Schriftenreihe IWAR

267

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

IWAR

Le Quynh Thu Nguyen

Untersuchungen zur Wertstoffrückgewinnung aus Industrieabwässern mit Membranverfahren

Herausgeber:
Verein zur Förderung des Instituts IWAR der TU Darmstadt e. V.

Untersuchungen zur Wertstoffrückgewinnung aus Industrieabwässern mit Membranverfahren

Vom Fachbereich Bau- und Umweltingenieurwissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Le Quynh Thu Nguyen
aus Da Nang, Vietnam

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Markus Engelhart
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Martin Wagner

Darmstadt 2021
D 17

Le Quynh Thu Nguyen

Untersuchungen zur Wertstoffrückgewinnung aus Industrieabwässern mit Membranverfahren.

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2021

URN: nbn:de:tuda-tuprints-185244
URI: https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/18524

Hrsg.: Verein zur Förderung des Instituts IWAR der TU Darmstadt e. V.
Darmstadt: Eigenverlag, 2021
(Schriftenreihe IWAR 267)

ISSN 0721-5282
ISBN 978-3-940897-68-8

Referentin: Prof. Dr.-Ing. Markus Engelhart
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Martin Wagner

Tag der schriftlichen Einreichung: 07.09.2020
Tag der mündlichen Prüfung: 13.11.2020

Veröffentlichung unter CC BY-NC-ND 4.0 International
https://creativecommons.org/licenses/

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des Vereins zur Förderung des Instituts IWAR der Technischen Universität Darmstadt e. V., c/o Institut IWAR, Franziska-Braun-Str. 7, 64287 Darmstadt.

Herstellung: Lasertype GmbH
Holzhofallee 19
64295 Darmstadt

IWAR

Vertrieb: Institut
TU Darmstadt
Franziska-Braun-Straße 7
64287 Darmstadt
Telefon: 06151 / 16 20301
Telefax: 06151 / 16 20305

Kurzfassung

Mit einem langjährig stabilen Wirtschaftswachstum von über 6 % gehört Vietnam zu den dynamischen Schwellenländern Asiens. Mittlerweile entstanden über 200 Industriezonen in den größeren Wirtschaftszentren des Landes. Vor dem Hintergrund, die von den Industriezonen verursachten immensen Umweltbelastungen reduzieren zu müssen, wächst die Nachfrage nach bedarfsgerechten Abwasserinfrastrukturen und Managementkonzepten stetig. Hierfür eignen sich sowohl dezentrale wie auch zentrale Konzepte. Voraussetzung ist jedoch, dass diese an die lokalen Randbedingungen angepasst sind. Ein Beispiel ist die Vorbehandlung industrieller Abwasser-/Prozesswasserteilströme mit dem Ziel, die Produktion ressourcenschonend und umweltverträglich zu gestalten sowie die Reinigungsleistung von Zentralklärwerken sicherzustellen. Hierfür sind jedoch spezifische Aufbereitungstechnologien erforderlich. Häufig stellen sich dabei Membranverfahren als technische Lösung der Wahl in wässrigen Rückgewinnungs- und Recyclinganwendungen heraus. Deren Implementierung in die Wasser- und Abwasseraufbereitung zur Wertstoffrückgewinnung und Wasserwiederverwendung wurde daher in den letzten Jahren vermehrt untersucht und umgesetzt.

Die vorliegende Arbeit erfasst das stoffliche Rückgewinnungspotential aus industriellen Prozesswässern der Herstellung von Chitin und Konsumgüterprodukten mittels Filtrationsverfahren in einem vietnamesischen Industriepark. Die Schwerpunkte lagen in der Leistungsbeurteilung der Verfahren unter den örtlichen Randbedingungen sowie in der Gesamtbewertung des ressourceneffizienten Konzeptes in den lokalen Betrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Fallstudien durchgeführt: Fallstudie 1 untersuchte die Rückgewinnung von Proteinen eines Teilstroms der Chitin-Produktion. Fallstudie 2 bearbeitete die Rückgewinnung von Tensiden und Rohprodukten aus der Herstellung von Textil- und Körperpflegemitteln. Innerbetriebliche Bestandsaufnahmen und begleitende Messkampagnen an den betrachteten Teilströmen waren wichtige Voraussetzungen für die Einschätzung des Rückgewinnungspotentials.

Ziel von den zunächst durchgeführten Laboruntersuchungen war, die effizienteste Membran zur Abtrennung von Proteinen und Tensiden charakterisiert. Die Proteinkonzentrationen werden über den Parameter Gesamtstickstoff erfasst, Textil- und Körperpflegemittel über die Parameter CSB und Tenside ermittelt. Im Rahmen des Membranscreenings wurden unterschiedliche Membrantypen mit Porengrößen bzw. Trenngrenzen im Bereich von 0,2 µm bis 200 Dalton mit Modellösungen und realen Teilströmen untersucht.

Die Laborversuche zeigten, dass Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen (MF-/UF-Membranen) weniger als 60 %, Nanofiltrationsmembranen (NF-Membranen) dagegen mehr als 74 % des Gesamtstickstoffs in alkalischen Prozessströmen der Chitinprodktion abtrennen können. In synthetischen Spülwässern der Konsumgüterproduktion, hergestellt aus Weichspülern bzw. Shampoos, wurde ein fast 100 prozentiger CSB-Rückhalt mit NF-Membranen und ein knapp 90 prozentiger Rückhalt mit MF-/UF-Membranen nachgewiesen. Die Adsorption kationischer Tenside ist aufgrund der negativen Ladung der Membranoberfläche viel stärker ausgeprägt als die der anionischen Tenside.

Zur Verifizierung der Laborergebnisse wurden mit dem Partner EnviroChemie GmbH zwei Containeranlagen konstruiert und unter lokalen Produktionsbedingungen der vietnamesischen Produktionsstätten betrieben. Dabei standen die Auswirkungen der Betriebsbedingungen, die Effekte der Aufkonzentrierung bei der Filtration auf die Fluss- und Trennleistung des Filtrationsverfahrens sowie die Betriebsstabilität im Fokus der Untersuchungen.

In Fallstudie 1 (Chitinherstellung) kamen aufgrund der hohen Arbeitstemperatur (70 °C) drei unterschiedliche keramische Membranen zum Einsatz (MF-Membran MF0,1, Porenweite 0,1 µm; NF-Membran NF450, Trenngrenze 450 Dalton; NF-Membran NF<300, Trenngrenze < 300 Dalton). Die Eignung von keramischen NF-Membranen zur Trennung von Proteinen im Pilotmaßstab wurde mit dieser Arbeit erstmalig nachgewiesen. In Fallstudie 2 (Konsumgüterherstellung) wurde mit zwei NF-Membranen aus Keramik (NF<300) und Polyamid (AFC80, NaCl-Rückhalt 80 %) gearbeitet.

In Fallstudie 1 erreichte die NF-Membran NF<300 das höchste Stickstoffrückhaltevermögen von 54 %, was einer erreichten Rohproteinkonzentration von 17 % im Retentat entspricht. Damit kann dieses Rückgewinnungsprodukt kommerziell verwertet werden. Aufgrund seiner Zusammensetzung essentieller Aminosäuren eignet sich der gewonnene Konzentratstrom beispielsweise als Proteinquelle für die Tierfutterproduktion. Ein weiterer Teilstrom der Membranfiltration, die gereinigte 1%ige Natronlauge, die 80 % des Zulaufvolumenstroms ausmacht, kann in den Aufschlussprozess der Chitin-Herstellung zurückgeführt werden. Die durch die Membrantechnik bedingten höheren Aufbereitungskosten können somit durch den Verkauf des Rohproteinkonzentrats und die Einsparung von Natronlauge bei der Produktion in jedem Fall gedeckt werden.

In Fallstudie 2 konnte mit den beiden NF-Membranen ein vollständiger Rückhalt der kationischen und anionischen Tenside nachgewiesen werden. Im Hinblick auf die Selektivität eignete sich die keramische Membran NF<300 für den Rückhalt von kationischen Tensiden aus den Spülwässern der Weichspüler-Produktion am besten. Dabei konnte eine CSB-Reduktion von 85 % erreicht werden. Die Polymermembran AFC80 war für die Trennung von anionischen Tensiden im Teilstrom aus der Herstellung von Haarpflegemitteln besser geeignet. Der Ablauf der Filtrationsstufe mit AFC80 erfüllt problemlos die Mindestanforderung (CSB < 400 mg/L) zur Einleitung in das Zentralklärwerk der Industriezone. Die prozessintegrierte Teilstrombehandlung ist nicht nur in der Lage, die CSB-Fracht erheblich zu reduzieren, sondern führt auch zur Einsparung von Betriebskosten in der zentralen Kläranlage.

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Herangehensweise zur Wertstoffrückgewinnung im Kontext der dezentralen Industrieabwasserbehandlung ist für ähnliche Produktionsprozesse übertragbar. Mit Blick auf die steigenden Rohstoff- und Energiepreise sowie die zunehmenden Kosten für die Wasserversorgung und Abwasserbehandlung werden solche produktionsintegrierte Maßnahmen zur Rückgewinnung von Wertstoffen und deren Vermarktung in Zukunft noch attraktiver werden.

Abstract

With a stable long-term economic growth of over 6%, Vietnam becomes one of the most dynamic emerging countries in Asia. By now, there are over 200 industrial zones in the key economic regions across the country. Since Vietnam has to reduce the immense environmental problems caused by the industrial zones, the demand for appropriate infrastructures and robust management schemes is growing steadily. Both decentralized and central solutions are required, which are adapted to the local boundary conditions. One example is the pretreatment of industrial wastewater/process streams from production plants to make the production operations more efficient and environmentally compatible as well as to ensure the treatment efficiency of centralized wastewater treatment plants. Membrane technology has been extensively investigated as a process-integrated unit for aqueous separation and recovery. In recent years these systems were increasingly implemented in water and wastewater treatment related to water reuse and resource recovery.

This thesis presents the potential recovery of valuable materials from industrial processing streams of the chitin and consumer goods production using membrane filtration in a Vietnamese industrial park. This work focuses on filtration performances under consideration of local conditions as well as on the entire resource-efficient solution developed for the local companies. In this thesis, two case studies were carried out: the recovery of proteins from the discharged alkaline processing stream of an industrial chitin manufacturing unit (case study 1) and the recovery of surfactants and raw products from the manufacture of textile and personal care products (case study 2). Individual inventories and measurement campaigns of investigated partial streams play an important part to assess the recovery potential.

The aim of the laboratory tests was to determine the most efficient membrane for the separation of proteins and surfactants. To assess the protein concentrations, the values of total bound nitrogen were chosen, textile and personal care products are determined using the parameters COD and surfactants. In screening tests, the pore sizes and molecular weight cut-offs of the applied membranes ranged from 0.2 µm to 200 Dalton. Both synthetic solutions and original process streams were applied.

Experiments in the lab-scale showed that micro and ultrafiltration membranes (MF / UF membranes) could separate less than 60 %, while nanofiltration membranes (NF membranes) could obtain more than 74 % of the total bound nitrogen in alkaline process streams. Almost 100 % COD retention with NF membranes and nearly 90 % with MF / UF membranes were achieved in synthetic rinsing water, made from fabric softener or shampoos. Due to the negative charge on the membrane surface, the adsorption of the cationic surfactants is much stronger than that of the anionic surfactants.

To verify the laboratory results, trials were carried out in a pilot plant, constructed by EnviroChemie GmbH, under local conditions at the Vietnamese production facilities.

The focuses of this investigation lay on effects of operating conditions, concentrating on filtration performance, the recovery efficiency of the process as well as the process stability.

In case study 1, three tubular ceramic membranes (MF membrane MF0.1, pore size 0.1 µm; NF membrane NF450, 450 Dalton; NF membrane NF <300, <300 Dalton) were used at a temperature of 70 °C. Experiments with ceramic NF membranes have been demonstrated for the first time in these new applications. In case study 2, two NF membranes made of ceramic (NF <300) and polyamide (AFC80, NaCl retention 80%) were used.

In case study 1, the NF membrane NF<300 achieved the highest nitrogen retention of 54 %, which corresponds to a crude protein concentration of 17 % in the retentate. This recovery product can be used commercially. Due to its composition of essential amino acids, the obtained concentrate stream is suitable, for example, as a protein source for animal feed production. Another partial flow of membrane filtration (permeate), the purified 1 % sodium hydroxide solution, which makes up to 80% of the feed volume in the filtration, can be reused in the chitin production line. The sale of the crude protein concentrate and the saving of sodium hydroxide solution in the production can cover the treatment costs by membrane technology.

In case study 2, cationic and anionic surfactants can be completely retained by the two applied NF membranes. In terms of selectivity, the ceramic membrane NF<300 was best suited for the retention of cationic surfactants from the fabric softener process stream. A COD reduction of 85% could be achieved. For hair care stream, the polymer membrane AFC80 was more appropriate because of the high retention of anionic surfactants. The outlet after filtering hair care stream using AFC80 easily meets the requirement (COD < 400 mg/L) for direct discharge into the centralized wastewater treatment plant of the industrial park. The process-integrated partial flow treatment is not only able to reduce the COD load significantly, but also to save operating costs in the wastewater treatment plant.

This approach on the recovery of valuable materials in the context of the decentralized industrial wastewater treatment can be transferred to similar production processes. Considering the rising raw material and energy prices as well as the increasing costs for water supply and wastewater treatment, such production-integrated solutions for the recovery of valuable materials and their marketing will become even more attractive in the future.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung *I*

Abstract *III*

Inhaltsverzeichnis *I*

Abkürzungsverzeichnis *IV*

Abbildungsverzeichnis *VII*

Tabellenverzeichnis *X*

1 Einleitung *1*

2 Stand von Wissenschaft und Technik *3*

2.1 Literaturübersicht **3**

2.1.1 Abwasser als Träger von Ressourcen 3

2.1.2 Schließung des Material- und Wasserkreislaufs in der Industrie 6

2.1.3 Potentiale zur Wertstoffrückgewinnung bei der Chitin-Produktion 14

2.1.4 Potentiale zur Wertstoffrückgewinnung bei der Haar- und Textilpflegemittelproduktion 19

2.2 Grundlagen der Membranverfahren **26**

2.2.1 Allgemeines 26

2.2.2 Stofftransport in Membranen 30

2.2.3 Einflussgrößen auf die Leistung der Membran 36

2.3 Leistungsfähigkeit der Membranverfahren **44**

2.3.1 Anwendung in der Wasser- und Abwasseraufbereitung 45

2.3.2 Integration in Produktionsprozesse, in die Teilstrombehandlung und Wertstoffrückgewinnung 46

3 Material und Methoden *50*

3.1 Berechnungsgrundlagen **50**

3.1.1 Transmembrane Druckdifferenz 50

3.1.2 Flux und Permeabilität 50

3.1.3 Volumetrische Ausbeute 51

3.1.4 Anlagen- und Membranrückhalt 51

3.1.5 Theoretische Konzentration im Konzentrat 52

3.2 Analyse **52**

3.2.1 Standardanalytik 52

3.2.2 Sonderanalytik 54

3.2.2.1 Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs 54

3.2.2.2 Bestimmung der Proteinkonzentration 54

3.2.2.3 Futtermittelanalyse nach Weender 55

3.3 Membrantestanlage 59
3.3.1 Testanlage im Labormaßstab 59
3.3.2 Versuchsanlage im Pilotmaßstab 60

3.4 Verwendete Membranen 64

3.5 Filtrationsuntersuchungen im Labormaßstab 67
3.5.1 Versuchsprogramm 67
3.5.2 Verwendete Versuchslösungen 67
3.5.3 Ablauf und Durchführung 67

3.6 Filtrationsuntersuchungen im Pilotmaßstab 68
3.6.1 Versuchsprogramm 68
3.6.2 Probenahme- und Analyseprogramm 69
3.6.3 Zulauf der Versuchsanlage 69
3.6.4 Ablauf von Filtrationsversuchen 70
3.6.5 Filtration zur Membrancharakterisierung 71
3.6.6 Studien zum Einfluss der Betriebsparameter 71
3.6.7 Studien zum Einfluss der Aufkonzentrierung und zum Dauerbetrieb 72

3.7 Untersuchungen zur Wiederverwertbarkeit von Trennprodukten als Düngemittel 74

4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse 76

4.1 Ergebnisse zur innerbetrieblichen Bestandsaufnahme 76
4.1.1 Fallstudie 1 – Chitin-Produktion 76
4.1.2 Fallstudie 2 – Haar- und Textilpflegemittelproduktion 85

4.2 Teilstromspezifische Charakterisierung 91
4.2.1 Alkalischer Aufschlussstrom der Chitin-Produktion 91
4.2.2 Spülwässer der Haar- und Textilpflegemittelproduktion 94

4.3 Untersuchungsergebnisse im Labormaßstab 97
4.3.1 Ergebnisse aus den Laborversuchen der Fallstudie 1 97
4.3.2 Ergebnisse aus den Laborversuchen der Fallstudie 2 102

4.4 Untersuchungsergebnisse im Pilotmaßstab 110
4.4.1 Membrancharakterisierung 110
4.4.2 Einfluss der Betriebsparameter 116
4.4.3 Einfluss der Aufkonzentrierung 125
4.4.4 Prozessstabilität im Dauerbetrieb 130

4.5 Charakterisierung von Rückgewinnungsprodukten zur Wiederverwendung 141
4.5.1 Trennprodukt zur Tierfutterergänzung 141
4.5.2 Trennprodukt als organischen Dünger 151

5 Ganzheitliche Betrachtung *159*

5.1 Bilanzierung **159**

5.1.1 Fallstudie 1 – Chitinproduktion 160

5.1.2 Fallstudie 2 – Haar- und Textilpflegeproduktion 162

5.2 Beispielhafte Kostenschätzung einer Filtrationsanlage **166**

5.3 Gegenüberstellung **171**

6 Zusammenfassung *174*

7 Literaturverzeichnis *177*

8 Anhang *192*

8.1 Ergänzung zu Kapitel 3.2.1 **192**

8.2 Ergänzung zu Kapitel 3.2.2.2 **192**

8.3 Ergänzung zu Kapitel 3.2.2.3 **193**

8.4 Ergänzung zu Kapitel 3.5.2 **193**

8.5 Ergänzung zu Kapitel 3.5.3 **194**

8.6 Ergänzung zu Kapitel 3.6.2 **195**

8.7 Ergänzung zu Kapitel 3.6.3 **196**

8.8 Ergänzung zu Kapitel 3.6.4 **197**

8.9 Ergänzung zu Kapitel 3.6.5 **197**

8.10 Ergänzung zu Kapitel 3.6.6 **198**

8.11 Ergänzung zu Kapitel 3.6.7 **199**

8.12 Ergänzung zu Kapitel 3.7 **199**

8.13 Ergänzung zu Kapitel 4.1.1 **201**

8.14 Ergänzung zu Kapitel 4.2.1 **205**

8.15 Ergänzung zu Kapitel 4.3.1 **205**

8.16 Ergänzung zu Kapitel 4.4.3 **209**

8.17 Ergänzung zu Kapitel 4.4.4 **209**

8.18 Ergänzung zu Kapitel 4.5.2 **213**

8.19 Ergänzung zu Kapitel 5.1.1 **214**

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
A_q	Membranfläche
A. Tenside	Anionische Tenside
ADF	Lignozellulose, in sauren Detergenzien unlösliche Fasern (engl.: acid detergent fiber)
AFS (0,45)	Abfiltrierbare Stoffe mit Membranfilter
AFS (GF)	Abfiltrierbare Stoffe mit Glasfaserfilter
As	Arsen
BSB_5	Biologischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen
$C_{i,F}$	Konzentration des Stoffes i im Feed
$C_{i,FB}$	Konzentration des Stoffes i im Zulauf der Versuchsanlage
$C_{i,FM}$	Konzentration des Stoffes i im internen Kreislauf
$C_{i,K}$	Konzentration des Stoffes i im Konzentrat
$C_{i,P}$	Konzentration des Stoffes i im Permeat
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
CP	Rohprotein (engl.: crude protein)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSB_f	Chemischer Sauerstoffbedarf in filtrierter Probe
CSB_h	Chemischer Sauerstoffbedarf in homogenisierter Probe
d	Tag
Da	Dalton
FE	Textilpflegeprodukte (engl.: fabric enhancer)
GF	Glasfaserfilter
GM	Mischstrom von Spülwässern aus der Weichspüler- und Shampoo-Produktion
GV	Glühverlust
h	Stunde
HC	Haarpflegeprodukte (engl.: hair care)
HCl	Salzsäure
Hg	Quecksilber
IZ	Industriezone
J_v	Flux

K. Tenside	Kationische Tenside
KA	Kläranlage
KF	kritischer Flux
L	Liter
LF	Leitfähigkeit
M	Modelllösung
MF	Mikrofiltration
$MgSO_4$	Magnesiumsulfat
MW	Mittelwert
MWCO	Moleculare Weight Cut-Off
N	Stickstoff
N_{org}	organischer Stickstoff
NaCl	Natrium Chlorid
NaOH	Natriumhydroxid, Natronlauge
Na_2SO_4	Natriumsulfat
NDF	Zellwände, in neutralen Detergenzien unlösliche Fasern (engl.: neutral detergent fiber)
NF	Nanofiltration
NH_4 -N	Ammonium-Stickstoff
NO_2-N	Nitritstickstoff
NO_3-N	Nitratstickstoff
P	Phosphor
p_F	Eingangsdruck im Feed
p_K	Ausgangsdruck im Konzentrat
p_P	Permeatdruck
P_v	Permeabilität
Pb	Blei
PO_4 –P	Phosphate
PW	Prozesswasser NaOH-Aufschlusswasser
Q_A	Volumenstrom des alkalischen Aufschlussstroms
Q_d	Taglicher Zulaufvolumenstrom
Q_D	Volumenstrom des Kondensats
Q_F	Volumenstrom des Feeds, Zulaufvolumenstrom
Q_P	Volumenstrom des Permeats, Permeatfluss
Q_S	Wasservolumenstrom aus Garnelenschalen

Q_W	Frischwasservolumenstrom
QCVN	National Technical Regulation in Vietnam
R	Rückhalt
R_A	Anlagenrückhalt
R_M	Membranrückhalt
RS	Rückspülung
s	Sekunde
SDS	sodium dodecyl sulfate
T	Temperatur
T_M	Mischungstemperatur
t/d	Tonne pro Tag
TCVN	National Environmental Standards in Vietnam
TKN	Kjehdahl-Stickstoff
TMP	Transmembrandruck
TN_b	Gesamtstickstoff
TP	Gesamtphosphor
TR	Trockenrückstand
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose
v	Überströmungsgeschwindigkeit
V	Volumen
V_F	Feedvolumen
V_P	Permeatvolumen
VE Wasser	Vollentsalztes Wasser
VND	Vietnam Dong
Φ	Ausbeute

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Elemente von natürlichen Ressourcen nach BMU (2015) 3
Abbildung 2: Wachstum der globalen Rohstoffentnahme (UBA, 2015) 4
Abbildung 3: Ein- und Ausgangsströme einer Produktionsanlage (DWA, 2009) 5
Abbildung 4: Globaler Wasserbedarf in 2000 und 2050 (OECD, 2012) 6
Abbildung 5: Entwicklung des Wasserverbrauchs nach Zwecken und Regionen im Zeitraum von 1995 bis 2025 (HWWI, 2005) 7
Abbildung 6: Wassereinsatz der deutschen Industrie nach Nutzungszweck im Jahr 2010 und 2013 (DESTATIS, 2013b und 2016b) 8
Abbildung 7: Entwicklung des Frischwassereinsatzes im verarbeitenden Gewerbe 2010 (DESTATIS, 2012) 8
Abbildung 8: Wirtschaftsleistung in Vietnam nach Sektoren im Zeitraum von 2010 bis 2016 (GSO, 2018) 9
Abbildung 9: Prozentualer Anteil von Fischen und Meeresfrüchten am Export im Jahr 2015 (VASEP, 2016a) 15
Abbildung 10: Verhältnis der Garnelenspezies beim Export (VASEP, 2016b) 16
Abbildung 11: Fließschema zur Aufbereitung von Chitin nach nasschemischem Verfahren nach Vázquez et al. (2013) 17
Abbildung 12: Umsatzentwicklung und Marktprognose für Haarpflege und Textilpflege in Deutschland und Vietnam, in Millionen Euro (Statista, 2018a und 2018b) 20
Abbildung 13: Zusammensetzung von Weichspülmitteln (Wagner, 2010) 22
Abbildung 14: Zusammensetzung von Shampoos (Riedel, 2004) 22
Abbildung 15: Trennprinzip von Membranverfahren nach Melin und Rautenbach (2007) 26
Abbildung 16: Asymmetrischer Aufbau einer Polymermembran nach Berg (2002) (links) und einer keramischen NF-Membran nach Weber (2001) (rechts) 28
Abbildung 17: Schematische Darstellung der Dead-End-Filtration (links), der statischen (Mitte) und dynamischen Cross-Flow-Filtration (rechts) nach Melin und Rautenbach (2007) 30
Abbildung 18: Diffusion und Konvektion in einer idealisierten Porenmembran und Lösungs-Diffusions-Membran (Melin und Rautenbach, 2007) 33
Abbildung 19: Konzentrationsprofil unter stationären Bedingungen (Gallenkemper, 2005 und Salehi, 2008) 36
Abbildung 20: Reduzierung der Auswirkungen der Konzentrationspolarisation (Cheryan (1990) nach Bruin et al. (1980)) 37
Abbildung 21: Starke und schwache Form des kritischen Flux nach Field et al. (1995) (links), Methode zur Bestimmung des kritischen Flux nach Li et al. (2013) (rechts) 40
Abbildung 22: Einfluss der Proteinkonzentration auf den Flux von Magermilch (links) und von Käsemolke (rechts) unter stationärer Betriebseinstellung (T=35°C, v=2,5 m/s, TMP=3,3 bar) (Kessler, 2002) 41
Abbildung 23: Flux der Membran Osmonics Desal-5 DK (40°C, pH 4,9) in Abhängigkeit vom Transmembrandruck und Überströmung (Mänttäri und Nyström, 2000) 44
Abbildung 24: Fraktionierung spezifischer Milchkomponenten mit Membranprozessen adaptiert nach Brans et al. (2004) 46
Abbildung 25: Kenngrößen von Futtermitteln nach Weender 56
Abbildung 26: Kerngrößen nach Weender und anderen Systemen (Kirchgeßner et al., 2008) 57
Abbildung 27: Schematische Darstellung einer Rührzelle 59
Abbildung 28: Pilotanlage am Standort, Vorbehandlungsstufe und Filtrationsstufe, Membranmodule mit keramischen Membranen und mit Polymermembranen (von oben nach unten, links nach rechts) 61
Abbildung 29: Fließschema der Filtrationsstufen und die Probeentnahmestellen 63
Abbildung 30: Blick auf das keramische Membranelement und das Membranmodul 64
Abbildung 31: Versuchsanordnung am Beispiel der 2. Versuchsreihe 74
Abbildung 32: Chemischer Prozess zur Chitin-Produktion unter lokalen Bedingungen 77
Abbildung 33: Aufgeschlossene Schalen nach Deproteinierung, Entwässerungsaggregat, Chitin bei der Lufttrocknung, Trocknungshalle und Endprodukt Chitinballen (v.l.n.r.) 78

