



# Die Bedeutung des Membranpolymers bei der Ultrafiltration von Flusswasser

## Autoren:

Dr. Ulrich Meyer-Blumenroth, NADIR Filtration GmbH, Germany  
Mr. Bert Schneider, NADIR Filtration GmbH, Germany  
Mr. Tadaaki Miyano, DAICEN, Japan  
Dr. Shuji Nakatsuka, DAICEL, Japan

## Abstract:

Niedrigdruck Ultrafiltration gewinnt bei Aufbereitung von Trink- und Prozesswasser aus Oberflächenwasser mehr und mehr an Bedeutung. Um den wirtschaftlichen Vorteil solcher Anlagen voll auszuschöpfen, müssen alle am Prozess beteiligten Komponenten optimal aufeinander abgestimmt sein. Im Folgenden wird das MOLPURE® FW50 Hohlfasersystem vorgestellt, welches speziell für die Ultrafiltration von Oberflächenwasser entwickelt wurde.

## Einleitung:

Industriezweige mit hohem Wasserverbrauch decken seit jeher ihren Bedarf aus Oberflächenwasser. Chemische Betriebe, Stahlwerke, Papierfabriken und vor allem Kraftwerke sind deshalb immer an Flüssen oder Seen zu finden.

Besonders Flusswasser weist jahreszeitlich bedingt eine schwankende Fracht an Trübstoffen und Bakterien auf und muss für die Nutzung in Industriebetrieben aufbereitet werden.

Bei der konventionellen Aufbereitung von Oberflächenwasser kommt eine Kombination von chemischen und physikalischen Verfahrensschritten zum Einsatz. Mittels Sandfiltration, Flockung, Fällung und Sedimentation werden Trübstoffe aus Oberflächenwässern abgetrennt. Um eine komplette Entkeimung des Oberflächenwassers zu erreichen, sind zusätzliche Verfahrensschritte nötig (z.B. Ozonisierung).

Der Nachteil des konventionellen Aufbereitungsverfahrens besteht darin, dass jahreszeitlich bedingte Schwankungen der Flusswasserzusammensetzung und der Flusswassertemperatur auf die Qualität des erzeugten Reinwassers durchschlagen. Diese Schwankungen können nur zum Teil durch erhöhte Dosierung von chemischen Zusatzstoffen ausgeglichen werden. Relativ hohe Betriebskosten sind die Folge.



Die Industrie hat die Membrantechnik bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser als besonders rückstandsarme Technologie erkannt. Die Ultrafiltration funktioniert als rein physikalisches Trennverfahren und liefert unabhängig von der Rohwasserqualität ein trübungs- und vor allem keimfreies Permeat. Deshalb eignet sich die Ultrafiltration besonders gut als Vorbehandlungsstufe für die Herstellung von Kesselspeisewasser mittels Umkehrosmose.

Einige Anlagenbauer sehen den wirtschaftlichsten Weg, Flusswasser nach einer einfachen Vorfiltration ohne chemische Vorbehandlung direkt zu ultrafiltrieren. Dieses Verfahren lässt die Nachteile der konventionellen Technik komplett hinter sich und stellt eine neue Qualität bei der Aufbereitung von Flusswasser dar.

#### **Folgende Vorteile sprechen für die Ultrafiltration:**

- hohe Permeatqualität (klar, keimfrei and trübungsfrei), nahezu unabhängig von der Rohwasserqualität
- Verlängerung der Standzeit von nachgeschalteter Umkehrosmose oder Ionentauschern durch geringen Silt Density Index (SDI)
- single stepp process, einfaches Anlagendesign, einfach zu automatisieren
- durch modularen Aufbau können bei Erhöhung des Wasserbedarfs UF-Blöcke einfach nachgerüstet werden
- keine Aufsalzung des Wassers durch Fällungsmittel
- rückstandsarmes Verfahren, weil das Konzentrat in den Fluss zurückgeleitet werden kann
- Aussicht auf sinkende Betriebskosten durch weltweit sinkende Membranpreise

Um die Wirtschaftlichkeit von Membranverfahren sicherzustellen, muss der spezifische Permeatfluss über Jahre hinweg auf hohem Niveau gehalten werden, ohne dass die Reinigungszyklen immer weiter verkürzt werden müssen.

