We assume no responsibility, obligation or liability for results obtained or damages incurred through the application of the information contained herein. Refer to Standard Terms and Conditions of Sale and Performance Warranty documentation for additional information.

Koch Membrane Systems, Inc., www.kochmembrane.com

Corporate Headquarters: 850 Main Street, Wilmington, Massachusetts 01887-3388, US, Tel. Toll Free: 1-888-677-5624, Telephone: 1-978-694-7000, Fax: 1-978-657-5208
European Headquarters: Koch Chemical Technology Group Ltd., Units 3-6, Frank Foley Way, Stafford ST16 2ST, GB, Telephone: +44-178-527-2500, Fax: +44-178-522-3149

• San Diego US • Aachen DE • Lyon FR • Madrid ES • Milan IT • Wijnegem BE • Beijing & Shanghai CN • Mumbai & Chennai IN • Melbourne & Sydney AU • Singaore • Sao Paulo BR • Manama BH •

The FLOW LINES DESIGN and KOCHKLEEN are registered trademarks of Koch Membrane Systems, Inc. in the US and other countries.
The STYLIZED K is a registered trademark of Koch Industries, Inc. in the US and other countries.
SelRO® is a registered trademark of Membrane Products Kiryat Weizmann, Ltd. In the US.
Koch Membrane Systems, Inc. is a Koch Chemical Technology Group, LLC company.
© 2010 Koch Membrane Systems, Inc. All rights reserved worldwide. 11/10