Abbildung 34: Prozentuale Anteile von Volumenstrom und Fracht einzelner Teilströme aus der Chitin-Produktion am gesamten Abwasseraufkommen bzw. an der Gesamtschmutzfracht 79
Abbildung 35: Stickstoffbilanz der Chitin-Produktion 81
Abbildung 36: Flussbilanz des alkalischen Aufschlussprozesses 82
Abbildung 37: Fließschema der Kläranlage des lokalen Chitin-Herstellers 83
Abbildung 38: Konzept zur Rückgewinnung von Protein und Lauge 85
Abbildung 39: Fließschema zur Herstellung gelförmiger Waschmittel (Wagner, 2010) 86
Abbildung 40: Fließschema der Kläranlage des Konsumgüterherstellers 88
Abbildung 41: Konzept zur Rückgewinnung von Produkten aus den Spülwässern 90
Abbildung 42: Eigenschaften des alkalischen Aufschlussstroms über die gesamte Untersuchungszeit 93
Abbildung 43: Screening-Ergebnisse einstufiger Filtration mit unterschiedlichen Membranen 97
Abbildung 44: TN_b-Rückhalt einstufiger Filtration mit unterschiedlichen Membranen 98
Abbildung 45: TN_b-Rückhalt zweistufiger Filtration mit den Modelllösungen 99
Abbildung 46: Flussverlauf und Konzentrationserhöhung bei einer Aufkonzentrierung 101
Abbildung 47: Screening-Ergebnisse mit der Modelllösung HC1 102
Abbildung 48: Screening-Ergebnisse mit der Modelllösung FE1 103
Abbildung 49: Rückhaltevermögen von CSB und Tensiden 104
Abbildung 50: Trennergebnisse der Membrane MPS34 und NF270 mit verschiedenen Modelllösungen 106
Abbildung 51: Filtration zur Aufkonzentrierung mit der Modelllösung HC1 108
Abbildung 52: Filtration zur Aufkonzentrierung mit der Modelllösung FE1 108
Abbildung 53: Wasserpermeabilität der verwendeten Membranen 111
Abbildung 54: Salzrückhalt der NF450 (oben und unten, links) und NF<300 (oben und unten, rechts) in Abhängigkeit vom Transmembrandruck 113
Abbildung 55: Einfluss von Betriebseinstellungen auf den Permeatflux 117
Abbildung 56: Unstabiles Flussverhalten bei hohem Transmembrandruck am Beispiel NF<300 118
Abbildung 57: Membranrückhalt von TN_b in Abhängigkeit von TMP, v und Membranen 119
Abbildung 58: Parameterstudie mit der Membran NF<300 bei T=70°C 121
Abbildung 59: Trennleistung der Membran NF<300 122
Abbildung 60: Parameterstudie mit der Membran AFC80 bei T=60°C 123
Abbildung 61: Trennleistung der Membran AFC80 124
Abbildung 62: Auswirkungen der Aufkonzentrierung auf die Permeabilität 125
Abbildung 63: Auswirkungen der Aufkonzentrierung auf die Massenkonzentration der Proteine im Konzentrat bei einstufiger und zweistufiger Filtration 127
Abbildung 64: Verhältnis CP/TR im homogenisierten Konzentrat 128
Abbildung 65: Trennleistung der NF450 in einstufiger und zweistufiger Filtration bei Φ=80 % 129
Abbildung 66: Verhältnis CSB/TN_b im homogenisierten Konzentrat und Permeat 130
Abbildung 67: Einstufige Filtration im Dauerbetrieb 131
Abbildung 68: Fluss- und Konzentrationsverlauf des zweiten Dauerbetriebes mit MF0.1 132
Abbildung 69: Verhältnis CSB/TN_b im homogenisierten Konzentrat und Permeat bei der Aufkonzentrierung und im Dauerbetrieb 133
Abbildung 70: Die TR-CP-P_v-Abhängigkeit der einstufigen Filtration bei Aufkonzentrierung und im Dauerbetrieb 134
Abbildung 71: Flussverlauf der NF<300 (v=2 m/s, TMP=9 bar, 60°C) mit FE Prozessstrom 136
Abbildung 72: Analysendaten und deren Zusammenhang bei der NF<300 137
Abbildung 73: Flussverlauf der AFC80 (v=2 m/s, TMP=15 bar, 60°C) mit HC Prozessstrom 138
Abbildung 74: Flussverlauf der AFC80 (v=3 m/s, TMP=10 bar, 60°C) mit HC Prozessstrom 139
Abbildung 75: Analysendaten und deren Zusammenhang bei der AFC80 140
Abbildung 76: Mischfutterproduktion nach Ländern weltweit (links) und der globale Futtermittelmarkt nach Arten (rechts) nach IFIF (2015) 141

Abbildung 77: Relative Zusammensetzung des Futters für Hühner in Gewichtprozent (nach Steinfeld et al., in FAO 2006) 144
Abbildung 78: Wachstumsphase (links) und geernte Gemüsepflanzen (rechts) 156
Abbildung 79: Trennleistung der untersuchten Membranen, Mittelwerte aus den verschiedenen Testläufen 160
Abbildung 80: Stoffflussbilanz mit NF<300 bei der Filtration des alkalischen Aufschlussstroms 161
Abbildung 81: Einsparungs- und Wiederverwendungspotential durch die Aufbereitung des alkalischen Prozessstroms 162
Abbildung 82: Trennleistung der untersuchten Membranen bei diversen Betriebsbedingungen 163
Abbildung 83: Stoffflussbilanz mit NF<300 bei der Filtration des Spülwassers aus der Weichspüler-Produktion 164
Abbildung 84: Stoffflussbilanz mit AFC80 bei der Filtration des Prozessstroms aus der Shampoo-Produktion 164
Abbildung 85: Rückführungsmöglichkeit separierter Konzentrat-Teilströme 165
Abbildung 86: Spezifischer Membranpreis in Abhängigkeit von Flächen und Geometrien (Inopor, 2016) 167
Abbildung 87: Kostenschätzung für eine Filtrationsanlage mit NF<300 169
Abbildung 88: Prozentualer Kostenanteil einer Filtrationsanlage mit NF<300, Geometrie B 169
Abbildung 89: TKN/TN_b-Abweichung in unterschiedlicher Messungen 192
Abbildung 90: Vorlagebehälter an der Produktion (links) und Stapeltank an der Versuchsanlage (rechts) 196
Abbildung 91: Rohrleitung des Spülwassers aus dem Sammelschacht zum IBC Containersystem an der Versuchsanlage 196
Abbildung 92: Saatkörner und Keimlinge von Wasserspinat (oben) und Senfgemüse 1 (unten) nach der ersten und zweiten Woche (links nach rechts) 201
Abbildung 93: Probenvorbereitung für den chemischen Aufschluss zur Schwermetallanalyse 201
Abbildung 94: Fallstudie 1 - Screening-Ergebnisse einstufiger Filtration mit unterschiedlichen Membranen, CSB-Rückhalt in Abhängigkeit vom TN_b-Rückhalt 206
Abbildung 95: Verhältnis TN_b/TR im homogenisierten Konzentrat 209
Abbildung 96: Ergebnisse mikrobiologischer Analyse 213

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Regionale Verteilung wichtiger Industriebranchen in Vietnam (GTAI, 2018) 10
Tabelle 2: Beispiele für vorliegende Wertstoffe in Teilströmen nach Industriebranchen 12
Tabelle 3: Bestandteile von Garnelen und Eigenschaften der Nebenprodukte 15
Tabelle 4: Lebensmittelanalyse der Trockenmasse des Nebenproduktes nach Trung et al. (2009) 16
Tabelle 5: Weltweiter Markt in Bereichen der Schönheits- und Haushaltspflegeprodukte (Marktvolumen in Milliarden Euro) (IKW, 2015 und IKW, 2018) 19
Tabelle 6: Inhaltsstoffe in Weichspülmitteln und deren Funktionen (Wagner, 2010) 21
Tabelle 7: Kriterien zur möglichen Zuordnung der druckgetriebenen Membranverfahren (Melin und Rautenbach, 2007) 27
Tabelle 8: Vor- und Nachteile von polymeren und keramischen Werkstoffen (Brinkmeyer, 2008) 28
Tabelle 9: Übersicht möglicher membran- und substanzspezifischer Eigenschaften (Salehi, 2008) 38
Tabelle 10: Parameter und Messmethode 53
Tabelle 11: Kenndaten der Rührzelle Berghof 59
Tabelle 12: Kenndaten der Filtrationsstufen der Versuchsanlage 62
Tabelle 13: Verwendete Polymermembranen in der Rührzelle nach Herstellerangaben und Literatur 65
Tabelle 14: Verwendete Membranen in der Versuchsanlage 66
Tabelle 15: Versuchsprogramm im Pilotmaßstab 68
Tabelle 16: Fallstudie 1 - Einstellungsvariante einstufiger und zweistufiger Filtration 73
Tabelle 17: Fallstudie 2 - Einstellungsvariante einstufiger Filtration 73
Tabelle 18: Ein- und Ausgangsströme bei der Chitin-Produktion 78
Tabelle 19: Annahmen für die Bilanzierung und Volumenstromberechnung 80
Tabelle 20: Eigenschaften des Abwassers mit und ohne alkalischen Teilstrom 83
Tabelle 21: Zulauf der werkseigenen KA und Anforderungen im Zu- und Ablauf der zentralen KA 87
Tabelle 22: Ergebnisse der Bestandaufnahme 89
Tabelle 23: Eigenschaften der Versuchslösungen für die Laboruntersuchungen 91
Tabelle 24: Eigenschaften des alkalischen Aufschlussstroms nach Messkampagnen 92
Tabelle 25: Eigenschaften der Modelllösungen 94
Tabelle 26: Eigenschaften des Prozessstroms im Zulauf der Versuchsanlage 95
Tabelle 27: Metalle in Spülwässern (mit n Anzahl der Messungen) 96
Tabelle 28: CSB-Konzentration im Permeat nach MPS34 mit Modelllösungen HC1 und FE1 109
Tabelle 29: Rückhalt von Ionen der Lösung Na_2SO_4 115
Tabelle 30: Zusammensetzung der Trennprodukte aus den untersuchten Membranen MF0.1, NF450 und NF<300 nach dem Futteranalysensystem 142
Tabelle 31: Makronährstoffe nach Weender-Analyse in Eiweißfuttermittel (FAO, 1997) 143
Tabelle 32: Essentielle Aminosäuren nach Kirchgeßner et al. (2008) 145
Tabelle 33: Zusammensetzung von essentiellen Aminosäuren in % (g/100g) 146
Tabelle 34: Zusammensetzung von essentiellen Aminosäuren in verschiedenen Proteinquellen 147
Tabelle 35: Profil von Aminosäuren in den Trennprodukten und das ideale Profil von Aminosäuren in Protein nach Tierarten und Wachstumsstadien 148
Tabelle 36: Grenzwerte ausgewählter Parameter gemäß FuttMV (2011) und QCVN (2009) 150
Tabelle 37: Anzahl der Bakterienkolonien von verschiedenen Stämmen sowie Verfahren zur Bestimmung 150
Tabelle 38: Zusammensetzung von Versuchs- und Referenzlösungen 151
Tabelle 39: Metallgehalt in Versuchs- und Referenzlösungen 152
Tabelle 40: Düngewirksamkeit unter Beobachtung des Wachstums von Indischen Spinat 153
Tabelle 41: Metallgehalt und pathogene Mikroorganismen 155
Tabelle 42: Düngewirksamkeit auf weitere Gemüsepflanzen 156
Tabelle 43: Metallgehalt in Pflanzengemüsen 157
Tabelle 44: Eingangsdaten für die Kostenschätzung der Nanofiltration NF<300 166

Tabelle 45: Theoretischer Volumenstrom des alkalischen Aufschlussstroms aus der Chitin-Produktion 168
Tabelle 46: Spezifischer Kaufpreis in Abhängigkeit der Konzentration von Rohproteinen 171
Tabelle 47: Ersparnis und Erlös durch Wiederverwendung der Trennprodukte 172
Tabelle 48: Verwendete Schnelltests mit Angabe des Messbereichs 192
Tabelle 49: Parameter und verwendete Messmethode durch externe Labore 193
Tabelle 50: Verwendete Versuchslösungen in Laboruntersuchungen 193
Tabelle 51: Versuchsablauf und Einstellungen in der Rührzelle bei der Fallstudie 1 194
Tabelle 52: Versuchsablauf und Einstellungen in der Rührzelle bei der Fallstudie 2 194
Tabelle 53: Beschreibung der Probeentnahmestellen (vgl. Abbildung 29) 195
Tabelle 54: Analysenprogramm 195
Tabelle 55: Betriebseinstellung beim Aufheizen 197
Tabelle 56: Betriebseinstellung bei der Reinigung 197
Tabelle 57: Verwendete Reinigungsmittel und eingesetzte Massenkonzentration 197
Tabelle 58: Betriebseinstellung zum Wassertest und Salztest 197
Tabelle 59: Einstellungsvarianten von TMP und v für die einstufige Filtration 198
Tabelle 60: Einstellungsvarianten von TMP und v für die zweistufige Filtration 199
Tabelle 61: Beprobung bei Versuchen zur Aufkonzentrierung und Langzeitfiltration 199
Tabelle 62: Verwendete Gemüsepflanzen für die Untersuchung 199
Tabelle 63: Verwendete Trennprodukte aus Filtrationsversuchen 200
Tabelle 64: Überblick der Pflanzenuntersuchung 200
Tabelle 65: Fallstudie 1 - Messreihen zur Teilstromanalyse 201
Tabelle 66: Fallstudie 1 - Mittelwerte einzelner Teilströme zur Abbildung 34 203
Tabelle 67: Feststoffbilanz der Chitin-Produktion 205
Tabelle 68: Fallstudie 1 – Messwerte zur Abbildung 42 205
Tabelle 69: Fallstudie 1 – Messwerte zu Abbildung 43, Abbildung 44 und Abbildung 94 205
Tabelle 70: Fallstudie 1 – Messwerte zweistufiger Filtration zur Abbildung 45 207
Tabelle 71: Fallstudie 1 – Messwerte zweistufiger Filtration zur Abbildung 46 207
Tabelle 72: Fallstudie 1 – Konzentrationsverhältnis ($C_{i,K,\Phi x}$-$C_{i,P,,\Phi x}$)/($C_{i,FM,\Phi o}$ -$C_{i,P,\Phi x}$) zur Abbildung 46 208
Tabelle 73: Fallstudie 2 – Untersuchungen mit NF<300 (wie in Kapitel 3.6.7 erläutert) 210
Tabelle 74: Fallstudie 2 – Untersuchungen mit AFC80 (wie in Kapitel 3.6.7 erläutert) 211
Tabelle 75: Fallstudie 2 - Versuchs- und Analysendaten mittels NF<300 und AFC80 212
Tabelle 76: Stickstofffracht und –konzentration bei der Rückführung vom Permeat 214

1 Einleitung

Effiziente Nutzung und schonender Umgang mit natürlichen Ressourcen dienen dem Ziel der Nachhaltigkeit. Den Material- und Wasserkreislauf in die Produktionsprozesse einzubeziehen, ist dabei ein wesentlicher Beitrag.

Industrieabwässer sind nach Branchen definiert und fassen eine Vielzahl von Teilströmen aus möglichen Prozessstufen und Nutzungszwecken zusammen. Ihre Zusammensetzung ist daher sehr komplex und stellt somit die Aufbereitungsprozesse der Abwasserbehandlung zur Einhaltung von Grenzwerten vor eine große Herausforderung. In dem jeweiligen Prozessstrom befinden sich prozessbezogene Substanzen in sehr unterschiedlichen Konzentrationen. Es ist aus Sicht des Stoffstrommanagements daher sinnvoll, die einzelnen Teilströme getrennt zu betrachten.

Prozessanalyse und Teilstrombehandlung ermöglichen das Wasserrecycling und die Rückgewinnung im Teilstrom enthaltener, stofflicher Ressourcen (u. a. unverbrauchte Hilfs- und, Betriebsmittel, Nebenprodukte oder im Produktionsprozess neu entstehende Substanzen) am Anfallsort. Die Prozess-und Produktionsintegration von technischen Lösungen sind unter dem Begriff PIUS (prozess- und produktionsintegrierter Umweltschutz) bekannt. Diese Alternativen zu den sogenanten End-of-Pipe-Lösungen sind für eine nachhaltige Entwicklung der industriellen Wasserwirtschaft unverzichtbar. In den vergangenen Jahren wurden im Themenbereich Rückgewinnung von Wertstoffen aus der Produktion Forschungsergebnisse samt technischer Methoden und ihrer Einsatzmöglichkeiten maßgeblich für drei gezielte Ansätze veröffentlicht: Wertstoffrückgewinnung, Rückgewinnung eines Prozessstroms und Wasserwiederverwendung (VDI, 2014).

Zur Wertstoffrückgewinnung stellt sich die druckgetriebene Membranfiltration als zuverlässige und konkurrenzfähige Trennmethode dar. Filtrationsverfahren gehören zu den hochselektiven und effizienten Trenntechniken. Bezugnehmend auf die Produktreinigung und -gewinnung finden Membranverfahren in den Herstellungsprozessen insbesondere der Chemie- und Lebensmittelindustrie bereits Eingang. Sie bieten ein breites Spektrum des Trennvermögens mit weiterentwickelten Membranen für unterschiedliche Inhaltstoffe. Die Zahl der Anwendungsfälle wächst stetig.

Die vorliegende Arbeit entstand vor dem Hintergrund der nachhaltigen Entwicklung für Industriezonen in Schwellen- und Entwicklungsländern am Beispiel Vietnams im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Forschungsprojekts AKIZ (integriertes Abwasserkonzept für Industriezonen). Um gravierende Umweltprobleme durch industrielle Produktionsanlagen zu vermeiden bzw. zu reduzieren, entsteht in Vietnam ein erheblicher Bedarf an nachhaltigen Abwasserinfrastrukturen und Managementkonzepten, um Lösungen für die örtliche Abwassersituation

innerhalb der Industriezonen anbieten zu können. Die Funktion der zentralen Abwasserbehandlungsanlage einer Industriezone kann z.B. sichergestellt werden, sobald die angeschlossenen eigenbetriebenen bzw. dezentralen Kläranlagen ihre Ablaufwerte einhalten können. Somit üben prozessintegrierte Maßnahmen ihren Einfluss unmittelbar auf das Gesamtkonzept einer dezentralen Abwasserbehandlung aus.

In diesem Zusammenhang wurde das Potential zur stofflichen Rückgewinnung aus Prozessströmen mittels Membranverfahren in zwei ausgewählten Industriebetrieben unter lokalen Bedingungen untersucht. Im Vordergrund stand dabei die Leistungsbeurteilung der Verfahren und die Gesamtbewertung des integrierten Rückgewinnungskonzepts in den lokalen Betrieben.

Diese Arbeit befasst sich mit drei Schwerpunkten, deren Ergebnisse hauptsächlich in Kapitel 4 und Kapitel 5 ausführlich dargestellt und diskutiert werden. Zur Entwicklung sinnvoller und innovativer Konzepte zur Wertstoffrückgewinnung waren auf Grundlagen einer innerbetrieblichen Bestandsaufnahme (Kapitel 4.1) Verfahrensprozesse zu analysieren und spezifische Stoffstromanalysen durchzuführen, sowie technische Konzepte für die jeweiligen Fallstudien zu erstellen (Kapitel 4.2). Der zweite Schwerpunkt lag auf der Untersuchung zur Auswahl von Trenngrenzen der Membranen. Dies erfolgte im Labormaßstab zur Charakterisierung der spezifischen Teilströme wie auch unter den lokalen Produktionsbedingungen im Pilotmaßstab. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.3 und Kapitel 4.4 beschrieben und diskutiert. Hinsichtlich der Selektivität und Flussleistung konzentrieren sich die Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab auf die wesentlichen Aspekte wie den Einfluss der Betriebseinstellungen, der Aufkonzentrierung auf den Filtrationsverlauf und auf die Betriebsstabilität unter optimalen Bedingungen. Zur Feststellung von Wiederverwendungsmöglichkeiten wurden zusätzlich Trennprodukte aus den Pilotuntersuchungen charakterisiert und experimentell untersucht (Kapitel 4.5). Basierend auf den Versuchsergebnissen wurde eine stoffstromspezifische Massenbilanz erstellt und eine beispielhafte Kostenschätzung einer Filtrationsanlage ermittelt. Im Rahmen der ganzheitlichen Betrachtung als drittem Schwerpunkt der Arbeit erfolgt die Gegenüberstellung des Kostenaufwandes durch das Aufbereitungsverfahren des vorliegenden Rückgewinnungskonzeptes mit den Vorteilen durch mögliche Einsparungen bei der dezentralen Kläranlage sowie dem potentiellen Erlös aus den Trennprodukten (Kapitel 5).

Die Forschungsergebnisse stellen einen Beitrag zur Frage der Einsatzfähigkeit von Membranverfahren als prozessintegrierte Lösung zur Wertstoffrückgewinnung in Schwellenländern dar. Die gewonnenen Erkenntnisse leisten damit einen Beitrag zum Themenfeld „Aufbereitungs- und Betriebskonzepte für die prozessintegrierte Wertstoffrückgewinnung im Kontext dezentraler Abwasserbehandlung“.

2 Stand von Wissenschaft und Technik

2.1 Literaturübersicht

2.1.1 Abwasser als Träger von Ressourcen

Definition zu Ressourcen und Wertstoffen

"Natural resources can be given a broad definition that includes anything that occurs in nature that can be used for producing something else" (UNEP, 2011). Unter natürlichen Ressourcen sind die Umweltmedien wie Wasser, Luft und Boden sowie biologische Vielfalt und Rohstoffe zu verstehen (UBA, 2010). Sie dienen als Bausteine des menschlichen Wohlstands, wirtschaftlichen Wachstums und sind vor allem nicht endlos und nicht dauerhaft verfügbar (BMU, 2015). Abbildung 1 illustriert Elemente der natürlichen Ressourcen.

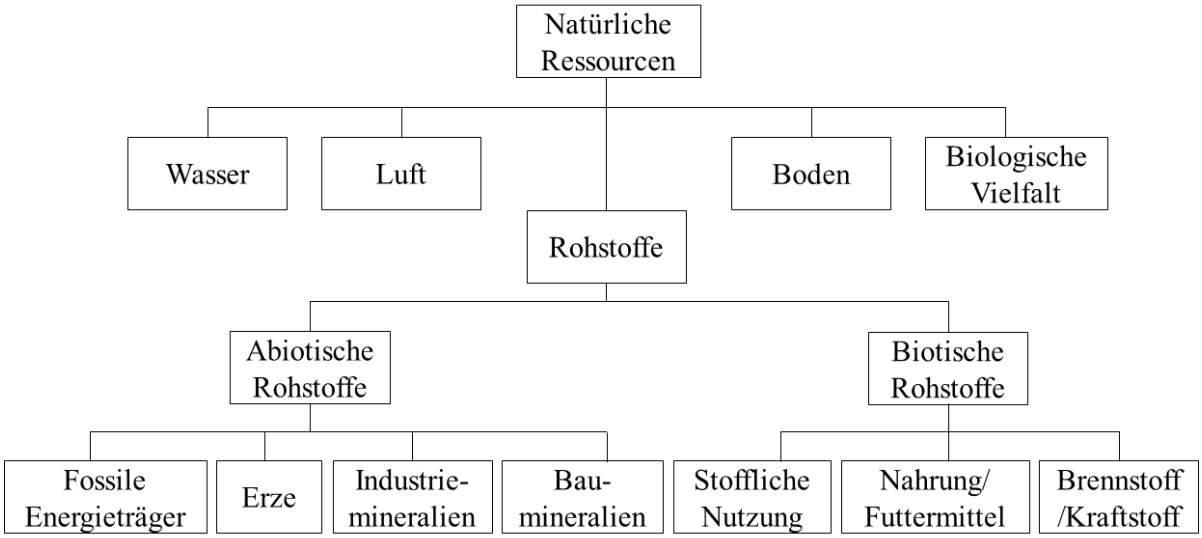


Abbildung 1: Elemente von natürlichen Ressourcen nach BMU (2015)

Rohstoffe, die unverarbeitet in der Umwelt vorkommen, können in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Zu abiotischen oder nicht erneuerbaren Rohstoffen, die nach ihrem Gebrauch verloren sind, gehören fossile Energieträger, wie Steinkohle, Braunkohle, Erdöl, Erdgas, Erze und mineralische Rohstoffe. Unter Industriemineralien sind z.B. Kieselsäure, Sande, Quarzsande, Kaolin, Salze, chemische und Düngemittelmineralien zu verstehen. Biotische Rohstoffe reproduzieren sich bei nachhaltiger Bewirtschaftung. Es handelt sich um Biomasse pflanzlicher (wie Ernteprodukte) oder tierischer (wie Fischerei) Herkunft (DESTATIS, 2016a).

Derzeit liegt der Rohstoffverbrauch pro Kopf in den Industrieländern mehrfach höher als in den weniger entwickelten Ländern. Die UNEP schätzt, dass die Nachfrage an Rohstoffen, Nahrung und Energie mit anwachsender Weltbevölkerung und Wohlstandszuwachs, insbesondere in Schwellen- bzw. Entwicklungsländern, weiter steigen wird

(BMU, 2015 und vgl. Abbildung 2). Der globale Verbrauch an Rohstoffen hat sich in den letzten 30 Jahren von ca. 35 auf 70 Milliarden Tonnen pro Jahr verdoppelt (UBA, 2015). Dies entspricht dem Bedarf an mineralischen Rohstoffen, insbesondere an Metallen und vielen bedeutenden Industriemineralien. Die steigende Nachfrage geht mit zunehmenden Rohstoffpreisen einher (KfW, 2009).