Membranpolymer, Hohlfaserstruktur, Modulkonstruktion und die Betriebsweise des Moduls müssen optimal aufeinander abgestimmt sein, um einen sicheren Betrieb der Filtrationsanlage zu gewährleisten. Das Hohlfasersystem MOLPURE® FW50 wurde speziell für die Ultrafiltration von Flusswasser optimiert.



### Das Membranpolymer

Oft wird bei Membranverfahren von „low fouling or hydrophilic membranes“ gesprochen. Doch was bedeutet dies eigentlich?

Je hydrophiler das Membranmaterial, umso leichter zieht das zu filtrierende Wasser auf die Oberfläche der Membran auf und durchfließt die Poren der Membran. Biofilme finden aufgrund ihrer geringen Oberflächenladung auf hydrophilen Oberflächen wesentlich geringere Haftung als auf hydrophoben Oberflächen.

Hydrophilie ist nicht durch einen einzigen Messwert ausdrückbar. Es gibt eine ganze Reihe von Messgrößen die Auskunft darüber geben, ob ein Membranmaterial im Oberflächenwasser langfristig stabile Permeatflüsse liefern kann. Der folgende Vergleich zeigt, welche Meßmethoden auf die Hydrophilie eines Membranpolymers schließen lassen.

Membranen	HFCTA	PAN	PES
Membranmaterial	High Flux CelluloseTriAcetat	Polyacrylnitril	Polyethersulfon
MWCO [kDa]	150	100	30
Rm [x 1011m <sup>-1</sup> ]	4	12	11
Kontaktwinkel [Grad]	50 – 55	52 – 58	65 – 70
Wasseraufnahme [g/g]	4.7 – 6.5	2.5 – 3.6	0.4 – 0.6
Adsorp. von BSA [mg/m <sup>2</sup> , pH 5]	0.5	1.3	3.5
Zeta Potential [mV, pH 7]	-30	-7.5	-4.2