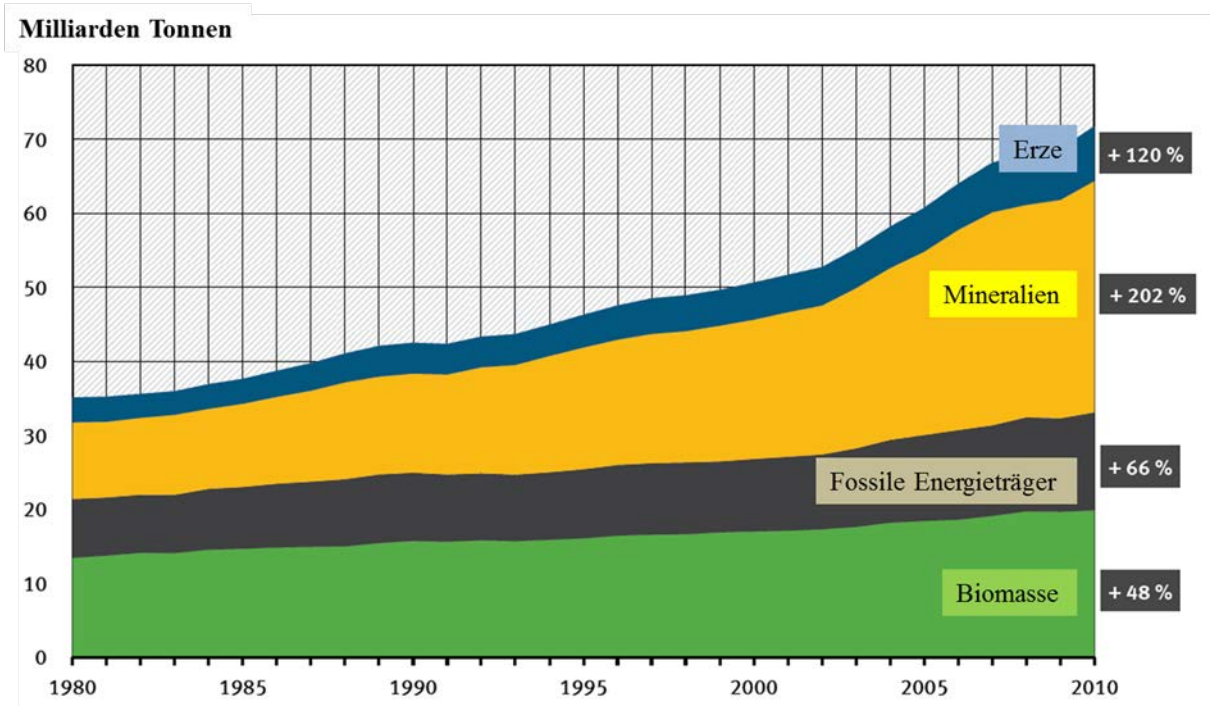


Abbildung 2: Wachstum der globalen Rohstoffentnahme (UBA, 2015)

Die Nutzung von Rohstoffen hängt eng mit der Nutzung anderer Ressourcen zusammen. Voraussetzung für die Nachhaltigkeit von knappen Ressourcen ist die Reduzierung ihres Verbrauchs, was zu einem Konflikt mit wirtschaftlichen Aktivitäten führen kann. Eine Steigerung effizienter Ressourcennutzung mit gleichzeitiger Reduzierung der damit verbundenen Umweltauswirkungen kann als doppelte Entkoppelung der Ressourcennutzung vom Wirtschaftswachstum verstanden werden (BMU, 2015 und UNEP, 2011). Die Rohstoffintensität beschreibt das Verhältnis der Rohstoffentnahme inklusive Import zum Bruttoinlandsprodukt (UBA, 2007). Vor diesem Hintergrund gab die Bundesregierung das Ziel zur effizienten Rohstoffnutzung aus, um die Rohstoffintensität von 819 kg/Tsd. EUR (1994) auf 410 kg/Tsd. EUR (2020) zu senken (BMBF, 2014).

Mögliche Ansätze zur Steigerung der Material- und Rohstoffeffizienz sind für Unternehmen die Veränderung des Produktdesigns, Optimierung der Produktionsprozesse, Verwendung neuer Wertstoffe und Erhöhung des Wertstoffrecyclings. Dieses Vorgehen wird nach DWA (2009) als produktbezogener Umweltschutz bezeichnet. Durch die Wiederverwendung anfallenden Altöls können beispielweise die Kosten für die Abfallentsorgung und für die Anschaffung von Brennstoffen eingespart werden (Wied und Brüggemann, 2009).

Rohstoffe, Frischwasser und Energie werden als ressourcenbezogene Betriebsmittel in der Produktion eingesetzt. Neben erzielten Produkten entstehen unvermeidbar Nebenprodukte und unvollständig verbrauchte Betriebsmittel, die ohne Rückgewinnungs- und Aufbereitungsmaßnahmen als Verunreinigung in Abluft, Abfall und Abwasser in die Umwelt gelangen (Abbildung 3).

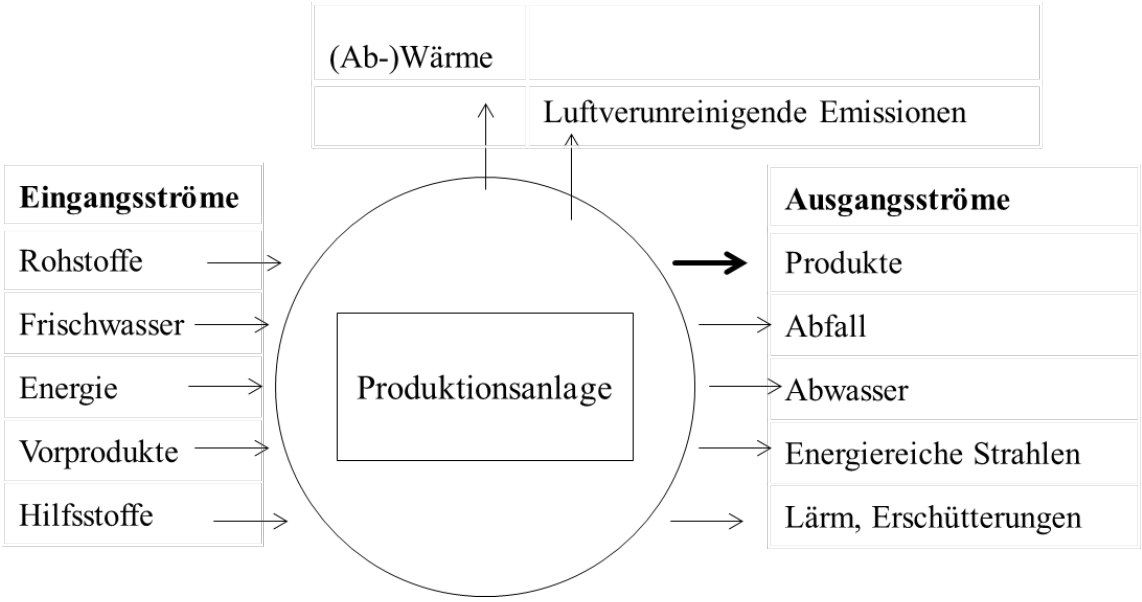


Abbildung 3: Ein- und Ausgangsströme einer Produktionsanlage (DWA, 2009)

Gemäß §5 Abs. 1 KrWG (2012) endet für einen Stoff seine Abfalleigenschaft, *„wenn er für bestimmte Zwecke verwendet wird, ein Markt für ihn oder eine Nachfrage nach ihm besteht, er für seine Zweckbestimmung geltende technische Anforderungen sowie Rechtsvorschriften und anwendbare Normen für Erzeugnisse erfüllt sowie seine Verwendung insgesamt nicht zu schädlichen Auswirkungen auf Mensch oder Umwelt führt“*. Ein Stoff, der seinen Wert für einen Nutzungszweck nachweisen kann, ist kein Abfall, sondern ein Wertstoff (KrWG, 2012). Unter diesem Aspekt ist Abwasser mit dem Element Wasser eine Ressource (IWA, 2016). Eingesetzte Rohmaterialien, Hilfsstoffe, Betriebsmittel, ausgewaschene Produkte und prozessentstehende Nebenprodukte, die sich im Abwasser befinden, sind als potentielle Wertstoffe anzusehen. Zur emissionsarmen Produktion leisten Kreislaufschließung und Mehrfachnutzung von Wasser und Wasserinhaltstoffen einen wichtigen Beitrag (DECHEMA, 2014).

Im folgenden Abschnitt werden Hintergründe zur Schließung des Material- und Wasserkreislaufs und zur Bedeutung der Teilstrombehandlung in der Industrie dargestellt.

2.1.2 Schließung des Material- und Wasserkreislaufs in der Industrie

Motivation und Hintergrund

Nach Prognosen der OECD wird weltweit bis zum Jahr 2050 ein zunehmender Wasserbedarf erwartet, obwohl die Ressource Wasser eingeschränkt verfügbar ist. Die Weltbevölkerung benötigt mit steigendem Lebensstandard mehr Wasser für private Nutzung (HWWI, 2005). In der Landwirtschaft wird tendenziell weniger Frischwasser verbraucht (vgl. Abbildung 4). Bleibt in den nächsten 30 Jahren der gesamte Wassereinsatz in den Industriestaaten nahezu unverändert, haben die BRIICS-Länder (Brasilien, Russland, Indien, Indonesien, China und Südafrika) mit großem Handelszuwachs einen deutlich steigenden Anspruch vorwiegend für industrielle Aktivitäten, vgl. OECD (2012).

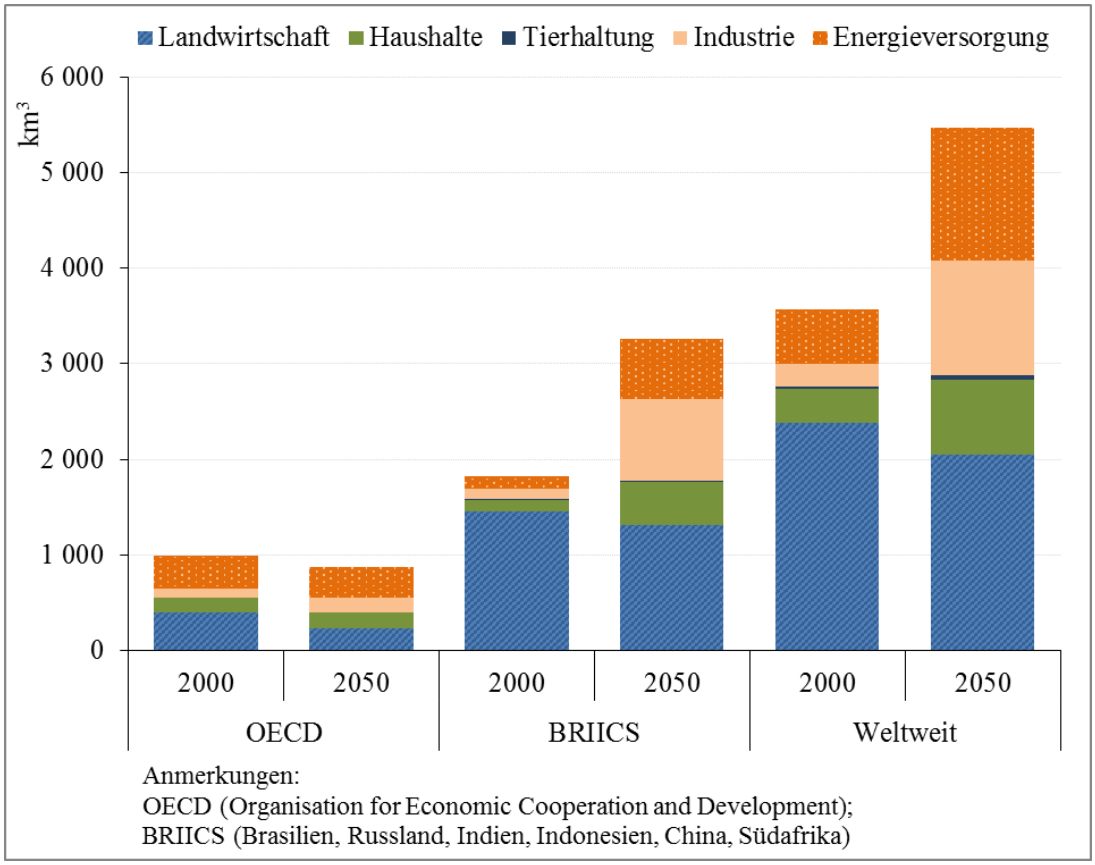


Abbildung 4: Globaler Wasserbedarf in 2000 und 2050 (OECD, 2012)

Abbildung 5 zeigt die Prognose zur Entwicklung des weltweiten Wasserverbrauchs für Industrie und private Haushalte im Zeitraum von 1995 bis 2025. Die Zuwachsrate wird sich nicht nur zwischen den Verwendungszwecken in der einzelnen Region, sondern auch im Zusammenhang mit dem Entwicklungstand der Länder unterscheiden. In einem Szenario zur globalen Nahrungsmittelprognose bis 2020 des International Food Policy Research Institut wird ein Anstieg der Wasserentnahme in den Entwicklungsländern von

27 % vorhergesagt (HWWI, 2005). Dort wird deutlich mehr Wasser für die Industrie und private Haushalte als in den anderen Weltregionen verbraucht. Nach Berechnungen des Hamburgischen Weltwirtschaftsinstituts wird die industrielle Nutzung in Asien und Südostasien bis zum Jahr 2025 um 87 % ansteigen, vgl. Abbildung 5. In China und Indien werden jeweils Anstiege von 137 % und 118 % prognostiziert. Dies entspricht dem Wasserbedarf der OECD-Prognose (vgl. Abbildung 4).

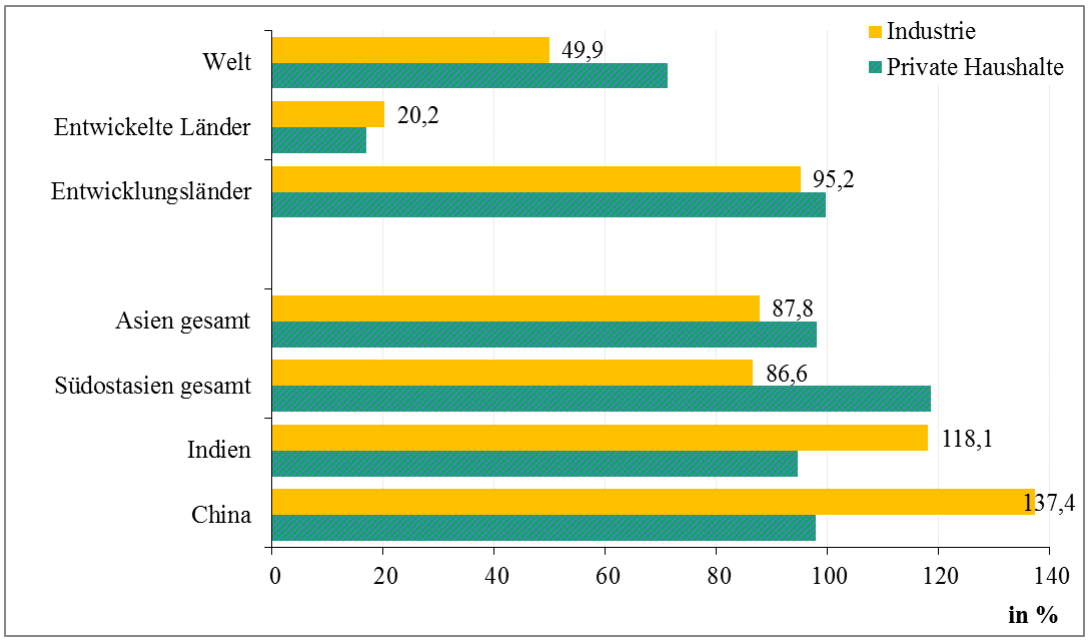


Abbildung 5: Entwicklung des Wasserverbrauchs nach Zwecken und Regionen im Zeitraum von 1995 bis 2025 (HWWI, 2005)

In der Produktion wird Wasser als Rohstoff, Lösungsmittel und Transportmittel benötigt. Zudem wird es zur Aufbereitung von Rohmaterialien, zur Reinigung von Produkten und Produktionsanlagen sowie zum Wärmetransport eingesetzt (Hillenbrand et. al, 2008). In manchen Branchen, z.B. der Lebensmittelindustrie, ist Wasser ein Bestandteil des Produkts (vgl. Abbildung 6). Je nach Nutzungszweck wird Frischwasser nach entsprechenden Qualitätsanforderungen aufbereitet und erhält dadurch einen höheren ökonomischen Wert (DECHEMA, 2014).

Der größte Wassereinsatz der deutschen Industrie erfolgt zu Kühlzwecken bei der Energieerzeugung (Abbildung 6). 2010 lag der Wassereinsatz im verarbeitenden Gewerbe bei 4.660 Millionen m^3, was ca. 17 % des gesamten Industriebedarfs entspricht (DESTATIS, 2013a). Dabei betrug der Anteil der Wassernutzung in der Chemieindustrie 54,6 % mit einem deutlichen Abstand zum Sektor der Metallerzeugung mit 10,8 % (DESTATIS, 2012).

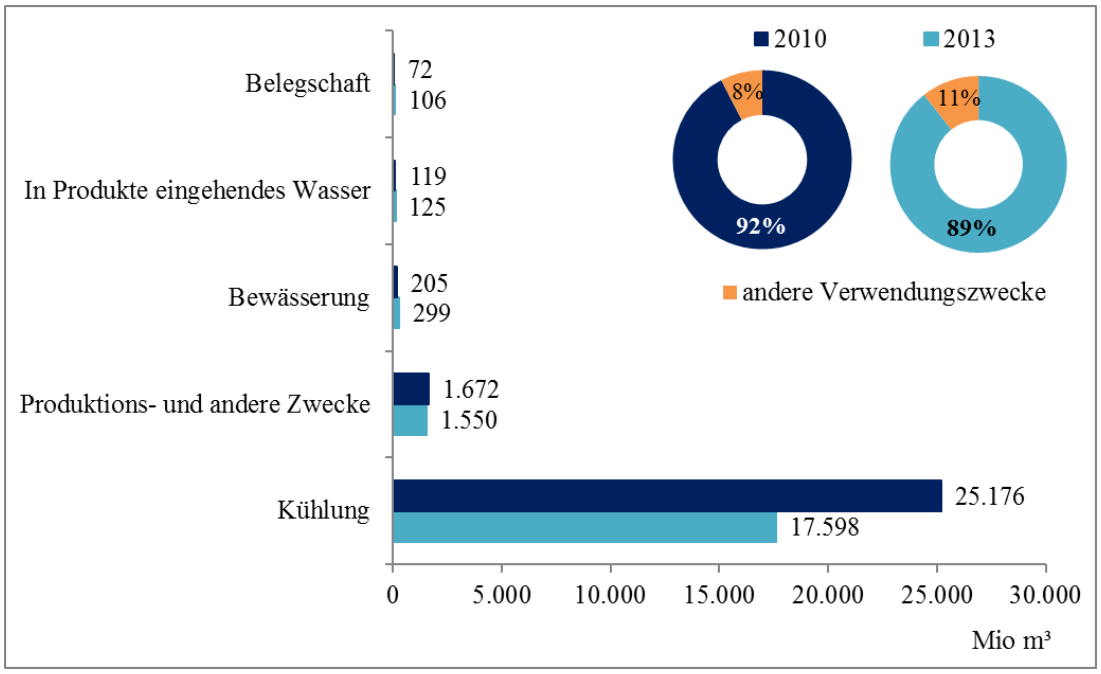


Abbildung 6: Wassereinsatz der deutschen Industrie nach Nutzungszweck im Jahr 2010 und 2013 (DESTATIS, 2013b und 2016b)

Auch in anderen Industrieländern erweist sich die chemische Industrie als der industrielle Wassernutzer, dessen Verbrauch den der anderen Branchen mehrfach übersteigt (DESTATIS, 2012). Für die Niederlande wurde für die Chemiebranche ein Anteil von 81 % am spezifischen Wasserverbrauch der Einwohner in m³ pro Kopf errechnet. Unter den betrachteten entwickelten Ländern hat Deutschland im Jahr 2010 den geringsten Wasserbedarf im produzierenden Gewerbe mit einem Anteil von 58 % (Förster, 2014).

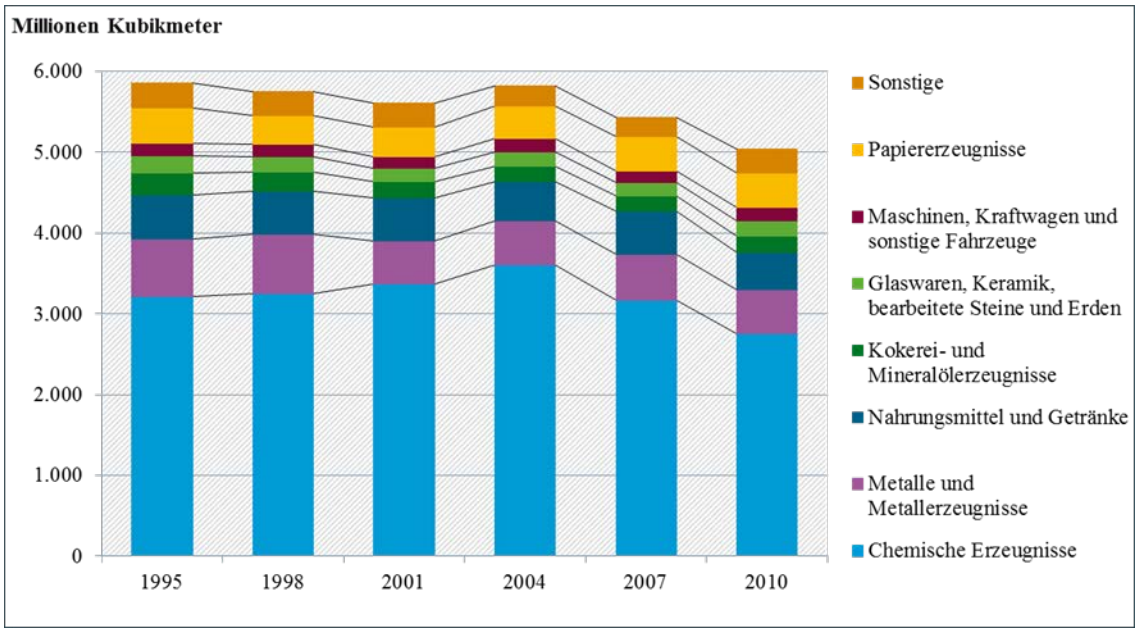


Abbildung 7: Entwicklung des Frischwassereinsatzes im verarbeitenden Gewerbe 2010 (DESTATIS, 2012)

Basierend auf den Datenerhebungen des Statistischen Bundesamtes ergibt sich eine rückläufige Entwicklung des Wassereinsatzes für die einzelnen Branchen (Abbildung 7). Im gesamten Zeitraum von 1995 bis 2010 ist tendenziell ein Rückgang des Frischwasserverbrauchs im produzierenden Gewerbe zu erkennen. Dazu hat insbesondere die Chemieindustrie mit einer hohen Reduzierung des Wasserbedarfs beigetragen. Nach einem Rückgang im Jahr 2001 bei der Metallverarbeitung bzw. im Jahr 1998 bei der Ernährungsindustrie sowie Kokerei- und Mineralölaufbereitung hat sich der Wasserverbrauch in den genannten Gewerben bis 2010 geringfügig verändert. Die restliche Industrie hat geringere Fortschritte erzielt.

Trotz technischer Entwicklungen zur Senkung des Wassereinsatzes in den Produktionsprozessen, wie wassersparenden Spültechniken, Modifikation von Produktionsverfahren und Mehrfachnutzung des Wassers durch Kreislaufführungen (Hillenbrand et. al, 2007) entstehen Abwässer, die ordnungsgemäß behandelt und entsorgt werden müssen.

Situation in Vietnam

Mit einem durchschnittlichen Wirtschaftswachstum von 6 % gehört Vietnam zu einem der dynamischen Schwellenländer in Asien (GTAI, 2018). Obwohl knapp 42 % der Bevölkerung im Sektor der Land-, Forst- und Fischereiwirtschaft beschäftigt sind, haben die Dienstleistungsbranche und die exportorientierte, verarbeitende Industrie in den letzten Jahren primär zum Bruttoinlandsprodukt beigetragen (vgl. Abbildung 8). Die Bedeutung des verarbeitenden Gewerbes nimmt mit Inkrafttreten wichtiger Handelsabkommen wie dem Freihandelsabkommen zwischen der Europäischen Union und Vietnam stetig zu (GTAI, 2018). 2016 lag dessen Anteil am Bruttoinlandprodukt bei 14,3 % (GSO, 2018).

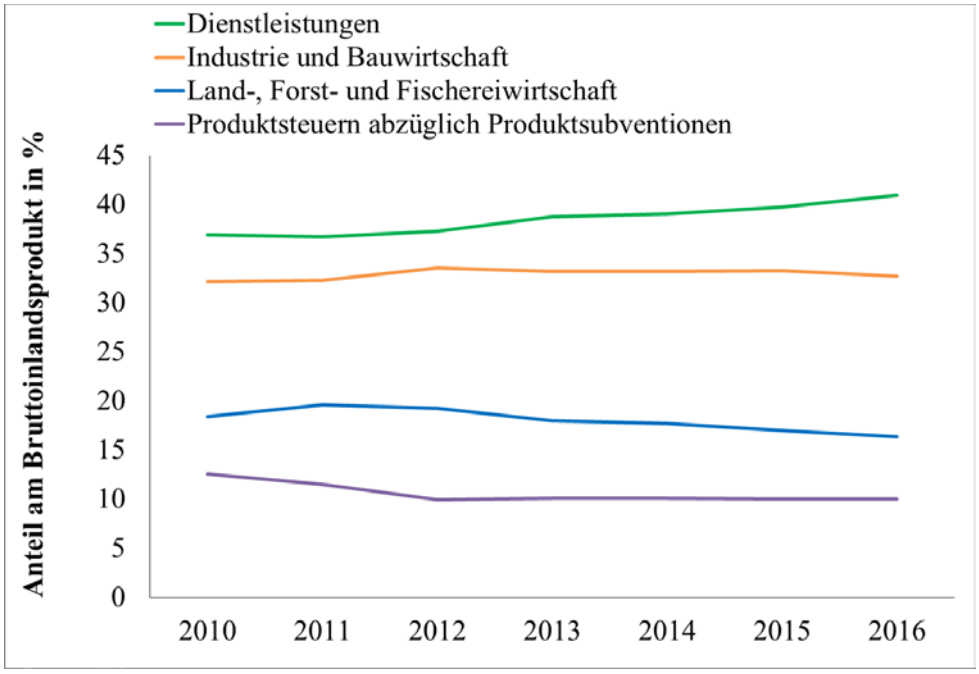


Abbildung 8: Wirtschaftsleistung in Vietnam nach Sektoren im Zeitraum von 2010 bis 2016 (GSO, 2018)

Die bedeutenden Industriebranchen sind in über 200 betriebenen Industriezonen zu finden und verteilen sich auf die wichtigen Wirtschaftsregionen (vgl. Tabelle 1). Im Jahr 2016 stammten ca. 32 % der Wirtschaftsleistung aus den südvietnamesischen Regionen, inklusive der Wirtschaftsmetropole des Landes Ho Chi Minh City und der Hauptregion für die Land- und Fischereiwirtschaft Mekong-Delta (GSO, 2018). Dabei spielt das Mekong-Delta bei der Nahrungsmittelproduktion eine wichtige Rolle (GTAI, 2018).

Tabelle 1: Regionale Verteilung wichtiger Industriebranchen in Vietnam (GTAI, 2018)

Industriebranche	**Regionen**
Textilindustrie	Südosten (Provinz Binh Duong), Red River Delta
Schuhindustrie	Südosten (Provinz Binh Duong)
Elektronikindustrie	Red River Delta (Hanoi, Provinz Bac Ninh), Südosten
IT Industrie	Ho Chi Minh City, Hanoi, Danang
Nahrungsmittelindustrie	Mekong-Delta, Red River Delta
Automobilindustrie	Zentrale Küstenregion (Provinz Quang Nam), Red River Delta (Hai Phong)

Trotz eines konstanten Wirtschaftswachstums kann der Staat keine ausreichende Modernisierung der Straßeninfrastruktur und notwendige öffentliche Entsorgungseinrichtungen wie Abfall- und Abwasserbehandlungsanlagen finanziell sicherstellen (GTAI, 2018). Mit zunehmender Anzahl von Industriezonen, u.a. Wirtschaftszonen und Industriekomplexe, steigt der Druck auf die Umwelt stetig. Im Juni 2016 verfügte Vietnam über 321 gegründete Industriezonen mit einer Gesamtfläche von 89,7 Tausend Hektar, davon waren 220 in Betrieb (Massard et al., 2018). 70 % des Abwassers aus den Industriezonen wird nicht behandelt (UNIDO, 2016). Viele Industriezonen in Vietnam verfügen nicht über funktionstüchtige Kläranlagen (AKIZ, 2015).

Es wurde weiterhin berichtet, dass eine Modernisierung der Geschäfts- und Industriekultur überwiegend durch ausländisch finanzierte Unternehmen stattfindet. Vietnamesische kleine und mittlere Firmen produzieren noch sehr stark händisch und sind aufgrund geringer Produktivität international nicht konkurrenzfähig (GTAI, 2018). Dadurch wird das Thema Umweltschutz weiterhin vernachlässigt.

In Vietnam existiert eine umfassende Rahmengesetzgebung zum Gewässerschutz, nationale Regelungen zum Immissionsschutz der Gewässer und Anforderungen bei Einleitungen in die Vorfluter. Oft fehlen bei der Umsetzung von übergeordneten Gesetzen die Implementierungsvorschriften, klare Zuständigkeiten der Behörden und übergreifende Überwachungsmaßnahmen (AKIZ, 2015). Für das allgemeine Industrieabwasser gelten Grenzwerte aus dem abwassertechnischen Einleitungsstandard QCVN

40/2011/BTNMT. Für die Einleitung von Abwässern aus spezifischen Industriebranchen, wie z.B. Papier-, Textil, Stahlindustrie und meeresfrüchte- und fischverarbeitende Industrie, sind zusätzliche branchenbezogene Ablaufstandards zu beachten.

Bedeutung der Teilstrombehandlung zur Wertstoffrückgewinnung.

Industrielle Abwässer sind spezifisch von der Art der Industriebranchen und der eingesetzten und verarbeiteten Materialien abhängig. Einige der Abwässer können sehr stark organisch, leicht biologisch abbaubar, weitgehend anorganisch oder biologisch hemmend sein (Ng, 2006). Zusätzlich zu komplexen Wassermatrixen stellen restriktive Ablaufanforderungen mit niedrigen Grenzwerten eine Herausforderung dar.

Industrieabwässer bestehen aus Produktionsabwässern und Abwasserströmen weiterer Quellen und Nutzungswecke wie Kühlwasser und Sanitärsysteme. Produktionsabwässer umfassen eine Vielzahl von Teilströmen aus Prozessstufen und unterscheiden sich deutlich vom kommunalen Abwasser aus überwiegend menschlichen Aktivitäten in chemischer Zusammensetzung, biologischer Abbaubarkeit insbesondere Kohlenstoff/Stickstoff/Phosphor-Verhältnis sowie in Mengen- und Konzentrationsschwankungen (DECHEMA, 2014). Die Problemstellungen und Anforderungen an die Klärtechnik für die Industrieabwässer sind branchenspezifisch, sie lassen sich jedoch durch maßgeschneiderte Methoden lösen (Hillenbrand et. al, 2008). End-of-Pipe-Lösungen können trotz kombinierter und mehrstufiger Verfahren, die zu steigenden Kosten führen und zusätzlich entsorgungspflichtige Abfallmengen produzieren, aufgrund der komplexen Abwasserzusammensetzung die Grenzwerte schwer einhalten (DWA, 2009). Prozessstufenanalysen und Teilstrombehandlungen sind für eine integrierte und nachhaltige Industriewasserwirtschaft unverzichtbar (IWA, 2016).

Vor dem Hintergrund der steigenden Kosten für die Wasserversorgung und Abwasserbehandlung haben sparsamer Wasserverbrauch und demzufolge reduzierte Abwassermengen den Vorrang. Gegenüber dem additiven Umweltschutz „End-Of-Pipe-Philosophie“ fördert integrierter Umweltschutz in der Produktion und in den Prozessen die Mehrfachnutzung und Rückgewinnung von eingesetzten Rohmaterialien vor der Entsorgung. Zugleich wird eine Steigerung der Produktausbeute mit reduzierten Emissionen ermöglicht (DWA, 2009 und DECHEMA, 2014). Durch die Minderung des Wassereinsatzes bieten sich aufgrund geringerer Verdünnung günstigere Voraussetzungen zur Rückgewinnung von Wasserinhaltsstoffen (Hillenbrand et. al, 2008). Ergänzende prozess- und produktionsintegrierte Umweltschutz (PIUS)-Techniken in den Prozessen trennen, reinigen und konzentrieren Stoffe, die nicht umgesetzt und verschleppt sind, damit sie in den Prozess mehrfach zurückgeführt und verwendet werden oder eine neue Anwendung finden. Diese Maßnahmen regenerieren Wertstoffe aus einmal genutzten, unverbrauchten Hilfs- und Betriebsmitteln, Nebenprodukten sowie Lösungsmitteln oder prozessentstehenden Materialien (Tchobanoglous et al., 2014). Damit leistet PIUS hinsichtlich des zweiten Entkopplungsziels der Vereinten Nationen (UNEP) „*Reduzierung*

der Umweltauswirkungen“ einen wichtigen Beitrag, potentiell wiedernutzbare Stoffe in Form von Schad- und Schmutzstoffen in der Umwelt zu verhindern und zu reduzieren.

Tabelle 2: Beispiele für vorliegende Wertstoffe in Teilströmen nach Industriebranchen

Herkunft/Teilstrom	**Wertstoffe**	**Quelle**
Metallindustrie		
Oberflächenverarbeitung *Spülwasser*	Metallhaltige Feststoffpartikel, Säure, Salze (z. B. CaCl und $Ca(NO_3)_2$), gelöste Metalle (z. B. Zn, Sn, Ni, Mn)	MULNV (2003), Wendler und Kozariszczuk (2015)
Entfetten *Entfettungsbäder*	Lauge, Reinigungsadditive	MULNV (2003), DWA (2009)
Beizen *Beizbäder*	Säure (z.B. Salzsäure-, Salpeter-/Flusssäure), Reinigungsadditive, gelöste Metalle	MULNV (2003), DWA (2009), Rögener et al. (2011), Wendler und Kozariszczuk (2015)
Lackierung (Overspray)	Lack	MULNV (2003)
Lebensmittelindustrie		
Kartoffelstärke Herstellung *Fruchtwasser*	Eiweiß, Phosphate	MULNV (2003), DWA (2009)
Getränkeindustrie *Reinigungslösung*	Lauge, Reinigungsadditive	Rosenwinkel (2002)
Zuckerherstellung *Regenerationslösung*	Lauge	Weissroth und Fitzke (2011)
Käse- und Kaseinherstellung *Molke*	Molkenprotein, Laktose, Mineralien	Vith et al. (2011)
Textilindustrie		
Schlichten	Schlichtemittel	Rott und Minke (2002)
Färberei/Färben	Textilhilfsmittel (Farbstoffe)	Rott und Minke (2002)

Die „Beste Verfügbare Technik“ (BVT)-Merkblätter für die besonders wasserrelevanten Sektoren am Beispiel der verarbeitenden Gewerbe, wie Chemie, Metall, Papier und Nahrung, fokussieren ebenfalls auf folgende Gesichtspunkte: (1) prozessintegrierte Maßnahmen, (2) Maßnahmen zur Wassereffizienz und (3) Maßnahmen zur Emissionsminderung (Hillenbrand et. al, 2008). Dabei stellt die Entwicklung von Techniken zur

stofflichen Rückgewinnung in einzelnen Teilströmen einen wichtigen Beitrag dar, um Materialverluste beispielweise Edelmetalle, Chrom (VI) und Cadmium sowie eingesetzte Entfettungschemikalien in Entfettungsbädern bei der Oberflächenbehandlung von Metallen zu vermeiden (BVT, 2005). DWA (2009) und MUNLV (2003) berichten, dass in der Papier- und Textilindustrie eine intensive Wassereinsparung durch den Einsatz des gereinigten Abwassers erreicht werden kann. Im Chemiesektor gehört die Aufgabe der stofflichen Rückgewinnung sowohl dem Produktionsbereich als auch der Abwasserbehandlung an, wodurch vor allem die einzelnen Schadstoffgruppen in den Abwasserströmen verringert und vermieden werden (Hillenbrand et al., 2008). Weitere Beispiele von potentiellen Wertstoffen in Teilströmen nach Industriebranchen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Mit dem gestiegenen Umweltbewusstsein und den damit verbundenen gesetzlichen Maßnahmen der letzten Jahrzehnte hat sich in Deutschland eine rohstoffeffiziente und entwickelte Industrieproduktion ausgebildet. Entsorgungstechniken, Planungsinstrumente und Dienstleistungen sind als innovativ, effizient und zuverlässig anerkannt (EXPOVAL, 2010). Aus exportorientierter Sicht ist es sinnvoll, die in Deutschland etablierten Technologien und gewonnenen Erfahrungen an andere Klimazonen und Randbedingungen, insbesondere in Entwicklungs- und Schwellenländern, anzupassen und weiterzuentwickeln.

In Bezug auf das Abwassermanagement in Industriezonen hat das Forschungsvorhaben AKIZ (2010 – 2015) die Entwicklung eines ganzheitlichen Konzepts mit zentralen und dezentralen Aufbereitungsanlagen für lokale Betriebe der Industriezone Tra Noc in Vietnam bearbeitet. Im Teilprojekt zur Wertstoffrückgewinnung mit Membranfiltration stand der Ansatz zur Ermittlung des Potentials einer dezentralen, quellnahen Wertstoffrückgewinnung und einer damit verbundenen Entlastung einer nachgeschalteten zentralen Abwasserreinigungsanlage im Fokus. Der technische Schwerpunkt lag auf dem Einsatz der Membrantechnik, die in drei Anwendungsbeispielen unter lokalen Bedingungen umgesetzt und erprobt wurde. Es handelt sich um die Proteinrückgewinnung aus alkalischem Aufschlussstrom bei der Chitin-Herstellung (Fallstudie 1), die Rückgewinnung des Restproduktes aus Spülwässern der Konsumgüterproduktion (Fallstudie 2) und das Laugenrecycling aus der Flaschenwaschanlage einer Brauerei (Fallstudie 3). In der vorliegenden Arbeit werden die ersten zwei Fallstudien in Industriebranchen dargestellt, von denen sich eine auf den wichtigen lokalen Wirtschaftszweig der Fischindustrie bezieht (Fallstudie 1) und eine andere im internationalen Kontext der Konsumgüterindustrie angesiedelt ist (Fallstudie 2).

Als „Produkt an falscher Stelle“ beschreiben Seyfried und Rosenwinkel (DWA, 2002) die großen Schmutzfrachten der industriellen Abwassersteilströme aus den Produktionsanlagen. Zur Ermittlung des Potentials einer dezentralen, quellnahen Wertstoffrückge-

winnung und der damit verbundenen Entlastung einer nachgeschalteten zentralen Abwasserreinigungsanlage leistet die Identifikation von Teilströmen der Produktionsbetriebe mithilfe der Stoffstromanalyse einen zentralen Beitrag.

2.1.3 Potentiale zur Wertstoffrückgewinnung bei der Chitin-Produktion

Ausgangslage

Chitin - eine Entdeckung von Braconnot im Jahr 1811 - ist ein bekanntes biologisches Polymer, welches aus Pilzen, Insekten und Krustentierpanzern gewonnen werden kann (Roberts, 2008). Chitin löst sich nicht in Wasser, organischen Säuren oder in verdünnten sauren und alkalischen Lösungen (Synowiecki und Al-Khateeb, 2003). In der Natur, insbesondere bei Meerestieren, besitzt Chitin eine wichtige Funktion als Schutzhülle von Weichteilen und gegen Flüssigkeitsverluste. Chitin wird industriell hauptsächlich für die Produktion von Chitosan und D-Glucosamin verwendet. Chitin und seine Derivate finden zahlreiche Anwendungen in unterschiedlichen Wirtschaftszweigen beispielweise in der Landwirtschaft (Champaniello et al., 2008), in der Wasseraufbereitung (Filipkowska und Rodziewicz, 2011, Huang et al., 2012, Modrzejewska, 2011), in der Lebensmittel- und Kosmetikindustrie (Anchisi et al., 2006, Fajardo et al., 2010, Sánchez et al, 2011, Shahidi et al., 1999) sowie in der pharmazeutischen Industrie und der Medizin (Aam et al., 2010, Zhang et al., 2010, Jayakumar et al., 2010). Kommerzielles Chitin wird aus Krebsschalen, vorwiegend aus Garnelenschalen, gewonnen, die in verarbeitenden Betrieben der Fischindustrie als Nebenprodukte anfallen (Diaz-Rojas et al., 2006).

Die weltweite Fischereiproduktion wächst stetig vor allem durch Ausbau der Aquakultur, die mit einer jährlichen Wachstumsrate von 8,8 % weiter expandiert (FAO, 2012). Durch das Wachstum der Aquakultur-Industrie und insbesondere des Garnelen-Exports wird eine stabile Rohstoffquelle für die Gewinnung von Chitin und seiner Derivate sichergestellt (Roberts, 2008). Thailand, China und Vietnam gehören zu den drei wichtigsten Exportländern von Garnelen weltweit (FAO, 2012). Aus der Fachliteratur lässt sich entnehmen, dass die Gewinnung von Chitin und seinem Derivat Chitosan in Skandinavien und Europa intensiv erforscht ist. Das Thema der Abwasserbehandlung aus dem Gewinnungsprozess von Chitin untersuchen meist chinesische Wissenschaftler. Dies kann aus dem Zusammenhang zwischen Verfügbarkeit der Garnelenschalen und Lokalisierung der Produktionsanlagen erklärt werden.

55 % der gesamten Fischereiprodukte Vietnams stammen aus Aquakulturen, von denen die wichtigsten Arten Pangasius und Garnelen sind. Im Jahr 2014 wurden 505.000 Tonnen Pangasius und 361.000 Tonnen Garnelen exportiert (Aseanfish, 2015). Abbildung 9 erfasst den prozentualen Anteil des gesamten Exports von Fisch und Meeresfrüchten im Jahr 2015.

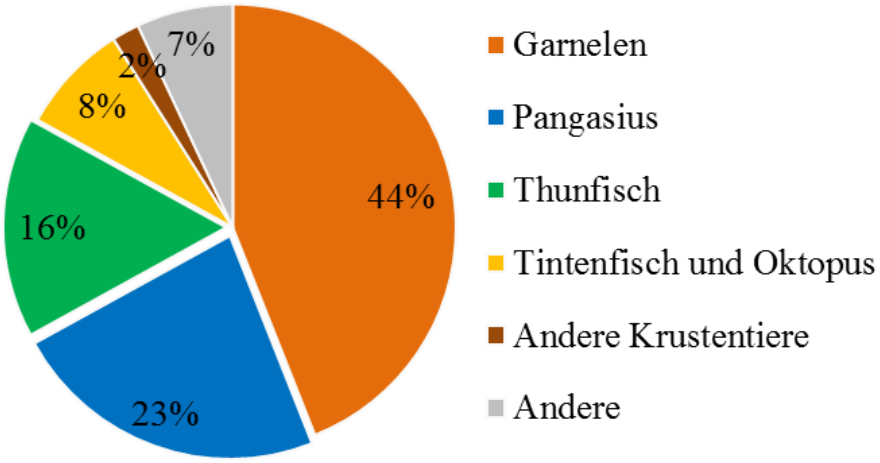


Abbildung 9: Prozentualer Anteil von Fischen und Meeresfrüchten am Export im Jahr 2015 (VASEP, 2016a)

Nach der Verarbeitung von Garnelen verbleiben ca. 40 – 50 % des Rohmaterials im Abfall (Schalen, Köpfe und Schwänze) mit einer Trockenmasse von 25 – 30 % (Tabelle 3). Der Abfall bzw. die Nebenprodukte bestehen überwiegend aus Wasser. In der Trockenmasse (TM) liegt der Massenanteil von Proteinen bei ca. 45 %.

Tabelle 3: Bestandteile von Garnelen und Eigenschaften der Nebenprodukte

Garnelen-Spezies	Massenanteil [%]		Massenanteil [%] in Bezug auf		
			Nebenprodukt		TM
	Fleisch	Neben-produkt	Wasser	Trocken-masse (TM)	Protein
Penaeus monodon (Lee et al., 1999)	60,0	40,0	74,9	25,1	54,3
Penaeus monodon (Ngoan et al., 2000)	56,3	43,7	75,4	24,6	49,6
Penaeus monodon (Lertsutthiwong et al., 2002)	55,0	45,0	75,9	24,1	37,1
Penaeus monodon (Eigene Messung)	53,4	46,6	76,5	23,5	37,1
Penaeus vannamei (Nhan, 2011)	54,5	45,5	-	-	-
Mittelwert	**55,8**	**44,2**	**75,7**	**24,3**	**44,5**

Das Massenverhältnis 60/40 von Fleisch zu Nebenprodukten lässt sich durch garnelenverarbeitende Betriebe in Vietnam bestätigen (Minh Phu Co., 2015, Nhan, 2011). Das

Nebenprodukt stammt hauptsächlich von zwei für den Export wichtigen Garnelenspezies „White Leg Shrimp“ (Penaeus vannamei) und „Black Tiger Shrimp“ (Penaeus monodon) aus der Familie der Penaeidae, vgl. Abbildung 10.

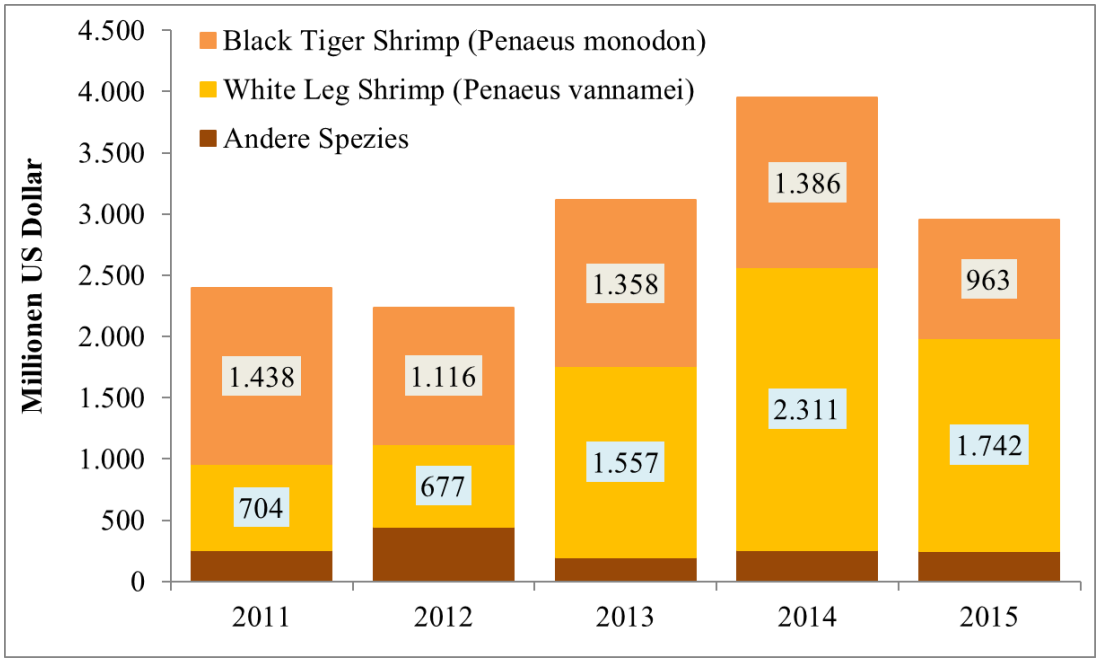


Abbildung 10: Verhältnis der Garnelenspezies beim Export (VASEP, 2016b)

Chemisch setzt sich die Trockenmasse des Nebenproduktes aus Proteinen, Asche (anorganische Bestandteile wie Mineralien), Chitin und anderen Inhaltsstoffen wie Lipiden und Farbstoffen kleinerer Konzentrationen zusammen.

Tabelle 4: Lebensmittelanalyse der Trockenmasse des Nebenproduktes nach Trung et al. (2009)

Bestandteile	Gew.	Garnelenspezies	
		Penaeus monodon	Penaeus vannamei
Asche (Mineralien)	%	28,9	24,6
Rohprotein	%	45,6	47,4
Chitin	%	19,1	18,3
Fett	%	4,4	4,7
Rest	%	2,0	5,0
Carotinoide	mg/kg	143,0	130,0

Tabelle 4 zeigt den prozentualen Anteil der Inhaltstoffe bezogen auf das Trockengewicht (TM): Rohprotein 45 – 47 %, Mineralien 25 – 29 % und Chitin 18 – 19 %. Die Verteilung der Hauptbestandteile Protein, Mineralien und Chitin in den Nebenprodukten

unterscheidet sich kaum zwischen White Leg und Black Tiger Shrimp. Durch eine Fraktionierung lassen sich detaillierte Informationen über die Zusammensetzung der Garnelenschalen gewinnen.

Gewinnung von Chitin

Die Gewinnung von Chitin aus Krustentierpanzern basiert grundsätzlich auf zwei Aufschlussschritten: (1) Entfernung von Proteinen (Deproteinierung) und (2) Entfernung von Mineralien (Demineralisierung), hauptsächlich in Form von Calciumcarbonaten, aus den Schalen. Im industriellen Maßstab findet der Aufschluss nach der klassischen Methode mit Chemikalien statt, vgl. Abbildung 11 (Vázquez et al., 2013).

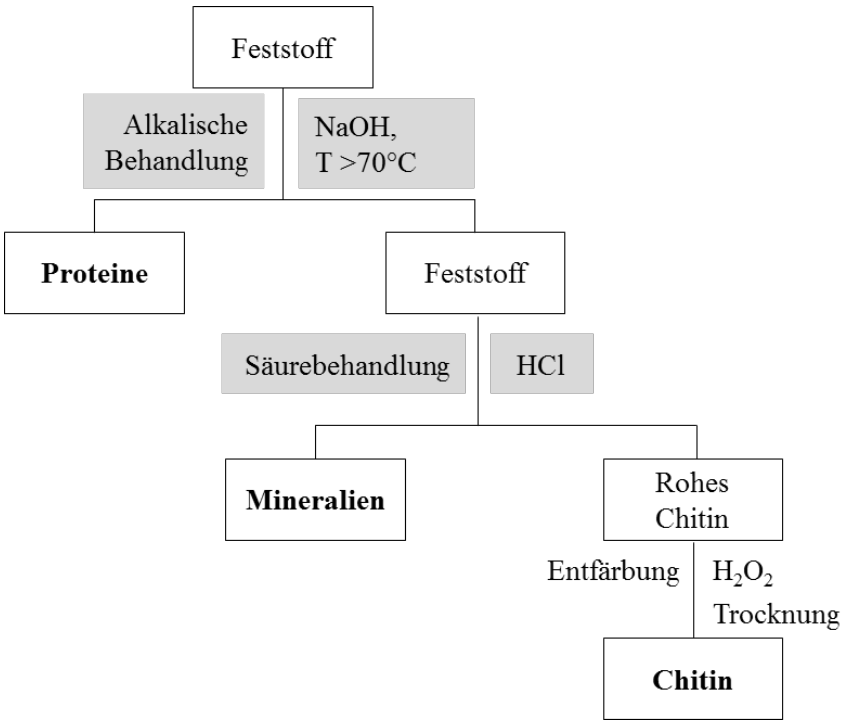


Abbildung 11: Fließschema zur Aufbereitung von Chitin nach nasschemischem Verfahren nach Vázquez et al. (2013)

Natriumhydroxid (NaOH) wird eingesetzt, um assoziierte Proteine unter hoher Temperatur zu entfernen. In einem zweiten Schritt wird unter Einsatz von Salzsäure (HCl) demineralisiert (Lertsutthiwong et al., 2002). Die Reihenfolge der Bearbeitungsschritte ist je nach Rohstoffquelle und vorgesehener Anwendung von Chitin austauschbar (Synowiecki and Al-Khateeb, 2003). Einige Autoren empfehlen die Demineralisierung als den ersten Schritt, um den Rückstand von Mineralien im Endprodukt zu reduzieren (Tolaimate et al., 2003). Andere Autoren wie beispielweise Lertsutthiwong et al. (2002) haben experimentell festgestellt, dass die Anwendung von Salzsäure nach dem ersten Schritt zur Deproteinierung sich für die Entkalkung als effektiver erwies. In einigen Betrieben werden die Schalen mechanisch und /oder thermisch vorbereitet. Nachgeschaltete Oxidation mittels H_2O_2 oder NaOH wird zusätzlich eingesetzt, um rohes Chitin aus Garnelenschalen (hellrosa) zu entfärben (Vázquez et al., 2013). Die klassische Methode zur

Herstellung von Chitin hat einen hohen Energie-, Wasser- und Chemikalienverbrauch (Diaz-Rojas et al., 2006) und ist somit kein nachhaltiger Prozess (Vázquez et al., 2013).

Es hat sich gezeigt, dass sowohl prozessintegrierte Maßnahmen zur Prozessoptimierung als auch Maßnahmen zur Emissionsminderung für einen nachhaltigen Betrieb eingesetzt werden müssen. Zur Prozessoptimierung wurden Enzyme anstelle von Alkalien zur Deproteinierung eingesetzt (Jo et al., 2008, Gildberg und Stenberg, 2001, Manni et al., 2010). Alternativ wurden organische Säuren, beispielweise von Milchsäurebakterien gebildete Milchsäure, für beide Aufschlussphasen - Demineralisierung und Deproteinierung - untersucht (Bautista et al., 2001, Jung et al., 2007, Khanafari et al., 2008, Bueno-Solano et al., 2008). Jedoch verbleiben nach einem solchen Aufschluss erhebliche Reste von Calciumsalzen und Proteinen im Endprodukt Chitin, die nachträglich eine mildere chemische Behandlung erfordern (Roberts, 2008). Bisher wurden aufgrund der Prozessführung und Betriebskosten alternative Verfahren vor allem in der Forschung betrachtet.

Die Wiedernutzung von Nebenprodukten der Garnelenverarbeitung, die bisher als Abfall definiert werden, hat eine ökologische und ökonomische Bedeutung. Zum einen wird der Anteil des festen Abfalls minimiert, zum anderen der organische Wertstoff Chitin für weitere Anwendungen gewonnen. Des Weiteren bestehen Krustentierschalen neben Chitin aus weiteren wertvollen Inhaltstoffen wie Proteinen und Mineralien sowie Karotinoiden, die bisher bei der Chitingewinnung vernachlässigt und beim aktuellen Stand der Technik in den Teilströmen nach dem alkalischen und sauren Aufschluss gemeinsam mit den eingesetzten Chemikalien entsorgt werden.

Laut Trung (2009) fallen in Vietnam jährlich ca. 200.000 Tonnen Garnelenpanzer an, die aus großen Verarbeitungsbetrieben der Fischindustrie sortier- und verfügbar sind. Das entspräche auf das Trockengewicht umgerechnet ca. 22.000 Tonnen Protein und 14.000 Tonnen Mineralien, die als Ergänzungsmittel in Tierfutter (Gildberg und Stenberg, 2001) wiederverwendet werden könnten.

Die Teilstromabtrennung und -behandlung in der Chitinproduktion bieten die Möglichkeit zur stofflichen Rückgewinnung und zur Erhöhung der Wassernutzungseffizienz sowie eine nachhaltige Maßnahme zur Emissionsreduzierung. Über Anwendungen der Membranfiltration zur Aufbereitung des alkalischen Abwasserstroms aus der Chitin-Produktion berichten Zhao und Xia (2009) sowie Benhabiles et al. (2013). Beide Untersuchungen wurden mit Fokus auf einer zweistufigen Filtration UF/NF im Labormaßstab durchgeführt. Bei beiden Anwendungsfällen liegt die CSB-Konzentration im Zulauf unterhalb von 10.000 mg/L.