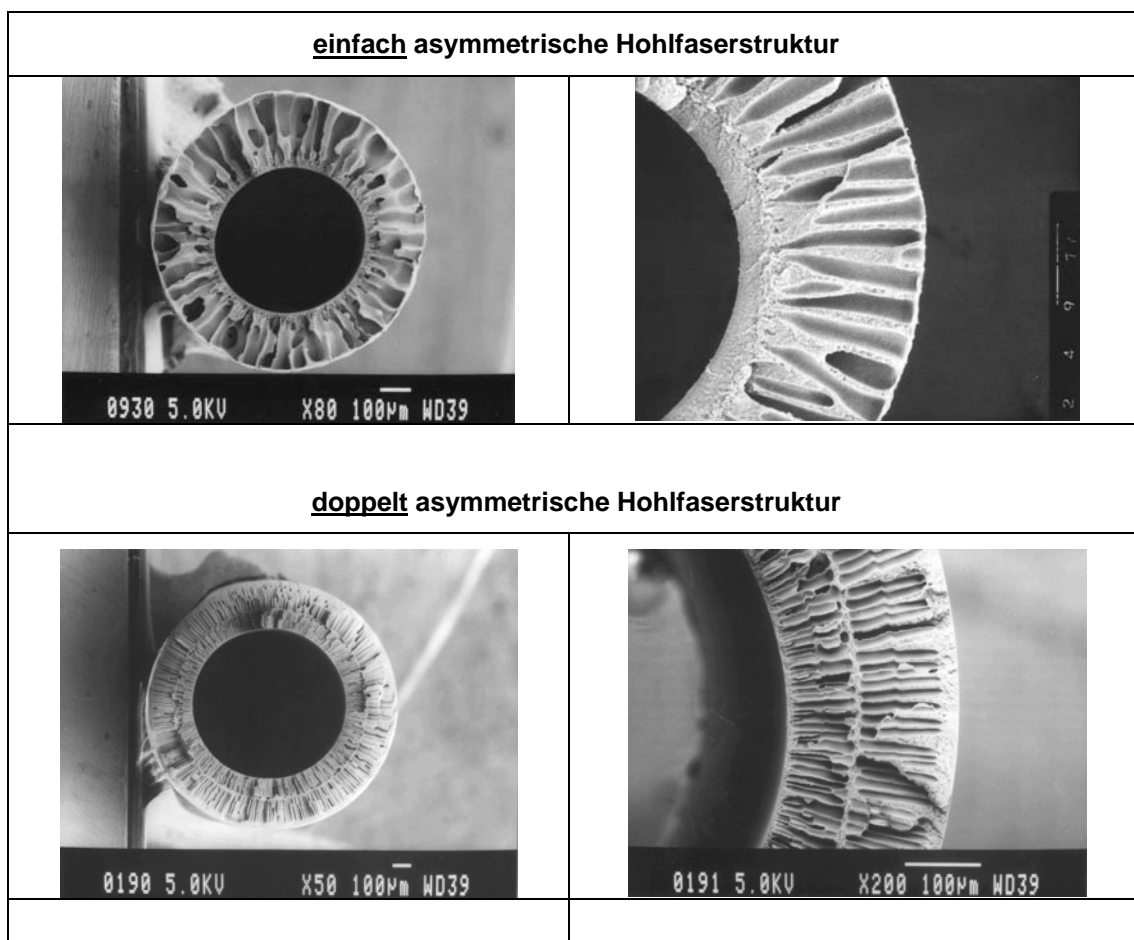
Es fällt auf, dass die Hohlfasern aus CelluloseTriAcetat (CTA) und Polyacrylnitril (PAN) mit einem Wassertropfen den kleinsten Kontaktwinkel bilden. Je kleiner der Kontaktwinkel ist, desto kleiner ist der Druck bei dem Wasser die Membranoberfläche benetzt und die Porenstruktur durchfließt.

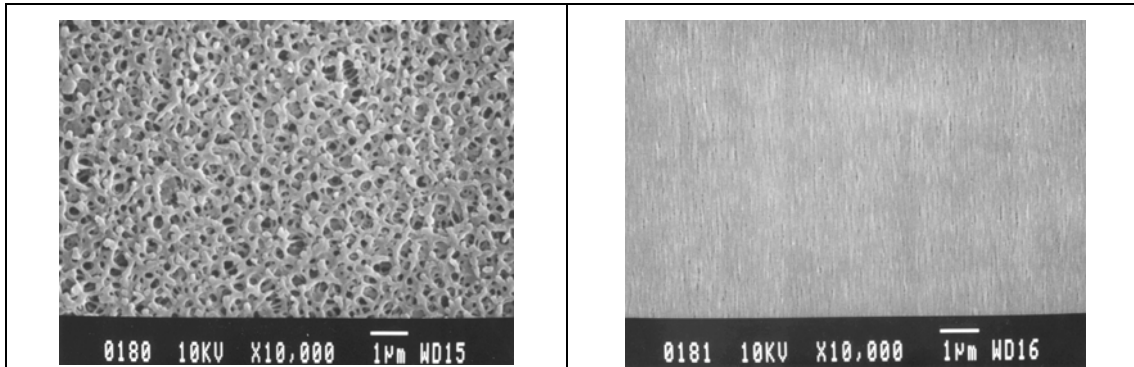
Bumin Serum Albumin (BSA) ist ein unpolares Molekül, dass von Membranmaterialien unterschiedlich stark adsorbiert wird. Mit dem BSA-Adsorptionstest wird simuliert, wie stark Bindungskräfte zwischen der Membranoberfläche und den von Bakterien abgesonderten Schleimen sein können. Hier zeigt die CTA-Membran den mit Abstand geringsten Wert. Das bedeutet, die Membran bietet Bakterien wenig Möglichkeit, sich an die Membranoberfläche anzuhafte.