2.1.4 Potentiale zur Wertstoffrückgewinnung bei der Haar- und Textilpflegemittelproduktion

Ausgangslage

Schönheitspflege und Haushaltspflege umfassen einerseits die Produktgruppen Kosmetik und Körperpflegeprodukte sowie andererseits Wasch-, Pflege- und Reinigungsmittel. Sie gehören zu den sogenannten FMCG (Fast Moving Consumer Goods) der Konsumgüterindustrie, die einen Grundbedarf des täglichen Lebens abdecken (IKW, 2015 und IKW, 2018). Die Hersteller von Konsumgütern zählen als Branchen und Subbranchen zum verarbeitenden Gewerbe. Zu den größten Konsumgüterherstellern zählen weltweit Nestlé, Procter & Gamble und Unilever. In Deutschland sind Henkel und Beiersdorf als bedeutende Produzenten zu nennen.

Tabelle 5: Weltweiter Markt in Bereichen der Schönheits- und Haushaltspflegeprodukte (Marktvolumen in Milliarden Euro) (IKW, 2015 und IKW, 2018)

Weltweit	**2014**	**2017**
Europa	101	130
USA	68	102
China	44	62
Japan	25	40
Brasilien	22	35

Europa	**2014**	**2017**
Deutschland	17,5	16,3
Großbritannien	15,1	14,5
Frankreich	14,8	13,2
Italien	13	10,4
Spanien	9	7,8

Mit einem Marktvolumen von über 100 Milliarden Euro ist Europa weltweit der größte Markt für Schönheits- und Haushaltspflegeprodukte, der sich in den letzten Jahren stabil entwickelt hat (IKW, 2015 und IKW, 2018). Nach Ländern sind die USA, China, Japan und Brasilien die größten Verbraucher. Innerhalb Europas liegt Deutschland vor Großbritannien, Frankreich, Italien und Spanien (Tabelle 5). Der Verbraucher in Europa gibt im Jahr durchschnittlich 173 Euro, in Deutschland 211 Euro aus (IKW, 2015). Gemeinsam mit Osteuropa, Afrika, dem Nahen Osten und Lateinamerika gehört die asiatisch-pazifische Region zu den neuen Märkten, die zwei Drittel des globalen Wachstums des gesamten Schönheitsmarktes ausmachen (L´Oréal, 2017).

Haarpflege stellt innerhalb des Kosmetikmarktes mit einem Marktanteil von 20 % die zweitgrößte Warengruppe dar und umfasst hier neben Pflegeprodukten wie Shampoos, Haarspülung und Haarwasser auch Styling-Produkte wie Haarsprays und Färbemittel (Statista Consumer Market Outlook, 2018). Das umsatzstärkste Segment im Haushaltspflegemarkt sind Textilpflegeprodukte wie Vollwaschmittel, Weichspüler, Fein- und Spezialwaschmittel, Colorwaschmittel in Form von Pulvern, Tabs oder Flüssigkeiten, die einen Anteil von 49 % des Haushaltspflegemarktes repräsentieren (Statista Consumer Market Outlook, 2017). Zwischen 2010 und 2021 stieg das Marktvolumen weltweit

mit Wachstumsraten von 2,6 % für Haarpflege und mit 2,5 % für Textilpflege. (Statista Consumer Outlook, 2017 und 2018)

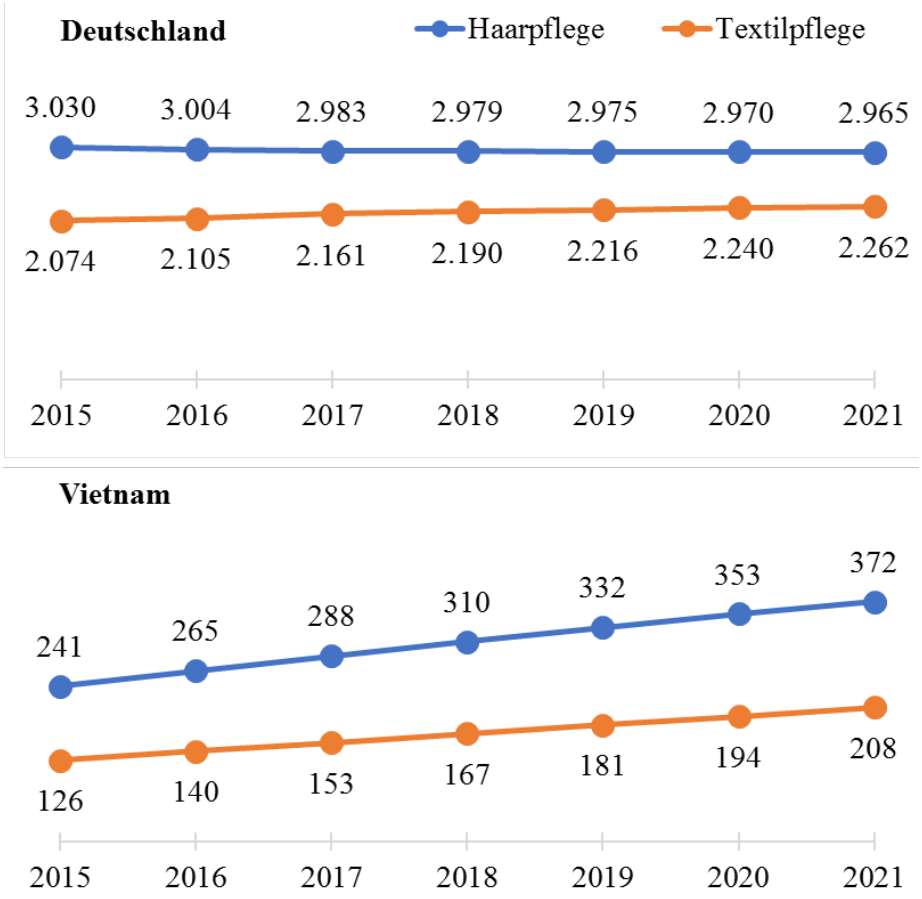


Abbildung 12: Umsatzentwicklung und Marktprognose für Haarpflege und Textilpflege in Deutschland und Vietnam, in Millionen Euro (Statista, 2018a und 2018b)

Für den Zeitraum 2015 – 2018 zeigt Vietnam einen kontinuierlichen Zuwach des Verbrauchs beider Warengruppen, der tendenziell in den nächsten 3 Jahren weiter steigen wird (Abbildung 12). In Deutschland ist der Umsatz der Haarpflegeprodukte in den letzten Jahren leicht gesunken. Dieser Trend bleibt in den nächsten Jahren unverändert. Der Umsatz im Segment Textilpflege betrug 2018 etwa 2.190 Mio. Euro, höher als der Vorjahreswert. Trotz der prognostizierten Umsatzzunahme in den nächsten Jahren verlangsamt sich das Wachstumstempo. Das Umsatzvolumen von beiden Warenkategorien liegt allerdings auf dem deutschen Markt zehnfach höher als auf dem vietnamesischen.

Waschpflege

Weichspüler gehören zur Gruppe der Nachbehandlungsmittel zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften der Wäsche (Wagner, 2010). Anionische und nichtionische Tenside in Waschmitteln verstärken die Reinigungsleistung, führen jedoch aufgrund des Fehlens von Calcium- und Magnesium-Tensiden zu einer Aufrauung der Wäsche. Durch die Zugabe von Weichspülern in der Endwaschstufe wird der Oberflächenzustand von Textilien aus Naturfasern wie Baumwolle und Wolle glatt und flaumiger (Smulders, 2012). Die Grundstoffe von Weichspülern sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Inhaltsstoffe in Weichspülmitteln und deren Funktionen (Wagner, 2010)

Stoffgruppe	**Funktionen**
Kationische Tenside	Wirken der Trockenstarre von Textilien entgegen und bewirken somit eine größere Weichheit
Emulgatoren (nichtionische Tenside)	Lösungsmittel für Herstellung, Abfüllung und Transport
Organische Lösungsmittel	Verleihen den behandelten Textilien einen angenehmen Geruch
Duftstoffe	Stabilisator, erhält die gleichmäßige Verteilung der Inhaltsstoffe
Konservierungsstoffe	Verhindern das Verderben des Produkts durch Mikroorganismen
Farbstoffe	Erleichtern die visuelle Unterscheidbarkeit der Duftvarianten
Wasser	Lösungsmittel

Abgesehen von Wasser sind kationische Tenside seit dem Jahr 2000 mit einen Massenanteil von etwa 5 bis maximal 15 % ein wesentlicher Bestandteil von Weichspülern (Abbildung 13). Im Jahr 2009 wurde dieser Anteil auf 5 % reduziert (Wagner, 2010). Bei kationischen Tensiden handelt es sich häufig um quartäre Ammoniumverbindungen mit üblicherweise zwei langen (C16/C18)-Alkylketten und einem Molgewicht von unter 1.000 g/mol (Murphy, 2014). Die gesetzlichen Vorgaben in Deutschland fordern mit Blick auf die Abbaubarkeit einen Anteil anderer Inhaltstoffe, wie Parfümöle, Konservierungsstoffe, Farbstoffe und Lösungsmittel von unter 2 % (Weichspüler, Fakten, Pro und Contra, 2009).

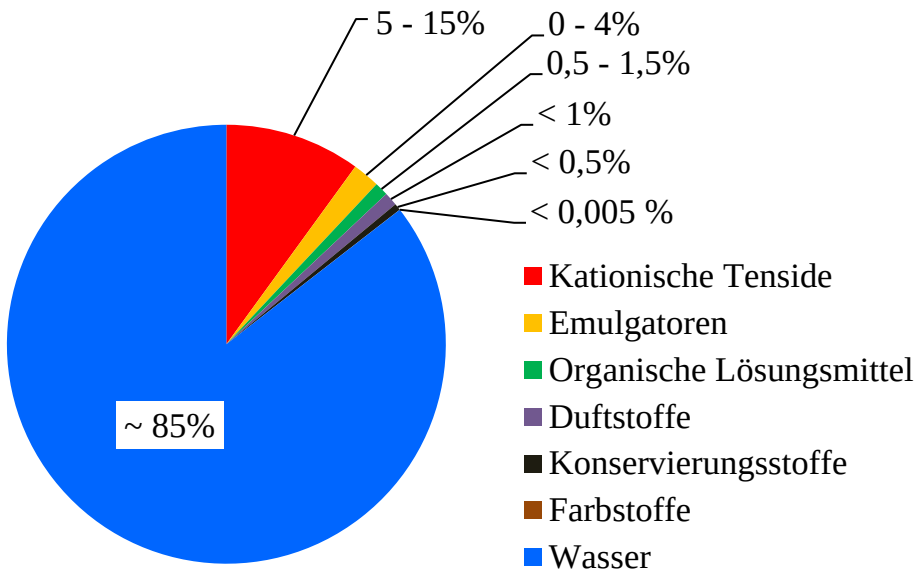


Abbildung 13: Zusammensetzung von Weichspülmitteln (Wagner, 2010)

Haarpflege

Shampoo soll sowohl bei weichem wie auch bei hartem Wasser gut reinigen, die Kopfhaut und Haare nicht zu stark entfetten, richtig schäumen und schleimhautverträglich sein (Barel et al., 2009). Diese Wirkungsanforderungen charakterisieren die Zusammensetzung eines modernen Shampoos. Hinzu kommen Anforderungen an die biologische Abbaubarkeit sowie geringe Kosten bei gleichzeitiger chemischer und physikalischer Stabilität. Dementsprechend hat sich Shampoo im Laufe der Zeit zu einem High-Tech-Produkt entwickelt, dessen Rezepturen aus 10 bis 30 Bestandteilen bestehen können. Diese unterscheiden sich je nach Marke, Sorte und Anwendungsgebiet. (Schrader, 1989, Umbach, 2004)

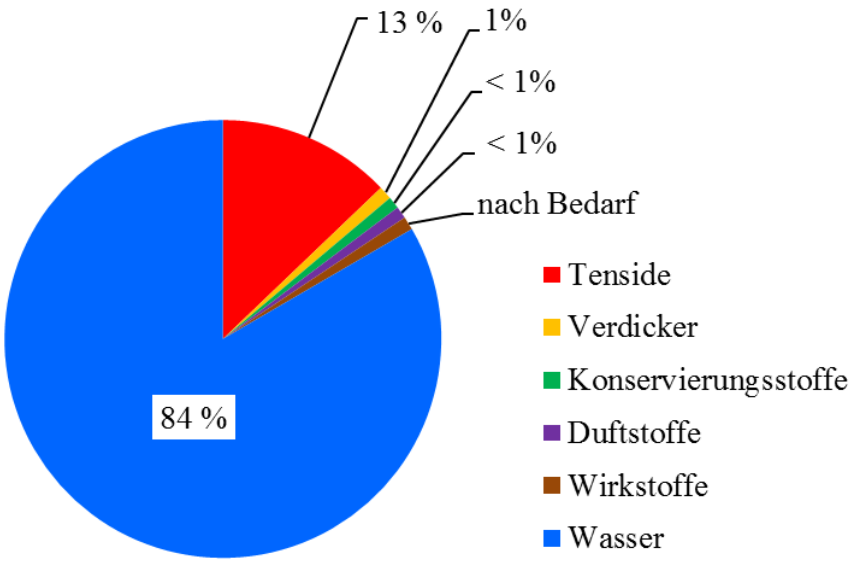


Abbildung 14: Zusammensetzung von Shampoos (Riedel, 2004)

Die übliche Zusammensetzung und das Mengenverhältnis der Inhaltstoffe sind in Abbildung 14 dargestellt. Im Wesentlichen setzt sich Shampoo aus drei Hauptbestandteilen zusammen. Dazu gehören Tenside als waschaktive Substanzen, Pflege- und Wirkstoffe zur Haarbehandlung (zum Beispiel Antioxidantien, UV-Filter, Antischuppen-Wirkstoffe, volumengebende Wirkstoffe) und Hilfsstoffe (Konditionierungsstoffe, Verdickungsmittel, Konservierungsstoffe, Farbstoffe und Duftstoffe) zur Modifizierung der Wirkung der Tenside (Trüeb, 2007).

Tenside in Shampoos und Weichspülern

Tenside sind organische Substanzen. Sie haben vielseitige Anwendungen aufgrund ihrer bemerkenswerten Fähigkeit, sich in Lösungen selbst zu assoziieren, Oberflächen- und Grenzflächen-Eigenschaften signifikant zu beeinflussen und sich in Mizellen zu lösen (Cosgrove, 2009). Als oberflächenaktive Mittel werden Tenside in zahlreichen industriellen Produktionen verwendet, insbesondere dort, wo große Oberflächen, Modifikationen der Grenzflächenaktivität oder Stabilität kolloidaler Systeme erforderlich sind, wie beispielsweise bei der Verarbeitung von Nahrungsmitteln, Agrochemikalien, Pharmazeutika, Schmiermitteln, Waschmitteln und Additiven (Schramm et al., 2003).

Tenside bestehen aus einem lipophilen und einem hydrophilen Teil, dem sogenannten "Schwanz" bzw. "Kopf". Lipophile Schwänze sind üblicherweise Kohlenwasserstoffketten, polymere Kurz- oder Siloxanketten. Hydrophile Köpfe tragen eine elektrische Ladung oder besitzen in vielen Fällen eine polare Gruppe mit Sauerstoffatomen. In Abhängigkeit von der Art des hydrophilen Teils werden Tenside in drei Kategorien eingeteilt: ionische (anionische und kationische), zwitterionische (oder amphotere) und nichtionische. (Myers, 2006)

In Shampoos werden anionische, amphotere und nichtionische Tenside eingesetzt. Anionische Tenside werden als Waschrohstoffe bezeichnet, die die Reinigung bewirken (Riedel, 2004). Alkylethersulfate, insbesondere Natriumalkylethersulfate, sind die bedeutendsten anionische Tenside für Shampoos. Amphotere und nichtionische Tenside werden für ihre sehr gute Haut-, Schleimhautverträglichkeit, für die Erhöhung der Pflegewirkung von Zusatzstoffen und für die ergänzenden Effekte auf die Waschkraft bevorzugt in Kombination mit anionischen Tensiden eingesetzt. Amidoprophylbetaine und Amphoacetate/Amphodiacetate (amphotere Tenside) sowie Alkylpolyglykoside und Sorbitanester (nichtionische Tenside) werden in Shampoos relativ häufig verwendet (Riedel, 2004).

Die wesentlichen Wirksubstanzen von Weichspülmitteln sind kationische Tenside (Wagner, 2010). In Bezug auf die anderen Hauptklassen von Tensiden, nämlich anionische und nichtionische, stellen die kationischen Substanzen einen relativ geringen Teil der weltweiten Tensidproduktion dar, wahrscheinlich weniger als 10% der Gesamtproduktion. Aufgrund ihrer Adsorption an Oberflächen oder Oberflächenmodifizierung

werden kationische Tenside als Korrosionsschutzmittel, Flotationskollektoren, Haarpflegemittel, Weichspüler und Bakterizide eingesetzt. Diese Oberflächen, z.B. Fasern, Kunststoffe, Haare und Zellmembranen, sind ursprünglich negativ geladen (Myers, 2006). Seit 1991 finden Esterquats, am häufigsten TEA-Esterquat, durch ihre gute Umweltverträglichkeit und leichte biologische Abbaubarkeit als Standardwirkstoffe in Haushaltsweichspülern Anwendung (Wagner, 2010).

Produktion von Shampoos und Weichspülern

Hersteller von Shampoos oder Weichspüler bieten in der Regel unterschiedliche Produktreihen an. Aus diesem Grund werden bevorzugt Mehrproduktanlagen eingesetzt. Um den Wechsel von Produktvarianten einwandfrei zu realisieren, wird der Prozess im Batch betrieben, der prinzipiell auf dem Vermischen der unterschiedlichen Ausgangsstoffe basiert.

Für die Reinigung von Rohrleitungen und Prozessreaktoren wird aufgrund strenger Hygienevorschriften deionisiertes Wasser verwendet, um Verunreinigungen der neuen Charge zu vermeiden. Im Reinigungsablauf entstehen Spülwässer unterschiedlicher Konzentration und Zusammensetzung, die mit erheblichen Produktmengen beladen sind und in einer Abwasserreinigungsanlage behandelt werden müssen. Der bisherige Umgang führt zu hohen Verlusten an Rohstoffen, Zwischen- und Endprodukten, die weiterhin für die erhöhten Kosten für die Prozesswasserbehandlung und Schlammentsorgung verantwortlich sind (Goers et al., 1999).

Tenside enthaltende Spülwässer aus den Reinigungsaktivitäten sind ein erhebliches Umweltproblem nicht nur in der Waschmittel- und Kosmetikindustrie, sondern auch in anderen Branchen (Suárez et al., 2012). Dies gilt auch für die CIP (cleaning-in-place) Anlagen in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie, die große Mengen an Reinigungsmittel benötigen. Bei der Mitbehandlung von anderen Abwasserteilströmen limitieren Prozesswässer mit hoher Tensidkonzentration das Bakterienwachstum. Diese Effekte können die Abbaurate verlangsamen und schließlich den biologischen Prozess verhindern (Dhouib et al., 2003). Nicht biologisch-abbaubare Tenside verbleiben im Ablauf der biologischen Abwasserreinigungsanlage und verhindern die Wiederverwendung des gereinigten Abwassers für z.B. Bewässerung, Fischteiche und Industrie. Der aufgrund der Tenside schäumende Ablauf darf nicht in den Vorfluter eingeleitet werden (Narkis und Weinberg, 1989). Bei anionischen und nichtionischen Tensiden ist mit chronischer Toxizität für das Leben aquatischer Organismen ab einer Konzentration von 0,1 mg/L zu rechnen, während diese Konzentration bei kationischen Tensiden geringer liegt (Lewis, 1991).

Verfügbare Technologien für eine End-of-pipe-Behandlung sind nach der Literatur Fällungs- und Flockungsverfahren (Aboulhassan et al., 2006, Aygun und Yilmaz, 2010, El-Gohary et al., 2010), Oxidationsverfahren (Lin et al., 1999, Paphane und Ramirez,

2013), aerobe Behandlungsverfahren oder eine Kombination aus verschiedenen Verfahren (Wang et al., 2008). Der hierbei entstehende Schlamm muss weiter behandelt oder ordnungsgemäß entsorgt werden.

Spülwässer aus den Mehrproduktanlagen bestehen aus deionisiertem Wasser und Produkt und sind nichts anderes als verdünnte Produktlösungen. Zur Reduzierung organischer Emissionen in die Kläranlage stellt sich die Rückgewinnung anstelle einer Behandlung als besonders geeignet dar, die mit dem Teilstrommanagement und der Wiederverwendung von zurückgehaltenen Produkten eng verbunden ist (Cauwenberg und Linclau, 2015).

2.2 Grundlagen der Membranverfahren

2.2.1 Allgemeines

Membranverfahren sind physikalische Prozesse zur stofflichen Trennung. Ein oder mehrere Elemente eines Gemisches werden durch die Selektivität der eingesetzten Membran zurückgehalten (Letterman, 1999). In einer geschlossenen Filtrationseinheit werden die zugeführte Lösung als Feed, die durchgelassenen Komponenten als Permeat und die zurückgehaltenen Komponenten als Konzentrat (auch Retentat) bezeichnet. In Abbildung 15 ist das Trennprinzip schematisch dargestellt.

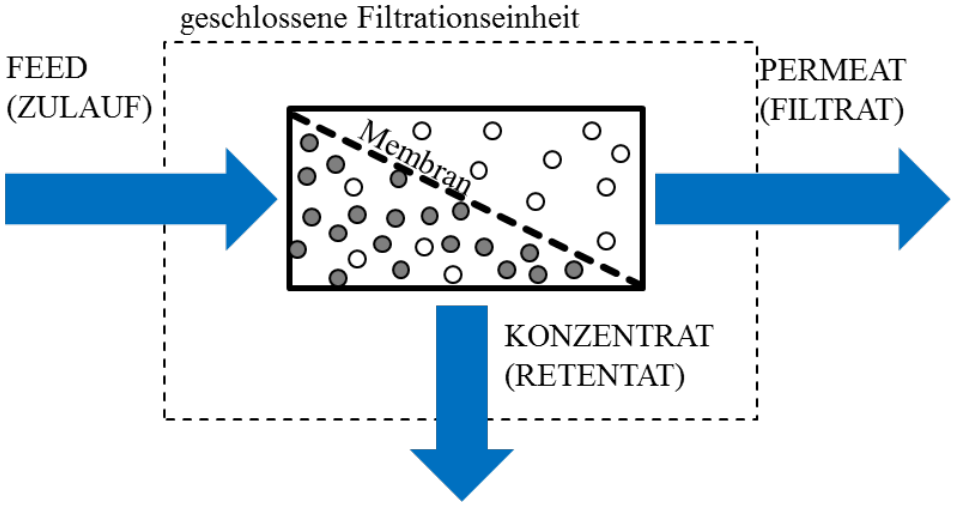


Abbildung 15: Trennprinzip von Membranverfahren nach Melin und Rautenbach (2007)

Die wichtigen Eigenschaften der Membran lassen sich durch zwei Kenngrößen darstellen: Membranselektivität und Membraneffizienz. Die *Selektivität* beschreibt das Trennvermögen der Membran, die zwischen durchgehenden und separierenden Komponenten eines Gemisches unterscheidet. Der *Fluss* oder *Flux* stellt die Durchsatzleistung von permeierenden Komponenten durch die Membran unter vorgegebenen Betriebsbedingungen dar (DWA Themen, 2007). Neben der Selektivität dient häufig den Rückhalt als Maß für die Trennschärfe von Membranen (s. Abschnitt 3.1.3).

In Abhängigkeit von den Trenngrenzen und den betrieblichen Druckdifferenzen lassen sich die druckgetriebenen Membranverfahren vier Gruppen zuordnen: Mikrofiltration (MF), Ultrafiltration (UF), Nanofiltration (NF) und Umkehrosmose (UO). Die Aufteilung der Membranverfahren in diese Gruppen entspricht den zugehörigen Trennaufgaben. Lassen sich suspendierte Feststoffe im flüssigen Medium durch MF und UF anhand der Partikelgrößen trennen, selektieren NF und UO gelöste Substanzen nach Molekülgrößen, Ladung und Wertigkeit (Melin und Rautenbach, 2017). Mit Bezug auf weitere Kriterien, wie Transportmechanismen, Membranmaterialien, Struktur und Morphologie sowie Betriebsweise (s. Tabelle 7), können Membranen und Membranverfahren weiter klassifiziert werden.

Tabelle 7: Kriterien zur möglichen Zuordnung der druckgetriebenen Membranverfahren (Melin und Rautenbach, 2007)

	Kriterien zur Klassifizierung	Membrantyp/Membranverfahren
1	Trennbereich und Druckdifferenzen	
	0,1 - 1µm und 0,5 - 5 bar	Mikrofiltration (MF)
	0,004 - 0,1 µm und 0,5 - 10 bar	Ultrafiltration (UF)
	0,001 - 0,005 µm und 5 - 40 bar	Nanofiltration (NF)
	< 0,001 µm und 5 - 120 bar	Umkehrosmose (UO)
2	Transportmechanismus	Lösungsdiffusionsmembranen Porenmembranen
3	Werkstoffe	Organische Membranen Anorganische Membranen
4	Struktur und Morphologie	Poröse vs. dichte Membranen Symmetrische vs. asymmetrische Membranen
5	Betriebsweise	Dead-End Filtration (statische Filtration) Cross-Flow Filtration (Querstrom-Filtration) Rotationsfiltration (dynamische Cross-Flow Filtration)

Polymer- und Keramikmembranen

Kernstück der Membranverfahren ist die Membran. Die Eigenschaften der Trennschicht hinsichtlich Werkstoff, Struktur und Morphologie sowie hydrophilem und hydrophobem Charakter haben direkten Einfluss auf die Selektivität der Membran (Chang et al., 2002). Die Auswahl von Membranmaterialien hängt eng mit den Trennaufgaben zusammen.

Die am häufigsten verwendeten Polymere sind Polysulfon (PS), Polyethersulfon (PES), Cellulose und Cellulosederivate, Polyamide (PA), Polyvinylidenflourid (PVDF) und Polyacrylnitril (PAN) (Sparks und Chase, 2011). Von diesen stellen Polyamide und Celluloseacetat die wichtigsten Membranmaterialien für die Umkehrosmose im Bereich der Trinkwasseraufbereitung und Meerwasserentsalzung dar (Peinemann und Nunes, 2006). Bei NF-Membranen wird zumeist Polysulfon für die poröse Stützschicht aufgrund des hydrophoben Charakters verwendet (Berg, 2002).

Neben den organischen Membranmaterialien gewinnen anorganische Werkstoffe wie Gläser, Kohlenstoff, Keramik und Edelstähle zunehmend Bedeutung, da sie sich durch hohe Temperaturresistenz, verbesserte chemische Beständigkeit, keine Kompaktierung gegenüber hohe Drücken und geringere Alterung auszeichnen (Melin und Rautenbach, 2007). Wichtige Vertreter sind keramische Werkstoffe, insbesondere oxidkeramische

Materialien aus Al_2O_3, ZrO_2 und TiO_2 (Voigt und Tudyka, 2006). Keramische Membranen sind Porenmembranen, die aufgrund der porösen Struktur meist im Bereich der Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt werden (Voigt et al., 2013). Während die Herstellung keramischer MF- und UF-Membranen seit Anfang der neunziger Jahre zum Stand der Technik gehört, befinden sich die Entwicklung und Herstellung von keramischen Nanofiltrationsmembranen noch in der Anfangsphase (Weber, 2001). Vor- und Nachteile der polymeren und keramischen Membranen sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Vor- und Nachteile von polymeren und keramischen Werkstoffen (Brinkmeyer, 2008)

Polymermembranen	**Keramikmembranen**
(+) Elastizität	(+) hohe thermische, chemische und mechanische Beständigkeit
(+) geringe Dichte	(+) keine Alterung
(+) niedrige Investitionen	(+) Betrieb und Rückspülung bei hohen Drücken ohne Kompaktierung möglich
(+) hohe Packungsdichte	
(-) Alterung	(-) eingeschränkte Geometrie
(-) eingeschränkte thermische und chemische Beständigkeit	(-) hohe Bruchgefahr
(-) niedrige Abrieb- und Druckfestigkeit	(-) hohe Dichte
(-) Kompaktierung bei Drucküberschreitung	(-) hohe Produktionskosten

Struktur und Morphologie von Membranen

Sowohl Polymer- als auch Keramikmembranen sind aufgrund der angestrebten hohen Flussleistung und mechanischen Stabilität überwiegend asymmetrisch aufgebaut.

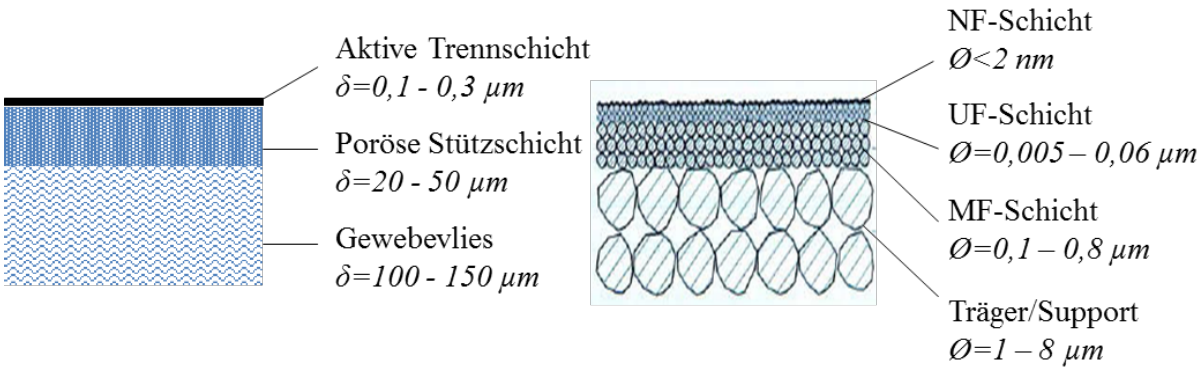


Abbildung 16: Asymmetrischer Aufbau einer Polymermembran nach Berg (2002) (links) und einer keramischen NF-Membran nach Weber (2001) (rechts)

Die asymmetrische Struktur besteht grundsätzlich aus einer dünnen aktiven Trennschicht und einer porösen Stützschicht oder einem Träger (Support). Die Trenn- und Stützschicht werden im Fall organischer Membranen entweder aus einem einzelnen Polymer (Phaseninversionsmembranen) oder aus verschiedenen Polymeren (Kompositmembranen) hergestellt (Melin und Rautenbach, 2007). Den Querschnitt einer Polymer- und Keramikmembran für die Nanofiltration zeigt Abbildung 16.

Eine asymmetrische Dünnfilm-Kompositmembran besteht z.B. aus einer dünnen aktiven Trennschicht aus Polyamid (Dicke $\delta = 0{,}1 – 0{,}2$ µm) und einem mikroporösen Polysulfonträger (Porendurchmesser Ø = 15 nm), der auf einem Polyestervlies aufgebracht wird und für die mechanische Stabilität der Membran sorgt (Peinemann und Nunes, 2006).

Basis einer keramischen Membran ist die Herstellung eines geeigneten Supports, der mit klassischen Formgebungsverfahren hergestellt wird und die Unterstruktur für weitere Trennschichten bildet. Der Träger weist einen grob-porösen Körper und eine Dicke von ca. 1 – 2 mm auf, um eine mechanische Beständigkeit für Belastungen im Filtrationsprozess zu gewährleisten. Auf die Stützschicht werden eine oder mehrere Zwischenschichten aus keramischen Pulvern, wie z.B. α-Al_2O_3 (Porendurchmesser bis 150 nm) und TiO_2 (Porendurchmesser bis 100 nm), in der Regel mit Hilfe der Sol-Gel-Technik aufgebracht. Unter Verwendung spezieller Nanopulver mit Teilchengrößen von 30 – 50 nm und einer Suspension feinerer Nanoteilchen kleiner als 2 nm können entsprechend makroporöse MF-Membranen und grobe UF-Membranen (Puhlfürß et al., 2000) und mikroporöse Trennschichten der Nanofiltration (Voigt und Tudyka, 2006) hergestellt werden. Die sogenannten Strukturporen werden entweder durch zylindrische Kanäle in amorphen oxidischen Schichten oder durch kristallografische Hohlräume gebildet (Voigt und Tudyka, 2006).

Im technischen Maßstab werden die Membranen in Modulbauformen konfiguriert, in einem Gehäuse integriert und als Membranmodule bezeichnet. Sie bilden das Kernstück einer Membrananlage und werden oft mit einem Eingangsstrom (Feed) und zwei Ausgangsströmen (Permeat und Konzentrat) in einem sogenannten 3-End-Modul konzipiert. Als Variationen der Modulgeometrie sind Platten-, Kissen- und Wickelmodul aus Flachmembranen sowie Rohr-, Kapillar- und Hohlfasermodul aus Schlauchmembranen zu unterscheiden (Melin und Rautenbach, 2007).

Betriebsweise

Hinsichtlich der Betriebsweise ergeben sich die Dead-End-Filtration (statische Filtration) und Cross-Flow-Filtration (nach dem Querstromprinzip). Die statische Betriebsführung lässt sich durch die Bildung eines Filterkuchens, den Anstieg des Druckverlusts und die schnelle Flussreduzierung während der Filtrationszeit charakterisieren. Bei Medien mit hohem Feststoffgehalt läuft diese Filtrationsweise Gefahr, zu Membranverblockungen zu führen. Zur Verbesserung der Flussleistung kann eine Querströmung an der

Membranoberfläche erfolgen, die mithilfe einer Überströmungspumpe (statische Cross-Flow-Filtration) erzeugt wird (Sparks und Chase, 2011). Bei rotierenden Filtrationssystemen, der sog. dynamischen Cross-Flow-Filtration, wird die Überströmung nicht durch eine Pumpe erzeugt, sondern durch die Rotation der Scheibenelemente erreicht (Mohr, 2010, Voigt und Tudyka, 2006). Dabei lässt sich das Filtrat im Unterdruck absaugen.

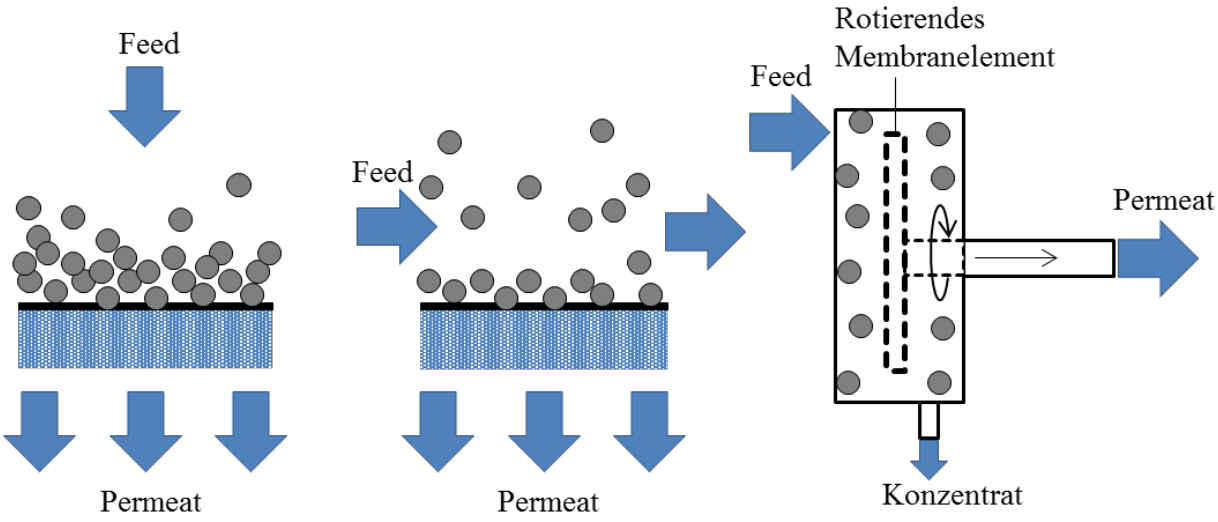


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Dead-End-Filtration (links), der statischen (Mitte) und dynamischen Cross-Flow-Filtration (rechts) nach Melin und Rautenbach (2007)

In der vorliegenden Arbeit wurden MF- und NF-Membranen halbtechnisch untersucht. Bei der Nanofiltration kommen sowohl keramische als auch polymere Membranen zum Einsatz. Zur Charakterisierung einer polymeren NF-Membran wird der Molecular Weight Cut Off (MWCO) angegeben. Er ist als nominelle Ausschlussgrenze definiert, bei der 90 % der Moleküle eines bestimmten Molgewichts zurückgehalten werden. Bei der Nanofiltration liegt der MWCO in der Größenordnung von 200 Da während die Ausschlussgrenze unterhalb von 2 nm liegt (Koros et al., 1996). Bei keramischen NF-Membranen werden die Angaben der Porengröße und der Porosität zur Charakterisierung der Membran verwendet. Die Porosität einer Membran gibt das prozentuale Porenvolumen in einer Membran an und kann mit Hilfe der N_2-Gasadsorptionsmethode bestimmt werden (Voigt und Tudyka, 2006).

2.2.2 Stofftransport in Membranen

Triebkraft für den Stofftransport

Der Stofftransport und Stoffaustausch in Membranverfahren wird durch das thermodynamische Gleichgewicht, auch das Membrangleichgewicht genannt, zwischen zwei flüssigen Mischphasen beschrieben (Schneider, 1993). Die Komponenten (Moleküle, Partikel oder Ionen) dringen aus der ersten Phase über die Membran in die zweite Phase

unter der Einwirkung der Triebkraft *F* (N/mol) ein. Die mittlere Größe der Triebkraft entspricht dem Verhältnis zwischen dem Gradient des elektrochemischen Potentials $\Delta\mu$ (kJ/kmol) und der Membrandicke δ_M (m), vgl. Gleichung 1 (Mulder, 1991). In der vorliegenden Arbeit sind die verwendeten Membranen keinem elektrischen Feld ausgesetzt. Somit fällt das elektrische Potential als Triebkraft aus und $\Delta\mu$ beschreibt lediglich das chemische Potential.

Gleichung 1: $$F = \frac{\Delta\mu}{\delta_M}$$

Bei unveränderter Triebkraft erreicht im idealen Fall der Fluss *J* (µm/s) durch die Membran den Gleichgewichtszustand. Ein Zusammenhang zwischen J und F wird über den Proportionalitätsfaktor A_f nach der empirischen Gleichung 2 dargestellt, die grundsätzlich als Blackbox bezeichnet wird (Cheryan, 1990). Das Verhältnis J = f(F) beinhaltet keine Angaben zu physikalischen und chemischen Vorgängen in der Membran (Mulder, 1991). Bei einem Gemisch von vielen Komponenten lässt sich die Anwendung dieser Gleichung nicht realisieren, da die Korrelation zwischen J und F nichtlinear sein wird. Der Faktor A gibt an, wie schnell ein Stoff durchfließt und zugleich wie hoch sich der Membranwiderstand darstellt.

Gleichung 2: $$J = A_f \cdot F$$

Aus den beiden ersten Gleichungen lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential und dem Fluss in Gleichung 3 darstellen.

Gleichung 3: $$J = A_f \cdot \frac{\Delta\mu}{\delta_M}$$

Der Stofftransport basiert auf der Differenz des chemischen Potentials und hängt dadurch mit den Veränderungen dieses Potentials unter Betriebsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Druck) und dessen Einfluss auf die Komponenten im System zusammen.

Unter isothermen Bedingungen (konstante Temperatur) beschreibt die Gleichung 4 die Abhängigkeit des chemischen Potentials eines ungeladenen Stoffs i von Druck p (bar) und Konzentration. Dabei sind das chemische Standardpotential μ_i^0 (kJ/kmol) und die allgemeine Gaskonstante R (J/(mol·K)) konstant während die Aktivität a_i (-) zur Molkonzentration proportional ist. V_i (m³/kmol) steht für molares Volumen.

Gleichung 4: $$\mu_i = \mu_i^0 + RTlna_i + V_i p$$

Anhand der Gleichung 5 lässt sich der osmotische Druck π_i (bar) in Abhängigkeit von der Aktivität a_i bzw. im Falle verdünnter Lösungen der Konzentration c_i (mol/m³) definieren.

Gleichung 5: $$\pi_i = -\frac{RT}{V_i} ln a_i == -\frac{RT}{V_i} ln c_i$$

Gleichung 6 beschreibt die Triebkraft des Stofftransports über die Differenz des chemischen Potentials des Stoffs i, die den Gradient des osmotischen und des transmembranen Drucks, jeweils zwischen Feed- und Permeatseite, zusammen erfasst.

Gleichung 6: $$\Delta\mu_i = -V_i \Delta\pi_i + V_i \Delta p = V_i(\Delta p - \Delta\pi_i)$$

$$= V_i\left[(p_F - p_P) - \left(\pi_{i,F} - \pi_{i,P}\right)\right] = V_i \cdot \Delta p + RT \cdot ln\frac{c_{i,F}}{c_{i,P}}$$

Wird der osmotische Term vernachlässigt, z.B. bei der Ultrafiltration makromolekularer Lösungen, hängt der Unterschied des chemischen Potentials und anschließend der Fluss lediglich von der Druckdifferenz ab (s. Gleichung 7).

Gleichung 7: $$\Delta\mu_i = V_i \Delta p = V_i[(p_F - p_P)]$$

Es ist eine komplexe Aufgabe, den Transport an und in die Membran mathematisch zu formulieren, da der Trennprozess von vielen Einfluss- und Zustandsgrößen abhängig ist. Wechselwirkungen zwischen Membran und Medium und verschiedene Transportmechanismen, die gleichzeitig vorkommen, sind zu berücksichtigen. Zur mathematischen Beschreibung des Stofftransports gibt es in der Literatur diverse Ansätze, die sich in Bezug auf den Aufbau und die Beschaffenheit der Membran (membranabhängige Modelle) oder über reine Phänomenologie unterscheiden (Gallenkemper, 2005, Salehi, 2014).

Im Gleichgewichtsfall müssen die zurückgehaltenen Komponenten des Filtrationsprozesses wieder in den Strömungskern zurücktransportiert werden. Der Rücktransport kann aufgrund verschiedener physikalischer Effekte über Diffusionsmodelle (Gel Permeation Model, Osmostic Pressure Modell) oder hydrodynamische Modelle (Ablagerungsmodelle, Deckschichtmodelle) beschrieben werden. Der Einfluss dieser Effekte auf den Permeatfluss hängt von der Partikel- und Molekülgröße ab (Schneider, 1993, Gallenkemper, 2005).

Wenn sich eine Membran vereinfacht als Porenmembran und als porenfreie Lösungs-Diffusions-Membran auffassen lässt, lassen sich idealisiert das Porenmodell und das Lösungs-Diffusions-Modell zum Verständnis des Transportmechanismus in der Membran anwenden (Melin und Rautenbach, 2007). Abbildung 18 veranschaulicht den Transportvorgang im Querschnitt in den Membranen.

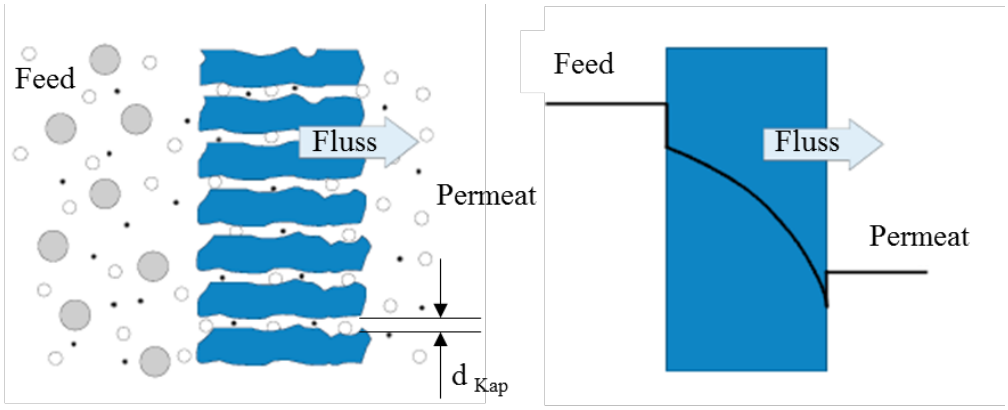


Abbildung 18: Diffusion und Konvektion in einer idealisierten Porenmembran und Lösungs-Diffusions-Membran (Melin und Rautenbach, 2007)

Stofftransport in Porenmembranen

Das Porenmodell beschreibt den konvektiven Transport in die Porenmembranen der Mikro- und Ultrafiltration, der vorwiegend durch die Druckdifferenz zwischen beiden Membranseiten bestimmt wird. Es wird angenommen, dass die Strömung durch eine poröse Membran analog einer Strömung durch Haufwerke beschrieben werden kann. Die Selektivität einer Porenmembran kann durch die Porengrößenverteilung oder eine experimentelle Fraktionsabscheidekurve dargestellt werden (Melin und Rautenbach, 2007). Rechnerisch kann sich das Modell zum Transportvorgang durch zylindrische und amorphe Poren unterscheiden.

In dem Transportmodell für zylindrische Poren geht man von idealisierten Kapillaren mit gleichem Durchmesser d_p (m) in paralleler Schaltung aus. Die laminare Strömung in zylindrischen Poren kann durch das *Hagen- Poiseuillesche Gesetz* beschrieben werden, s. Gleichung 8 (Cheryan, 1990).

Gleichung 8: $$J = \frac{\varepsilon\, r^2}{8\, L}\frac{\Delta p}{\eta} = \frac{\varepsilon\, r^2}{8\, \tau\, \delta_M}\frac{\Delta p}{\eta} = \frac{\Delta p}{R_M\, \eta}$$

Gleichung 9: $$\tau = \frac{L}{\delta_M}$$

Gleichung 10: $$R_M = \frac{8\, L}{\varepsilon\, r^2}$$

Der Permeatfluss in den Kapillaren ist nach diesem Modell unmittelbar proportional der Transmembrandruckdifferenz Δp (bar) und umgekehrt proportional der dynamischen Viskosität des Mediums η (Pa·s). ε (-) ist die Membranporosität, r (m) der mittlere Porenradius und L (m) die Kanallänge. Der Umwegfaktor τ beschreibt das Verhältnis zwischen der tatsächlichen Länge L der Kapillaren und δ_M der Membrandicke (Gleichung 9).

Für amorphe Poren wird die Strömung über das Modell *Kozeny-Carman* beschrieben (Gleichung 11). Dabei steht S (m^{-1}) für die volumenspezifische innere Oberfläche (Gleichung 12). K beschreibt die Kozeny-Carman-Konstante, die vom Porenprofil abhängig ist (Mulder, 1991).

Gleichung 11: $$J = \frac{r^2 \varepsilon}{4\,K\,L}\frac{\Delta p}{\eta} = \frac{\varepsilon^3}{K\,L\,S^2(1-\varepsilon)^2}\frac{\Delta p}{\eta} = \frac{\Delta p}{R_M\,\eta}$$

Gleichung 12: $$S = \frac{2\,\varepsilon}{r\,(1-\varepsilon)}$$

Gleichung 13: $$R_M = \frac{4\,K\,L}{r^2\,\varepsilon}$$

Der Faktor R_M steht für den eigenen Membranwiderstand und charakterisiert die spezifischen Eigenschaften der Porenmembran.

Den Modellen zufolge verbessert sich der Fluss linear mit steigender Transmembrandruckdifferenz lediglich bei niedrigem Druck, geringer Zulaufkonzentration und hoher Überströmungsgeschwindigkeit. Diese Transportmodelle können jedoch nicht erklären, dass keine weitere lineare Flusssteigerung stattfindet, wenn ein bestimmter Transmembrandruck überschritten wird. Das asymptotische Druck-Fluss-Verhältnis beruht auf dem Effekt der Konzentrationspolarisation, der im nachfolgenden Abschnitt 2.2.3 behandelt wird.

Stofftransport in dichten (porenfreien) Membranen

Der Stofftransport durch porenfreie Membranen der Nanofiltration und Umkehrosmose kann durch das *Lösungs-Diffusions-Modell* (LDM) beschrieben werden. Das LDM betrachtet die Polymermembran als eine reine Flüssigkeit, in der sich die Permeanden lösen und diffusiv entlang ihres Konzentrationsgradienten transportiert werden. Der Transportvorgang findet primär in der trennaktiven Schicht, auch Lösungs-Diffusionsschicht genannt, statt (Melin und Rautenbach, 2007).

Der Transport nach dem LDM kann allgemein in Gleichung 14 dargestellt werden.

Gleichung 14: $$Fluss = Konzentration \cdot Beweglichkeit \cdot Triebkraft$$

$$\dot{n}_i^{''} = -c_{i,M} \cdot b_{i,M} \cdot \Delta\mu_i$$

Der Fluss einer beliebigen Komponente i durch die Membran ist eine Funktion der Konzentration dieser Komponente $c_{i,M}$, der Mobilität $b_{i,M}$ und der Triebkraft $\Delta\mu_{i,M}$ für den molekularen Transport in die Membran. Die integrale Triebkraft aus Gleichung 6 ist unter thermodynamischen Randbedingungen wie Temperatur und Druck die Differenz des chemischen Potentials bzw. des Konzentrationsunterschieds einer Komponente zwi-

schen beiden Membranseiten. Somit ist sie eine reine Prozessvariable. Die Beweglichkeit eines Moleküls ist von den Membraneigenschaften abhängig und mit dem thermodynamischen Diffusionskoeffizienten $D_{i,M}$ verbunden.

Gleichung 15: $$D_{i,M} = RT \cdot b_{i,M}$$

Daraus lässt sich die Diffusionsgleichung wie folgt umformulieren (Gleichung 16).

Gleichung 16: $$\dot{n}_i^{"} = -c_{i,M} \cdot \frac{D_{i,M}}{RT} \cdot \Delta\mu_i$$

Im Vergleich zur Umkehrosmose tritt bei den Nanofiltrationsmembranen zur Entsalzung von Lösungen ein elektrischer Effekt auf, der von den Festladungen in der Membran abhängig ist (Schneider, 1993). Das Rückhaltevermögen gegenüber ein- und zweiwertigen Anionen unterscheidet sich aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen besonders stark. Aus diesem Grund ist die Modellierung des Trennverhaltens von Nanofiltrationsmembranen für ionogene Lösungen komplexer als bei der Umkehrosmose (Niewersch, 2013). Zur Beschreibung des Stofftransportes in Nanofiltrationsmembranen gibt es neben dem einfachen und erweiterten Lösungsdiffusionsmodell andere Ansätze. Die Nernst-Planck-Gleichung, die von den Maxwell-Stefan Gleichungen abgeleitet ist, beschreibt die Flüsse einzelner Ionen. Als Triebkraft für die Diffusion wird hier anstelle der Differenz des chemischen Potentials der Gradient des elektrochemischen Potentials angegeben. Für die Beschreibung des Ionenflusses einer Salzlösung in die NF-Membranen ist die erweiterte Nernst-Planck-Gleichung nach Schlögls am besten geeignet (Schneider, 1993). Das phänomenologische Modell von Spiegler-Kedem wurde auf Basis der irreversiblen Thermodynamik zur Beschreibung des Stofftransportes durch Umkehrosmosemembranen entwickelt. Die beiden Ansätze beinhalten, dass der Transport durch die Nanofiltrationsmembranen eine Kombination aus Diffusion und Konvektion ist. Es gibt außerdem noch die Ansicht, dass man den Transport durch die Nanofiltrationsmembranen am besten als reine Diffusion unter Berücksichtigung von Festladungen auf bzw. in der Membran beschreiben kann. Die aufgeführten Transportmodelle wurde mehrfach erweitert und ergänzt um die Komplexität des Filtrationsverfahrens besser beschreiben zu können. (Linn, 1998, Gallenkemper, 2005)

2.2.3 Einflussgrößen auf die Leistung der Membran

Konzentrationspolarisation als prozessspezifische Voraussetzung

Infolge des Rückhaltevermögens von Membranen werden einige Komponenten stärker zurückgehalten als andere. Der Begriff Konzentrationspolarisation beschreibt die Konzentrationserhöhung der zurückgehaltenen Komponente in einer Grenzschicht direkt vor der Membran (Bruin et al., 1980). Abbildung 19 zeigt schematisch das Profil der Konzentrationsverteilung eines Stoffs i vor der Membran. Dies führt zu einer lokalen Anreicherung und zum Anwachsen einer viskosen, gelartigen Schicht an der Membranoberfläche.