Obwohl auch Polyacrylnitril und Polyethersulfon zur Verfügung stehen, wurde CTA wegen seiner hohen Hydrophilie als Membranpolymer für das MOLPURE<sup>®</sup> FW50 Hohlfasensystem ausgewählt.

### Die Hohlfaserstruktur

Bei der konventionellen Herstellung von Hohlfasern wird eine einfach asymmetrische Faserstruktur ausgeprägt. Die aktive Trennschicht befindet sich auf der Innenseite der Hohlfaser. Nach außen nimmt der Durchmesser der Poren immer weiter zu.





Der japanische Hohlfasernhersteller DAICEN produziert Hohlfasern mit einer doppelt asymmetrischen Struktur. Diese Eigenschaft verleiht der Membran eine besonders hohe mechanische Stabilität.

Da der Feed in den Hohlfasern strömt, wird auch hier die Trenncharakteristik von der aktiven Membranschicht auf der Innenseite der Hohlfaser bestimmt.

Die MOLPURE® FW50 Membrane hat eine hoch poröse Struktur mit einer sehr dichten kompakten Schicht auf der inneren Oberfläche der Hohlfaser. Der Molecular Weight Cut Off Trenngrenze dieser Oberfläche wird mit nominal 150 kDa angegeben. Das entspricht in etwa einem mittleren Porendurchmesser von 0,08 µm. Der Größenvergleich zeigt, dass die aktive Membranschicht eine Polymerwand für Wasserkeime (hier Giardia) darstellt.

Zurückgehaltene Keime können sich an der glatten und hydrophilen Membranoberfläche kaum ansiedeln und sind durch Rückspülung der Membran leicht entfernbar.

Im Gegensatz zu offeneren Mikrofiltrationsmembranen haben Keime bei der MOLPURE® FW50 Membran keine Chance in die Membranpore hineinzuwachsen und somit die Membran zu verblocken („Pore Clogging“).

## Modulkonstruktion

Um die hohe Leistungsfähigkeit der Hohlfasern umzusetzen, sollten alle Hohlfasern im Modul den gleichen Druckverhältnissen unterliegen.

Die Hohlfasern sind in 4 Bündeln zu jeweils ca. 5000 Holfasern eingeklebt. Zwischen den Hohlfaserbündeln sind 2 cm breite Spalte vorgesehen, um beim Rückspülen den Druckverlust in der gesamten Hohlfaserpackung gering zu halten.

Die Module werden vertikal eingebaut, damit die Hohlfasern gerade im Modul hängen. Beim horizontalen Einbau hängen die Hohlfasern durch und der Querschnitt der Hohlfaser wird unterschiedlich stark belastet.



## Betriebsweise des Moduls

### **Niedriger Transmembrandruck für dauerhaft stabilen Permeatfluss**

Obwohl die mechanische Stabilität der Hohlfasern einen maximalen Transmembrandruck von bis zu 2 bar zulässt, empfehlen der japanische Hohlfaserhersteller DAICEN und die deutsche NADIR Filtration einen Transmembrandruck von 0,6 bar nicht zu überschreiten.

Höhere Transmembrandrücke liefern nach unseren Erfahrungen nur kurzfristig höhere Permeatleistungen. Langfristig muss allerdings mit verstärktem Fouling und kurzen Reinigungszyklen gerechnet werden.





### **“Cross Slow” statt Dead end**

Gerade bei relativ schmutzigen Flüssen kann es zu Trübungswerten von mehr als 100 NTU im Feed kommen. Bei einer Permeatausbeute von ca. 90% steigt die Trübstofffracht im Konzentrat stark an. Durch eine leichte Überströmung des Moduls werden abgetrennte Partikel von der Membranoberfläche abgespült und aus dem Modul befördert. Diese Betriebsweise bezeichnen wir als „Cross Slow“.

Bei der Betriebsweise „Dead end“ sammeln sich alle abgetrennten Partikel im Modul und belegen die Membran. Dieser Belag kann auf der Membran kompaktieren und die Permeatleistung reduzieren.

### **Modularer Aufbau der Anlage**

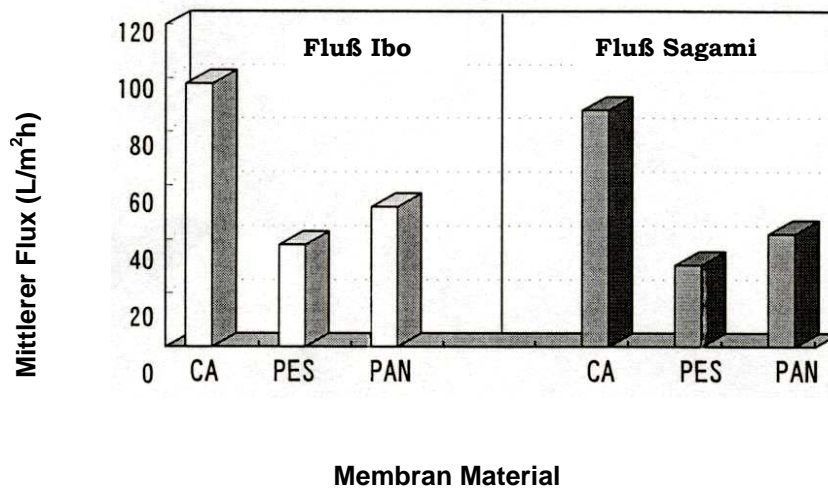
Üblicherweise werden pro Modulblock 8 MOLPURE® FW50 Module eingesetzt. Damit hat jeder Modulblock eine Permeatleistung von ca. 35 – 45 m<sup>3</sup>/h. Die Überströmpumpe, Rohrleitungen und Ventile haben standardmäßige Baugrößen und bleiben in einem preisgünstigen Rahmen.

Die Steuerung der Anlage, die Feedpumpe und die Rückspüleinrichtung kann zentral für alle Modulblöcke ausgelegt werden. Falls der Wasserbedarf steigt können relativ einfach ein oder mehrere Blöcke nachgerüstet werden.

### **Betriebsergebnisse bestätigen die hoch gesteckten Erwartungen**

In den japanischen Flüssen Ibo und Sagami wurden Tests durchgeführt, bei denen Hohlfasern aus CTA, PES und PAN parallel betrieben wurden. In beiden Flüssen schnitten die Membranmodule mit

CTA-Hohlfasermembranen am besten ab. Über 80 Tage wurde ein stabiler Fluss von 80-100 l/m<sup>2</sup>h erreicht, ohne dass der Transmembrandruck von 0,6 bar überschritten wurde.



Auch in Europa liegen Ergebnisse mit CTA-Hohlfasern im Oberflächenwasser (z.B. Flüsse: Rhein, Main, Weser, Aller) vor. Die Ergebnisse bestätigen die Laborversuche und die Erfahrungen aus Japan. Im Herbst diesen Jahres sind z.B. im deutschen Fluss Weser 12 Monate Pilotierung absolviert. Dann kann mit den ersten Veröffentlichungen seitens des Anlagenbauers bzw. des Anlagenbetreibers gerechnet werden.

### Mobile Anlagen zur Trinkwasseraufbereitung

Mobile Wasseraufbereitungsanlagen werden insbesondere von Hilfsorganisationen oder vom Militär in Krisenregionen zur Aufbereitung von Oberflächenwasser zu Trinkwasser eingesetzt. Im Gegensatz zu stationären Anlagen sind die Einsatzbedingungen vor Ort meist nicht absehbar und nicht immer steht qualifiziertes Bedienpersonal zur Verfügung.

Bei mobilen Trinkwasseraufbereitungssystemen muss mit häufigem Transport der Anlagen und damit verbundenen Stillstandszeiten gerechnet werden. Für diesen Anwendungsfall haben sich Kartuschensysteme mit Hohlfasern aus Polyethersulfon bewährt, die bis 95°C beständig sind und sehr gut desinfiziert werden können.