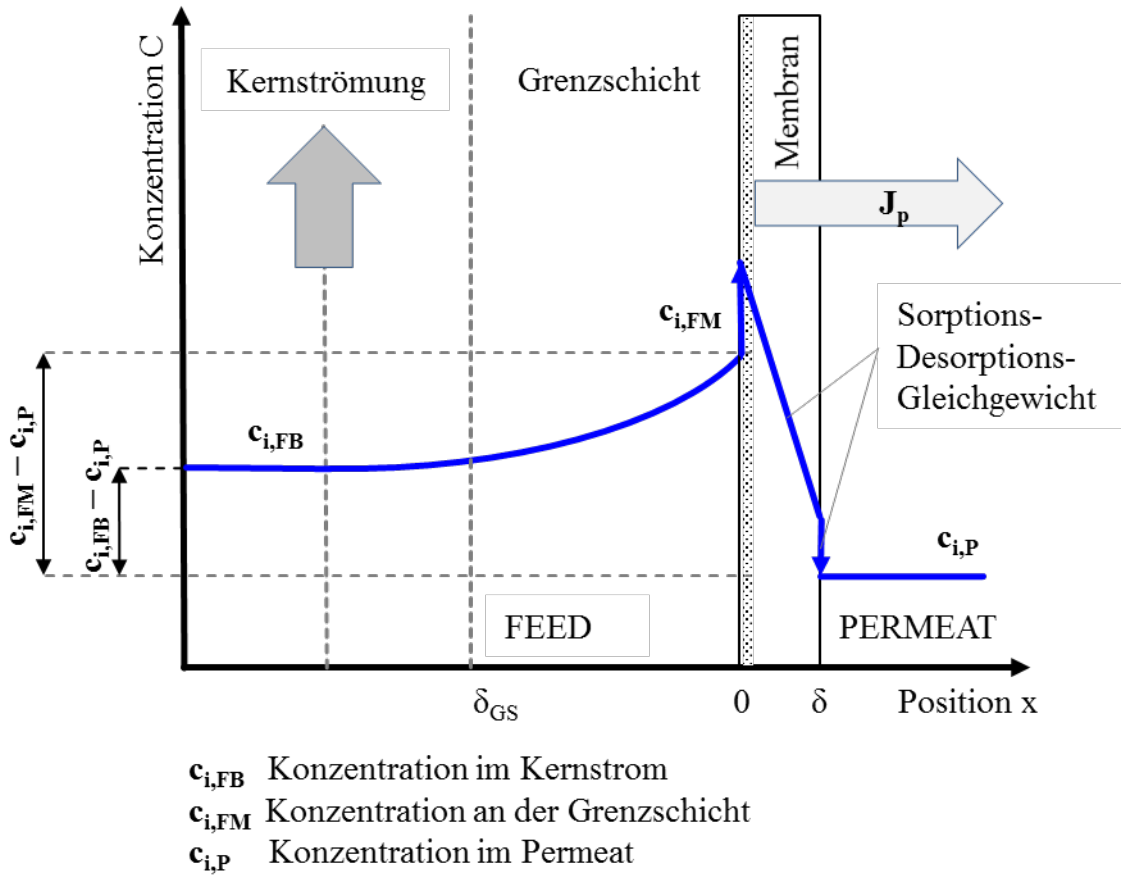


Abbildung 19: Konzentrationsprofil unter stationären Bedingungen (Gallenkemper, 2005 und Salehi, 2008)

Im Trennprozess und während einer Aufkonzentrierung tritt die Konzentrationserhöhung zurückgehaltener Substanzen nicht nur in der Außenphase an der Feedseite sondern auch an der Permeatseite auf (Melin und Rautenbach, 2007). In der Membranphase findet ein Sorptions-Desorptions-Vorgang statt, der schwer zu ermitteln ist. Üblicherweise werden die feedseitige Konzentrationspolarisation und die Transportwiderstände durch die aktive Schicht der Membran berücksichtigt (Gallenkemper, 2005).

Die Konzentrationserhöhung verstärkt den Widerstand der Membran durch zusätzliche Trenn- und Grenzschichten, erhöht den osmotischen Druck $\Delta\pi$ bzw. den diffusiven Rücktransport in die Kernströmung und führt dadurch zur Abnahme der Triebkraft ($\Delta p - \Delta\pi$) (Cheryan, 1990). Die Konzentrationspolarisation ist ein Ausgangspunkt der Deckschichtbildung. Fouling bezeichnet eine Deckschicht aus suspendierenden oder kolloidal gelösten Stoffen sowie das mikroorganische Wachstum (Biofouling) auf und in der Membran. Scaling entsteht durch eine Krustenbildung, die durch das Überschreiten der Sättigungskonzentration eines bestimmten Stoffes auf der Membran auftritt. Die Deckschichtbildung verursacht einen Rückgang der Permeabilität. Eine kontinuierliche Flusssteigerung durch Druckerhöhung ist demzufolge schwer realisierbar. Für den Stofftransport sind hierbei nicht nur die Membranen sondern auch das System Deckschicht-Membran leistungsbestimmend. (Melin und Rautenbach, 2007)

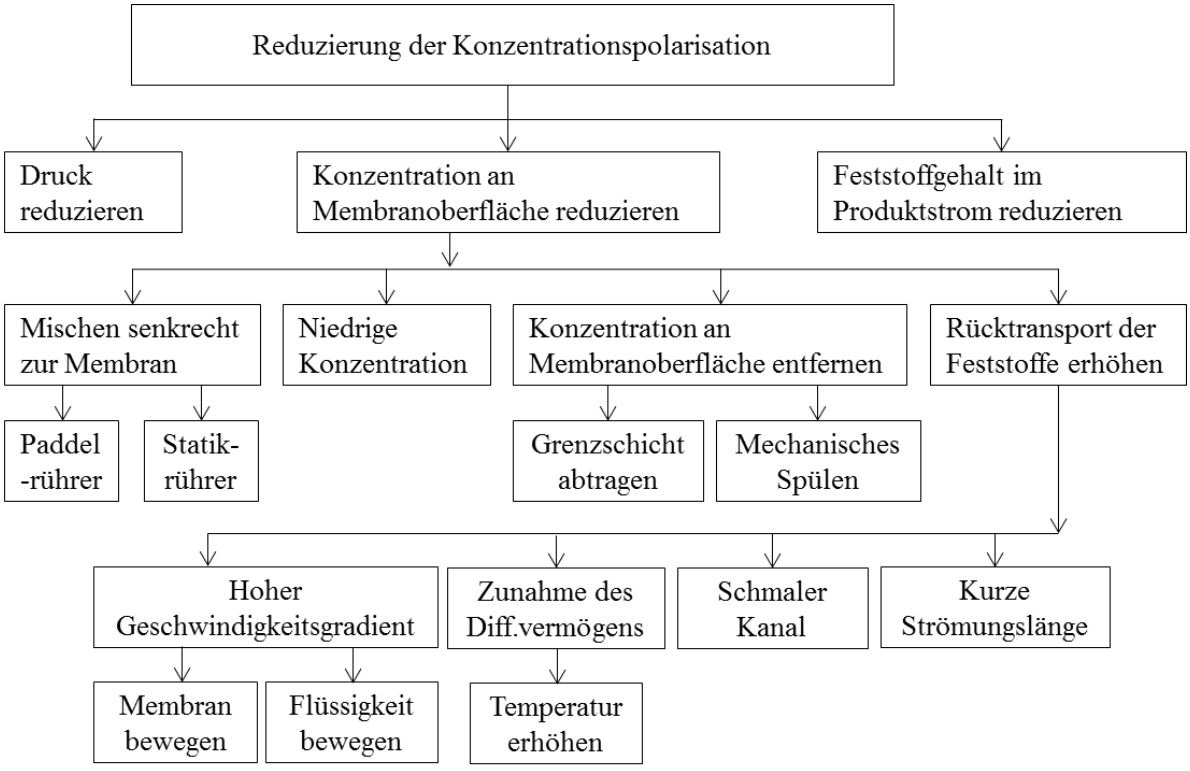


Abbildung 20: Reduzierung der Auswirkungen der Konzentrationspolarisation (Cheryan (1990) nach Bruin et al. (1980))

Feedseitige Konzentrationspolarisation und Deckschichtbildung zählen zu wichtigen lokalen Transportwiderständen, die die Leistungsfähigkeit und Trennergebnisse der Membran beeinflussen. Bei Filtrationen makromolekularer Lösungen wurde Membranfouling durch Proteine und Tenside bisher vielfach untersucht. Die Konzentrationserhöhung im Feedstrom verschlechtert Fouling aufgrund der veränderten Viskosität und Dichte (Chan und Chen, 2004). Durch die Änderung von Betriebsbedingungen, wie Verringerung der Produktstromkonzentration und des Transmembrandrucks, Einstellung

der Rückspülung und durch verbesserte Strömungsverhältnisse, wie Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit entlang der Membran, lässt sich die Konzentrationspolarisation reduzieren und erlaubt die Rückkehr zum druckkontrollierten Betriebszustand, vgl. Abbildung 20 (Cheryan, 1990). Ein hoher Anteil an Feststoffen im Medium kann mit der Aufkonzentrierung zunehmend zu einem Hindernis des Prozesses werden. Grobkörnige Feststoffe im Zulauf können durch den Einsatz beispielweise von Vorfiltern mit enger Maschenweite oder Mikrosieben entfernt werden.

Substanz-, Membraneigenschaften und die Wechselwirkungen

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften eines zu filtrierenden Mediums haben einen entscheidenden Einfluss auf den Trennprozess und auf die Auswahl des Filtermaterials (Salehi, 2008). Die Zusammensetzung der Feedlösung lässt sich durch die Anwesenheit elektrisch geladener, ungeladener, hydrophiler und hydrophober Stoffgruppen sowie die Verteilung von Molekülgrößen charakterisieren. Jedoch haben Membraneigenschaften Einfluss auf das Foulingverhalten. Tabelle 9 stellt eine Übersicht möglicher membran- und substanzspezifischer Einflussgrößen am Beispiel für den Rückhalt organischer Stoffe mittels Nanofiltration zusammen.

Tabelle 9: Übersicht möglicher membran- und substanzspezifischer Eigenschaften (Salehi, 2008)

Substanzeigenschaften	Membraneigenschaften
Hydrophilie	Oberflächenladung
Molekülgröße	Trenngrenze
Methyl-, Sauerstoff-, Hydroxylgruppen	Hydrophilie / Hydrophobie

Yoon et al. (2006) stellten fest, dass die von ihnen untersuchte Nanofiltrationsmembran einen höheren Rückhalt für hydrophobe als hydrophile Stoffe aufwies. Dies lag an der stärkeren Adsorption hydrophober Spurensubstanzen am Membranmaterial. Gallenkemper (2005) konnte den Einfluss der hydrophilen Eigenschaften auf das Rückhaltevermögen und den Zusammenhang zwischen dem Rückhalt und der Wasserpermeabilität am Beispiel von Nonylphenol aufzeigen.

Die Membraneigenschaften wie Porenform und Oberflächenladung beeinflussen ebenfalls das Trennverhalten der Membran. Zur Beschreibung der Ladung der Membranoberfläche wird das Zeta-Potential als Messgröße für das Potential an der Schergrenze verwendet (Melin und Rautenbach, 2007). Für geladene Substanzen hat das Zeta-Potential der Membranoberfläche eine große Bedeutung. Je höher die Ladung der Oberfläche oder die Polarität der geladenen Teilchen ist, desto stärker ist die Wechselwirkung zwischen Membran und Substanzen im Medium (Gallenkemper, 2005, Niewersch, 2013). Bellona und Drewes (2005) und Puhlfürß et al. (2000) haben diese Wechselwirkung am

Beispiel von NF-Membranen aus Polyamid (NF-90, NF-200) und keramischen TiO_2-NF-Membranen beobachtet. Das Zeta-Potential der Membranoberfläche ändert sich in Abhängigkeit vom pH-Wert im Medium (Melin und Rautenbach, 2007, Weber, 2001). Die Untersuchung zeigte eine gute Korrelation zwischen dem Rückhaltevermögen für Ibuprofen, eine negativ geladene und hydrophobe Substanz, und der Oberflächenladung der Membran, die sich mit steigendem pH-Wert negativer einstellen lässt (Bellona und Drewes, 2005). Puhlfürß et al. (2000) gaben an, den höchsten Rückhalt von Sulfaten in einer 0,01 molaren Na_2SO_4-Lösung bei einem pH-Wert von 9 zu erreichen, bei dem die Membranoberfläche tief negativ geladen wird. Der Salzrückhalt hängt dadurch indirekt von dem pH der Lösung ab.

Die Auswirkungen und die Bedeutung der chemischen Beschaffenheit der Membran können meist nicht mathematisch erfasst werden. Um eine tendenzielle Aussage über das Trennverhalten ableiten zu können, sind experimentelle Untersuchungen erforderlich (Gallenkamper, 2005, Salehi, 2008, Niewersch, 2013).

Betriebliche und hydraulische Einflussgrößen

Aufgrund der Ansätze zur Reduzierung der Konzentrationspolarisation wurde festgestellt, dass der Transmembrandruck, die Produktstromkonzentration und die Überströmungsgeschwindigkeit zu den flussbeeinflussenden Faktoren zählen.

(1) Auswirkungen des Transmembrandrucks

Der Filtrationsprozess soll im Druckbereich betrieben werden, in dem der Stoffübergang kontrolliert werden kann (Cheryan, 1990). Gleichung 6 beschreibt eine proportionale Beziehung zwischen der Druckdifferenz und dem transmembranen Fluss. Diese Proportionalität lässt sich sowohl über die Diffusion (Lösungs-Diffusions-Modell) als auch über den konvektiven Transport in die Porenmembran (Porenmodell) beschreiben (Schneider, 1993). Der Fluss (Flux) wird sich mit Steigerung der Druckdifferenz erhöhen. Allerdings verhält sich diese Korrelation nicht linear, sobald eine Fouling-Schicht ausgebildet wird. Hierbei handelt es sich um den sogenannten kritischen Fluss, unterhalb dessen keine Flussabnahme beobachtet wird (Field et al., 1995). Der kritische Flux ist erreicht wenn keine lineare Flusssteigerung mit der Druckerhöhung stattfindet. Wird die Filtration unter dem kritischen Flux durchgeführt, kann die Deckschichtbildung erheblich leichter verhindert werden. Eine weitere Erhöhung des Transmembrandrucks (TMP) über den kritischen Punkt kann nur noch zu einer dickeren oder dichteren Deckschicht bis zum irreversiblen Fouling führen, das die Permeation verhindert (Cheryan, 1990).

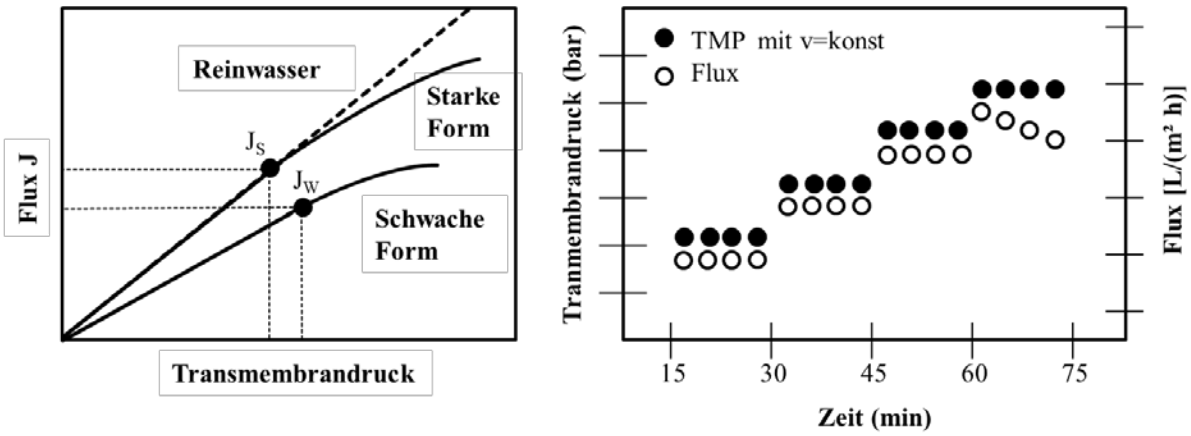


Abbildung 21: Starke und schwache Form des kritischen Flux nach Field et al. (1995) (links), Methode zur Bestimmung des kritischen Flux nach Li et al. (2013) (rechts)

Field et al. (1995) haben in ihrer Arbeit den kritischen Flux in starker (J_S) und schwacher Form (J_W) unterschieden, vgl. Abbildung 21, links. Im unterkritischen Bereich verhält sich der Fluss druckabhängig und linear. Dieser Permeatfluss entspricht dem des Reinwassers unter gleichen Betriebsbedingungen (starke Form) oder liegt bereits zum Filtrationsbeginn unterhalb der Reinwasserlinie aufgrund des schnellen Auftretens von Fouling (schwache Form). Bacchin et al. (2006) erklären den Unterschied zwischen den beiden Formen über das Adsorptionsverhalten zwischen Membranmaterial und Medium. Die starke Form des kritischen Flusses tritt unter Vernachlässigung dieser Wechselwirkung auf. Bei der schwachen Form findet die Deckschichtbildung im Anschluss einer Oberflächenadsorption statt.

Bei dieser Hypothese ist es wichtig, die Messmethode festzulegen und den kritischen Fluss zu bestimmen. Der Fluss hängt von verschiedenen Faktoren wie Substanz- und Membraneigenschaften sowie hydrodynamischen Filtrationsbedingungen ab. Daher wird die Bestimmung des kritischen Flux experimentell durchgeführt.

Das TMP-Fluss-Verhältnis kann schrittweise nach verändertem Fluss oder Transmembrandruck (s. Abbildung 21, rechts) gemessen werden. Die Einstellung des Parameters TMP oder Flux findet stufenweise steigend statt. Der zeitliche Verlauf des Transmembrandrucks wird bei jedem eingestellten Fluss gemessen. Gegebenenfalls kann der Flussverlauf bei konstantem Druck in zeitlichem Abstand beobachtet werden. Die Überströmungsgeschwindigkeit wird während des Versuchs konstant gehalten. Eine Zunahme des TMP oder ein Rückgang des Flusses deutet auf Fouling und somit auf einen kritischen Fluss hin (Mänttäri und Nyström, 2000). Idealerweise sollten der Gesamtwiderstand bei jedem Schritt berechnet und seine Änderungen geprüft werden (Bacchin et al., 2006). Aus dem TMP-Fluss-Profil lässt sich die schwache Form des kritischen Flusses durch die Abweichung zwischen dem Permeatfluss und dem Reinwasserfluss identifizieren (Mänttäri und Nyström, 2000).

In der vorliegenden Arbeit wird die Methode von Mänttäri und Nyström (2000) bei Untersuchungen zum Einfluss der Betriebsparameter verwendet (s. Abschnitt 3.6.6).

(2) Produktstromkonzentration zurückgehaltener Stoffe

Der Einfluss der Konzentrationen zurückgehaltener Stoffe C_K an der Membran kann am besten über die vereinfachte Film-Theorie dargestellt werden. Dieses Modell berücksichtigt keine Auswirkung des Drucks auf den Fluss über die Membran und gilt damit nur für den druckunabhängigen Bereich. Weitere Annahmen sind stationäre Verhältnisse, Fick'sche Diffusion, keine chemische Umsetzung und Vernachlässigung der membranparallelen Konzentrationsgradienten (Melin und Rautenbach, 2007). Der diffusive Tranport J_v gelöster Stoffe in die Membran kann infolge der Konzentrationsgradiente dC/dx nach Gleichung 17 beschrieben werden:

Gleichung 17: $$J_v = D \cdot \frac{dC}{dx} = \frac{D}{\delta_{GS}} \cdot ln \frac{c_{FM}}{c_K} = k \cdot ln \frac{c_{FM}}{c_K}$$

Gleichung 18: $$k = \frac{D}{\delta_{GS}}$$

Dabei steht D (m²/s) für den Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Stoffübergangskoeffizient k (m/s) und von der Dicke der Konzentrationsgrenzschicht δ_{GS} (m) (Gleichung 18). Die Konzentration an der Grenzschicht wird als c_{FM} bezeichnet. Die Gleichung gibt an, dass der Flux J_v exponentiell mit zunehmender Produktstromkonzentration C_K abnehmen wird (Cheryan, 1990).

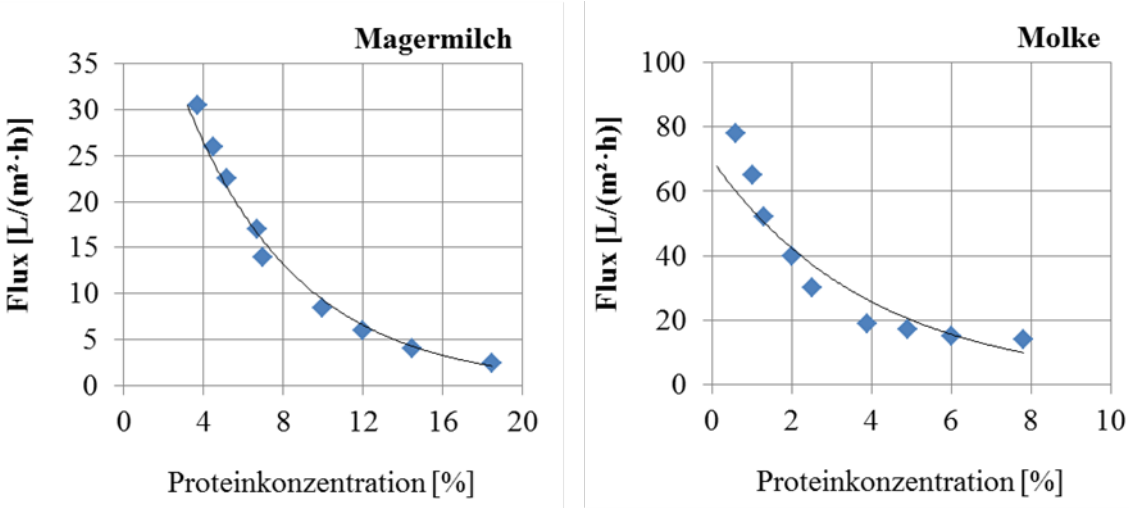


Abbildung 22: Einfluss der Proteinkonzentration auf den Flux von Magermilch (links) und von Käsemolke (rechts) unter stationärer Betriebseinstellung (T = 35°C, v = 2,5 m/s, TMP = 3,3 bar) (Kessler, 2002)

Abbildung 22 zeigt als Beispiel die Beziehung zwischen dem Flux einer Ultrafiltration und der Proteinkonzentration in Magermilch und Käsemolke unter konstanten Betriebsbedingungen. Nach dem Film-Modell nimmt der Flux kontinuierlich ab und erreicht den

Wert von $J_v = 0$ während die Produktstromkonzentration sich an die Konzentration an der Grenzschicht annähert.

(3) Überströmungsgeschwindigkeit

Zur Reduzierung der Konzentrationsüberhöhung an der Membranoberfläche werden nach Abbildung 20 unterschiedliche Maßnahmen erwähnt, die vorwiegend auf der Verbesserung der Strömungsverhältnisse basieren. Turbulenzen nahe an der Membranoberfläche reduzieren die Konzentration zurückgehaltener Inhaltstoffe. Die Turbulenzentwicklung in der Flüssigkeit kann durch den Einsatz von Rührern und Mixern, durch die Zugabe von „Reinigungskugeln“ in langer Rohrdimension oder durch die gitterförmigen Einsätze (Spacer) in Spiralwickelmodulen gesteigert werden (Cheryan, 1990).

Der Zusammenhang zwischen Fluss und Überströmungsgeschwindigkeit lässt sich über den Stoffübergangskoeffizient (Gleichung 17) herstellen, der nach folgenden Gleichungen beschrieben wird.

Gleichung 19: $$k_{F,i} = \frac{D_{i,w}}{\delta_{GS}} = \frac{Sh \cdot D_{i,w}}{d_h}$$

Der Stoffübergangskoeffizient $k_{F,i}$ eines Stoffes i steht im Verhältnis zu der Sherwood-Zahl Sh, zum Diffusionskoeffizienten des Stoffes in Wasser $D_{i,w}$ und zum hydraulischen Durchmesser d_h.

Gleichung 20: $$Sh = A \cdot Re^{\alpha} \cdot Sc^{\beta}$$

Die Sherwood-Zahl beschreibt den konvektiven zu molekularem Stoffübergang (Cheryan, 1990). Für verschiedene Zellengeometrien werden in der Literatur unterschiedliche Ansätze verwendet, um die Sherwood-Zahl zu ermitteln. Die Hydrodynamik in Form der Reynolds-Zahl Re (Gleichung 21) und Schmidt-Zahl Sc (Gleichung 22) kann Einfluss auf die Berechnung der Sherwood-Zahl nehmen (Gleichung 20) (Salehi, 2008).

Gleichung 21: $$Re = \frac{d_h \cdot v \cdot \rho}{\eta}$$

Gleichung 22: $$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D_{i,w}}$$

Die Reynolds-Zahl ist ein Maß für den Strömungszustand in einem System. Bei einem Wert von $Re < 1.800$ oder $Re > 4.000$ wird von laminarer oder turbulenter Strömung gesprochen. Die Schmidt-Zahl beschreibt das Verhältnis des Impulsübergangs zum Stoffübergang. Die Sherwood-Zahl, Reynolds-Zahl und Schmidt-Zahl sind dimensionslos. A, α und ß sind Konstanten. Die Dichte ρ (kg/m³) und dynamische Viskosität η

(kg/ms) sind physikalische Parameter zur Beschreibung der Feedlösung und aus der Literatur bekannt.

Unter definierten Filtrationsbedingungen hinsichtlich physikalischer Eigenschaften des Mediums (wie Temperatur, Viskosität) und der Strömungskanaldimensionierung wirkt sich die Überströmungsgeschwindigkeit v (m/s) auf den Stoffübergangskoeffizient k (m/s) und dadurch auf den Flux J (L/(m²h)) aus.

Am Beispiel der Salzwasserfiltration mittels einer Membranrührzelle wird für den gesamten Strömungsbereich die Sherwood-Zahl nach Simon et al. (2000) im Folgenden berechnet.

Gleichung 23: $$Sh_{Rührzelle} = 0{,}87 \cdot Re^{0{,}47} \cdot Sc^{0{,}33}$$

Die Schmidt-Zahl Sc lässt sich über die Dichte und Viskosität des Salzwassers ermitteln. Die Reynolds-Zahl wird nach Gleichung 24 bestimmt. Anstelle der Überströmungsgeschwindigkeit v wird die Winkelgeschwindigkeit des Rührers ω (1/s) verwendet. b (m) ist der Radius der Rührzelle und ϑ (m²/s) die kinematische Viskosität.

Gleichung 24: $$Re = \frac{\omega \cdot b^2}{\vartheta}$$

Anschließend kann der Flux über den Stoffübergangskoeffizient k berechnet werden.

Gleichung 25: $$J_v = k_{F,i} \cdot ln\frac{c_{FM}}{c_K} = \frac{Sh_{Rührzelle} \cdot D_{i,w}}{b} \cdot ln\frac{c_{FM}}{c_K}$$

Neben der Produktstromkonzentration C_K hat die Turbulenz in der Rührzelle den wichtigsten Einfluss auf den Permeatfluss. Mit steigender Winkelgeschwindigkeit des Rührers ω kann es zur Verbesserung des Flusses kommen.

Mänttäri und Nyström (2000) haben den kritischen Fluss bei Nanofiltration von Modelllösungen mit modifizierten Polysacchariden und Abwässern aus der Papierindustrie untersucht. Zur Ermittlung des kritischen Betriebspunktes wurde schrittweise der Transmembrandruck (TMP = 4 bar bis 15 bar) bei zwei Überströmungsgeschwindigkeiten v = 2,7 und 3,6 m/s eingestellt. Über das TMP-Fluss-Verhältnis kann die Auswirkung der Überströmungsgeschwindigkeit dargestellt werden (Abbildung 23). Bei v = 2,7 m/s scheint der kritische Flux zwischen 80 und 85 L/(m²·h) aufzutreten. Mit verbesserter Strömung (v = 3,6 m/s) steigt der Flux mit steigendem Transmembrandruck weiter. Das frühe Auftreten eines kritischen Betriebspunkts wird dadurch verhindert.

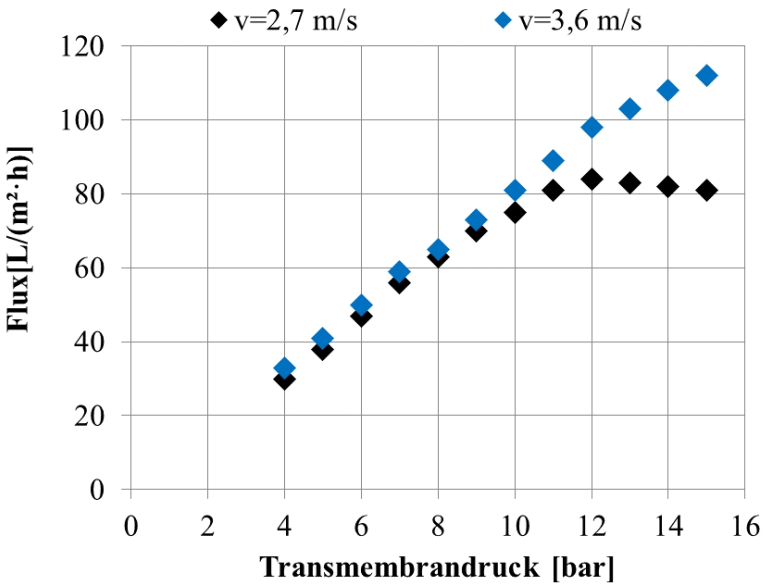


Abbildung 23: Flux der Membran Osmonics Desal-5 DK (40°C, pH 4,9) in Abhängigkeit vom Transmembrandruck und Überströmung (Mänttäri und Nyström, 2000)

2.3 Leistungsfähigkeit der Membranverfahren

Membranverfahren weisen durch die Möglichkeit einer schonenden und selektiven Stofftrennung vielseitige Vorteile gegenüber chemischen und thermischen Trennprozessen auf. In den letzten zehn Jahren ist ein wachsendes Interesse an der Verwendung von Membranverfahren in der Abwasserbehandlung sowie Trinkwasser- und Prozesswasserproduktion entstanden (Lipnizki, 2010). Das kann erklärt werden durch eine Kombination von (1) wachsender Nachfrage nach Wasser mit hoher Qualität, (2) wachsendem Druck zur Wasserwiederverwendung, (3) besserer Zuverlässigkeit und Integrität der Membranen, (4) niedrigeren Preisen für Membranen aufgrund verbesserter Nutzungsstrategie und (5) strengeren Anforderungen, z.B. in der Trinkwasserindustrie (Van der Bruggen et al., 2008, Greenlee et al., 2009).

Membrantechnologie findet ein breites Anwendungsspektrum in der Trinkwasseraufbereitung, Abwasserbehandlung sowie Stoff- und Gastrennung (Aroon et al., 2010, Baker, 2004, Lau et al., 2012). In vielen Produktionsanlagen sind geringer Energieverbrauch, reduzierte Anzahl der Verarbeitungsschritte, höhere Trennleistung und verbesserte Endproduktqualität die Hauptanliegen dieser Prozesse (Cassano et al., 2003, Jiao et al., 2004, Ravanchi et al., 2009, Voigt et al., 2013). Im Folgenden werden Erkenntnisse aus praktischen Beispielen zum Einsatz der Membranfiltration erfasst und dargestellt.

2.3.1 Anwendung in der Wasser- und Abwasseraufbereitung

Im Bereich der Wasseraufbereitung gehören Membranverfahren seit über 40 Jahren zum Stand der Technik. Zur Herstellung von Trinkwasser oder Reinstwasser, z. B. für die pharmazeutische und Halbleiter-Industrie, kommen die Nanofiltration und Umkehrosmose oft zur Enthärtung und Entsalzung des Wassers sowie zum Rückhalt von Pestiziden und Pflanzenschutzmitteln zum Einsatz. Durch die Entfernung mehrwertiger Ionen aus dem Grundwasser kann die Wasserhärte verringert und die Ablagerung von Härtebildnern in Rohrleitungen vermieden werden. Somit kann die Nanofiltration mit anderen Enthärtungstechniken konkurrieren. (Melin und Rautenbach, 2007)

Deckschichtbildungen an der Membranoberfläche, überwiegend durch die hydrophobe Fraktion natürlicher organischer Stoffe im Oberflächenwasser, sind ein wesentlicher limitierender Faktor für den Einsatz der NF in der Trinkwasseraufbereitung (Nilson und DiGiano, 1996). Fouling führt zur Flussreduktion und hohen Aufbereitungskosten. Die Rückgewinnung ist aus diesem Grund auf eine Permeat-Ausbeute von $\Phi = 80$ % beschränkt (Amoudi, 2010, Sutzkover-Gutman et al., 2010). Bei der Meerwasserentsalzung kann die kombinierte UO und NF eine Ausbeute von bis zu $\Phi = 52$ % ermöglichen, die damit höher als bei einer konventionellen Entsalzungsanlage mit Umkehrosmose ist ($\Phi = 35 – 40$ %) (Macedonio et al., 2007).

In der Abwasserbehandlung ist eine Kombination von Membran- und Belebtschlamm-Verfahren in einem Membranbioreaktor (MBR) bekannt. Membranen aus dem Bereich der Mikro- und Ultrafiltration kommen hauptsächlich zur Biomasseabtrennung zum Einsatz. Diese Technologie wurde Ende der 1960er Jahre entwickelt (Judd, 2010). Sie wird sowohl in der kommunalen als auch industriellen Abwasserreinigung eingesetzt, wo eine Wasserwiederverwendung erzielt werden soll. Eine Übersicht über den aktuellen Stand und die potentielle Rolle der Wasserwiederverwendung in Europa gaben Hochstrat et al. (2008). In wasserarmen Ländern steigt der Anspruch auf eine Wasserrückgewinnung und Wasserwiederverwertung. 3,5 % des täglichen Trinkwasserverbrauchs in Singapur kommt direkt aus behandeltem Abwasser (Lee, 2005). In Windhoek (Namibia) liegt dieser prozentuale Anteil sogar bei 30 – 50 % (Asano et al., 2007). Zur Senkung des Frischwasserverbrauchs durch Mehrfachnutzung von Brauchwasser in Produktionsbetrieben gehört der Einsatz von MBR beispielweise in der Brauerei (Braeken et al., 2004, Englisch, 2006, Götz et al., 2014) und bei der Textil- und Papierherstellung (Lin et al., 2012, Jegatheesan et al., 2016) zum Stand der Technik.

2.3.2 Integration in Produktionsprozesse, in die Teilstrombehandlung und Wertstoffrückgewinnung

Zur Fraktionierung und Anreicherung von Produkten stellen Membranverfahren einen eigenständigen Prozessschritt in der Produktion, z.B. der Lebensmittel- und Getränkeindustrie, mit zunehmender Bedeutung dar. Bei der Teilstrombehandlung gehört die Filtration zum Konzept des produktionsintegrierten Umweltschutzes und zeigt vorwiegend in wasserintensiven Produktionsanlagen, beispielweise in der fischverarbeitenden Industrie, gegenüber End-of-Pipe-Lösungen eine positive Wirkung (Rosenwinkel, 2002).

Milchverarbeitende Industrie

Die Abtrennung von Milch in gut definierten Fraktionen ermöglicht eine optimale Nutzung von Milchbestandteilen (Milchfett, Milchsäure, Casein, Serumproteine) und deren funktionelle Eigenschaften (Brans et al., 2004, vgl. Abbildung 24). Membranverfahren in verschiedener Kombination gehören dabei zu den wichtigen Prozessschritten der konventionellen Milchverarbeitung und werden zunehmend im industriellen Maßstab eingesetzt (Brans et al., 2004, Salehi, 2014).

Milch ist aufgrund der breiten Teilchengrößenverteilung (1 nm – 20 µm) und hoher Konzentration an dispergierten Komponenten (Massenanteil 13 %) ein komplexes Trennmedium. Fouling und Fouling-Kontrolle sind sowohl für die Wirtschaftlichkeit als auch für die Selektivität des Verfahrens wichtige Themen und erfordern besondere Aufmerksamkeit und weitere Prozessoptimierung vorhandener Membrananlagen (Brans et al., 2004).

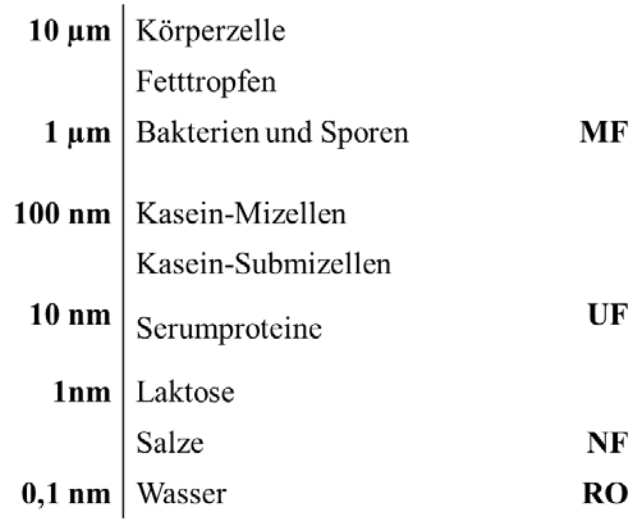


Abbildung 24: Fraktionierung spezifischer Milchkomponenten mit Membranprozessen adaptiert nach Brans et al. (2004)

Getränkeindustrie – Fruchtsaftherstellung

Fruchtsäfte wurden traditionell durch mehrstufige Vakuumverdampfung (bis zu 90 °C) konzentriert, was zu einem Verlust von frischen Saftaromen, Nährstoffen (Vitaminen, Antioxidantien), Farbstoffen und zur Entwicklung eines "gekochten" Geschmacks aufgrund der thermischen Effekte führte (Jiao et al., 2004, Salehi, 2014). Gegenüber der herkömmlichen Verdampfung werden bei Konzentrierung mittels Membranverfahren eine verbesserte Produktqualität bezüglich Aromen, weniger Energieverbrauch und kostengünstige Ausrüstung als Vorteile erzielt. Der Einsatz der Umkehrosmose ist vielversprechend und wurde über 30 Jahre umfassend untersucht. Die erste gewerbliche Filtrationsanlage mit der UO-Membran AFC99 beschrieb Gadea (1987) als den ersten Prozessschritt bei der Herstellung von Orangensaft (Jiao et al., 2004). Mit einem integrierten NF-UO-Membransystem konnte die Konzentration der Fruchtsäfte von 25 – 30°Brix (mit einstufiger UO) auf 45°Brix verbessert werden (Nabetani, 1996). Jiao et al. (2004) berichteten, dass weitere Entwicklungen in Materialien (keramische Membranen) und Verfahren (Membrandestillation, osmotische Destillation, Vorwärtsosmose) für die Fruchtsaftverarbeitung einen wichtigen Beitrag leisten.

Proteinrückgewinnung aus verarbeitenden Industrien

Zur Proteingewinnung wird die Membranfiltration als prozessintegrierte Einheit zur Trennung und Anreicherung von produktionsbezogenen Strömen oder flüssigen Substraten eingesetzt. Typische Beispiele sind die Käseherstellung (Galanakis et al., 2014, Butylina et al., 2006), die Herstellung von Amaranthstärke (Middle und Carson, 2012), die Sojamehlproduktion (Noordman et al., 2003) und die Fischverarbeitungsindustrie (Afonso und Borquez, 2002, Bourseau et al., 2009). Membranprozesse bieten die Möglichkeit, weitere wertvolle Verbindungen wie Aromen (engl. marine flavors) im Kochwasser von Garnelen und Thunfisch (engl. seafood cooking juices) zurückzugewinnen (Cros et al., 2006, Vandanjon et al., 2002). Die organischen Belastungen in diesem Abwasserteilstrom (CSB 5 – 40 g/L) können sinnvoll durch die Rückgewinnung wertvoller Verbindungen mittels NF und UO mit einem Rückhaltevermögen von 80 bis 95 % entsprechend reduziert werden (Vandanjon et al., 2002).

Über die Rückgewinnung von Natronlauge und Proteinen aus dem alkalischen Aufschlussstrom der Chitin-Produktion liegen in der Literatur nur wenige Hinweise vor. Benhabiles et al. (2013) beschäftigten sich mit dem Einsatz keramischer UF (Porengröße 0,5 µm) zur Proteinrückgewinnung und mit den Einflüssen der Abwassermatrix auf die Filtration. Die Untersuchungen wurden im Labormaßstab bei einer Temperatur von 20 °C und bei einem pH-Wert von 7 mit synthetischem Aufschlusswasser durchgeführt. Zhao und Xia (2009) haben eine UF (MWCO 20 kD) in Edelstahl und eine Polymermembran NF (MWCO 150 D) kombiniert, um Natronlauge aus dem alkalischen Aufschlussstrom einer lokalen Chitin-Produktion zurückzugewinnen. Im technischen Maßstab wurde die zweistufige Filtration UF (T = 70 – 80 °C, TMP = 3 bar) und NF

(T = 50 °C, TMP = 31 bar) untersucht. Zur Verbesserung der Strömungsverhältnisse wurde eine möglichst hohe Querstromgeschwindigkeit von v = 4 – 6 m/s empfohlen. Der Zulauf ist durch eine CSB-Konzentration von 7 g/L und eine Proteinkonzentration von 1 g/L charakterisiert.

Die Forscher konzentrierten sich neben Verfahrenskombinationen, Leistungsfähigkeit und Verwertungskapazitäten auch auf geeignete Betriebsbedingungen zur Vermeidung der Deckschichtbildung (Fouling), die einen erheblich leistungsmindernden Faktor zur Anwendung von Membranfiltration bei nährstoffhaltigen Flüssigkeiten darstellt. Aufgrund ihrer thermischen und chemischen Stabilität werden vermehrt keramische Membranen verwendet. Zur Standzeitverlängerung von heißen und hoch alkalischen Bädern finden häufig keramische MF und UF Membranen ihre Anwendung (Voigt et al., 2013). Berichte zur Anwendung von Membranverfahren zur Proteinrückgewinnung mittels keramischer Nanofiltrationsmembranen bei der Chitinverarbeitung liegen nicht vor.

Tensidrückgewinnung

In der Literatur wurde der Einsatz von Membranverfahren zur Anreicherung oder zur Entfernung von anionischen Tensiden aus flüssigen Medien nach Reinigungsaktivitäten mehrfach untersucht. Je nach Eigenschaften und Tensid-Konzentrationen der Lösungen kommen UF (Akay und Wakeman, 1993, Fernández et al., 2005) oder NF Membranen (Kaya et al., 2009, Korzenowski et al., 2012, Linclau et al., 2016) bzw. eine zweistufige UF/NF (Goers und Wozny, 2000) zum Einsatz.

Im Labormaßstab haben Kowalska und Klimonda (2017) den Einfluss von verschiedenen Tensiden auf Nanofiltrationsmembranen (NP010 und NP030, Hersteller Microdyn-Nadir) bei der Behandlung wässriger Lösungen untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Retention und die Flussleistung stark von Tensidarten, Konzentration an der Feed-Seite und Membranschaltung abhängen. Ein starker Abfall des Permeatflusses wurde unterhalb kritischer Mizellenkonzentration beobachtet. Für die Versuche wurden anionische (Triton QS-44, Polyetherphosphatester), kationische (CTAB, Cetyltrimethylammoniumbromid) und nichtionische Tenside (Triton X-100, Polyethylenglykol tert-Octylphenylether) ausgewählt.

Im Rahmen eines Projektes der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) wurde im Jahr 2000 ein vergleichbares Konzept zur Wasserwiederverwendung und zugleich zur Rückgewinnung von gespülten Produkten bei einem Waschmittelhersteller (Henkel Genthin GmbH) realisiert (Goers et al., 2000). Die Untersuchungen wurden vorwiegend auf polymere UF- und NF-Membranen verschiedener Cut-Offs bezogen. Liegen die Tensidkonzentrationen über der kritischen Mizellenkonzentration, können UF Membranen diese Tensid-Mizellen effektiv trennen (Goers et al., 2000). Weitere Untersuchungen zur Rückgewinnung von Haarpflegeprodukten oder Textilpflegeprodukten sind aufgrund der möglichen „membranaggressiven“ Inhaltsstoffe (kationische Tenside,

organische Siliziumverbindungen und Silikone) bei Anwendung von keramischen NF-Membranen nicht bekannt.

3 Material und Methoden

3.1 Berechnungsgrundlagen

Zur Beurteilung des Filtrationsprozesses werden in diesem Kapitel die hierfür relevanten praxisnahen Prozessgrößen und ihre Berechnungsmethoden erläutert. Die Membranleistung wird über die Flussleistung und das Rückhaltevermögen bestimmt.

3.1.1 Transmembrane Druckdifferenz

Die Triebkraft für den Filtrationsprozess ist die transmembrane Druckdifferenz (TMP, transmembrane pressure) zwischen Konzentrat- und Permeatseite der Membran. Der Transmembrandruck berechnet sich aus dem arithmetischen Mittel des Eingangsdrucks und des konzentratseitigen Ausgangsdrucks abzüglich Permeatdruck.

Gleichung 26: $$TMP = \frac{p_F + p_K}{2} - p_P$$ in bar

mit

TMP Transmembrane Druckdifferenz in bar

p_F Eingangsdruck Feed in bar

p_K Ausgangsdruck Konzentrat in bar

p_P Permeatdruck in bar

3.1.2 Flux und Permeabilität

Die Membraneffizienz wird durch den Permeatfluss unter bestimmten Randbedingungen definiert. Der auf die zur Verfügung stehende Membranfläche bezogene spezifische volumetrische Permeatfluss wird als Flux J_v bezeichnet.

Gleichung 27: $$J_v = \frac{Q_p}{A_q}$$ in L/(m²·h)

mit

J_v Flux in L/(m²·h)

Q_P Permeatfluss in L/h

A_q Membranfläche in m²

Der Quotient aus Flux und transmembraner Druckdifferenz wird als Permeabilität P_v einer Membran definiert. P_v hängt von der gewählten Membran, der Charakteristik des Zulaufstroms (z.B. Viskosität, Partikelgrößenverteilung) und den Filtrationsbedingungen (z.B. Temperatur) ab.

Gleichung 28: $P_v = \frac{J_v}{TMP}$ in L/(m²·h·bar)

mit

P_v Permeabilität in L/(m²·h·bar)

J_V Flux in L/(m²·h)

TMP Transmembrane Druckdifferenz in bar

3.1.3 Volumetrische Ausbeute

Die volumetrische Permeat-Ausbeute Φ eines Membranprozesses beschreibt das Verhältnis zwischen Zulauf und erzielter Permeatmenge. In Batchanwendungen ist dies ein Massen- bzw. Volumenverhältnis, in kontinuierlichen Filtrationsanwendungen das Verhältnis der Massen- bzw. Volumenströme.

Gleichung 29: $\Phi = \frac{V_P}{V_F} \cdot 100 \; bzw. \Phi = \frac{Q_P}{Q_F} \cdot 100$ in %

mit

Φ Ausbeute in %

V_P produziertes Permeatvolumen in m³

V_F eingesetztes Feedvolumen in m³

Q_P Volumenstrom des Permeats in m³/h

Q_F Volumenstrom des Zulaufs in m³/h

3.1.4 Anlagen- und Membranrückhalt

Der Anlagenrückhalt $R_{i,A}$ wird mit der Konzentration des Stoffes i im Permeat $C_{i,P}$ und im Zulauf der Versuchsanlage $C_{i,FB}$ zu Beginn des Filtrationsversuchs berechnet.

Gleichung 30: $R_{i,A} = (1 - \frac{C_{i,P}}{C_{i,FB}}) \cdot 100$ in %

Gleichung 31: $R_{i,M} = (1 - \frac{C_{i,P}}{C_{i,FM}}) \cdot 100$ in %

Die Versuchsanlage ist nach der „Feed-and-Bleed“-Verschaltung gebaut. Das System besteht aus eine Beschickungspumpe und eine Überströmungspumpe. Ein Teil des Konzentrats wird im sog. Druckkreislauf zirkuliert, gemeinsam mit dem Zulauf über die Überströmungspumpe Pumpe in die Membranmodule angeströmt (vgl. Abbildung 29).

Der Membranrückhalt $R_{i,M}$ bezieht sich auf den nahezu realen Rückhalt zu einem bestimmten Zeitpunkt bzw. bei einer volumetrischen Ausbeute während des Filtrationsprozesses. Er ist von der Konzentration im Permeat $C_{i,P}$ und der Konzentration im internen Kreislauf $C_{i,FM}$ abhängig.

3.1.5 Theoretische Konzentration im Konzentrat

Die Berechnung der Konzentration im internen Kreislauf bei einer Ausbeute Φ = x kann bei bestimmter Anfangskonzentration $C_{i,FM}$ bei Φ = 0, volumetrischen Ausbeute Φ_x und bei einem konstanten Anlagerückhalt $R_{i,A}$ mit nachfolgender Gleichung erfolgen.

Bei gewissem Permeatfluss und erhöhter Überströmungsgeschwindigkeit nähert sich die Konzentration im internen Kreislauf der Konzentration einer Komponente i im Konzentrat.

Gleichung 32: $$C_{i,K,\Phi_x} = C_{i,FM,\Phi_x} = C_{i,FM,\Phi_0} \cdot \left(\frac{1}{1-\Phi_x}\right)^{R_{i,A}}$$ in mg/L

mit

Φ_x	Ausbeute mit x von 0 bis 1 in %
$R_{i,A}$	Anlagenrückhalt für eine Komponente i in %
$C_{i,FM,\Phi0}$	Anfangskonzentration im internen Kreislauf einer Komponente i in mg/L
$C_{i,FM,\Phi x}$	Konzentration einer Komponente i im internen Kreislauf bei Φ_x in mg/L
$C_{i,K,\Phi x}$	Konzentration einer Komponente i im Konzentrat in mg/L

3.2 Analyse

3.2.1 Standardanalytik

Proben und Probenahmen unterscheiden sich nach (a) Stichproben aus unterschiedlichen Messkampagnen und (b) Versuchsproben im Labor- und Pilotmaßstab. Für die örtliche Bestandsaufnahme der Fallstudie 1 wurden viele Messkampagnen in der Produktion durchgeführt. Die Proben wurden je nach Versuchszielen an verschiedenen Stellen und Betriebszeiten entnommen. Sie werden je nach Parameter vorbereitet und dem Messbereich entsprechend verdünnt. Gemessene Parameter und Bestimmungsmethoden sind in Tabelle 10 aufgelistet. Die photometrische Analyse mit dem Photometer DR2800 der Firma Hach Lange wurde mit Hilfe von Küvetten-Schnelltests durchgeführt (s. Anhang, Tabelle 48).

Tabelle 10: Parameter und Messmethode

Parameter		Messmethode / Messgeräte	
Biologischer Sauerstoff-bedarf	BSB_5	respirometrisch	BSB-System AL606, Fa. Aqualytic
Chemischer Sauerstoff-bedarf	CSB	DIN 38409-H41-H44	Photometer DR2800, Fa. Hach Lange
		Oxidation 1200°C	COD-o-Lab, Fa. LAR GmbH
Gesamt-stickstoff	TN_b	EN ISO 11905-1	Photometer DR2800, Fa. Hach Lange
Kjeldahl-Stickstoff	TKN	DIN EN 25663 H11	Foss 2300 Kjeldahl Analyzer
Ammonium-stickstoff	NH_4-N	DIN 38406 E5-1	Photometer DR2800, Fa. Hach Lange
Phosphat	PO_4-P	DIN 38405 D11-4	Photometer DR2800, Fa. Hach Lange
Kationische Tenside	K. Ten-side	Bromphenolblau	Photometer DR2800, Fa. Hach Lange
Anionische Tenside	A. Tenside	DIN 38409-H 23-1	Photometer DR2800, Fa. Hach Lange
Nichtioni-sche Tenside	Nio-ten-side	DIN 38409-H 23-2	Photometer DR2800, Fa. Hach Lange
Kationen (Al, Si, Ca, As, Cu, Hg, Pb, Cd)		DIN ISO 11885 (1998)	ICAP 6000 Series, Thermo Flex 900, Fa. Thermo Scientific
pH-Wert	pH	DIN EN 12176	HQ40d, Fa. Hach Lange
			pH 197, WTW GmbH
Leitfähigkeit	LF	DIN EN 27888	HQ40d, Fa. Hach Lange
			LF 197-S, WTW GmbH
Temperatur	T	DIN 38404 C4	HQ40d, Fa. Hach Lange
Abfiltrierbare Stoffe	AFS (0,45)	DIN 38409 H2-2	Membranfilter Sartorius 0,45 µm, D=47mm, Druckfiltration
Abfiltrierbare Stoffe	AFS (GF)	DIN 38409 H2-3	Glasfaserfilter Whatman GF/C, D=47mm, Druckfiltration
Trockenrück-stand	TR	DIN EN 12880	Trockenschrank, 105°C
Glühverlust	GV	DIN EN 12879	Muffelofen, 550°C

3.2.2 Sonderanalytik

3.2.2.1 Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs

Für die CSB-Bestimmung wurde optional das Messgerät CODoLab der Firma LAR-Process Analysers AG verwendet. Die Methode beruht auf der Messung des Sauerstoffverbrauchs zur vollständigen Oxidation organischer Kohlenstoffverbindungen mittels eines Hochtemperaturverfahrens bei 1.200 °C. Hierbei wird ein Probenvolumen von 100 µl mithilfe einer Mikrolitерspritze (CR-700-200 der Firma Hamilton) in den Verbrennungsofen des Gerätes eingespritzt. Die Proben müssen zuvor homogenisiert und entsprechend des Messbereichs verdünnt werden. Zur Unterstützung einer vollständigen Reaktion befinden sich innerhalb des Reaktors verschieden große Kugeln aus temperaturbeständigem Aluminiumoxid. Schließlich wird die Probe unter Zufuhr eines aus Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Trägergases bei 1.200 °C verbrannt. Das Analyseergebnis ergibt sich aus dem Mittelwert zweier Messwerte (Doppelbestimmung).

Die Proben der 1. Fallstudie weisen eine erhöhte Konzentration von Stickstoffverbindungen auf. Der ermittelte Wert, als CSBoLab bezeichnet, muss mit einem empirischen Faktor ($2 \cdot TN_b$) aus einer CSBoLab – TN_b Korrelationskurve korrigiert werden, da auch Stickstoffverbindungen beim thermischen Aufschluss mitverbrannt und mitgemessen werden. Der tatsächliche CSB-Wert wird nach der folgenden Formel berechnet:

Gleichung 33: $$CSB = CSB_{oLab} - (2 \cdot TN_b) \quad \text{in mg/L}$$

3.2.2.2 Bestimmung der Proteinkonzentration

Die Konzentration von Proteinen wird in der Literatur aus dem Kjeldahl-Stickstoff TKN (Gleichung 34) oder dem organisch gebundenen Stickstoff N_{org} errechnet. Ausgehend von einem durchschnittlichen Stickstoffanteil in Eiweiß beziehungsweise Aminosäuren von rund 16 % (z.B. bei Rindfleisch), ist die TKN-Konzentration mit dem Faktor 6,25 zu multiplizieren, um den Proteingehalt einer Probe zu bestimmen (Ngoan et al., 2000). Je nach Ursprungssubstanz kann der Faktor zwischen 5,2 für Sonnenblumensamen und 6,38 für Milch schwanken (Holtzhauer, 1997).

In der vorliegenden Arbeit werden TN_b-Werte zur Berechnung der Rohproteinkonzentration durch Multiplikation mit einem Faktor von 6,25 verwendet, weil die Ergebnisse für TN_b und TKN fast identlisch sind (s. Anhang, Abbildung 89). Weiterhin sind die Konzentrationen von Nitritstickstoff und Nitratstickstoff in den Proben geringfügig und vernachlässigbar (vgl. Gleichung 35). Die Konzentration der Rohproteine (CP crude protein) wird mit der Einheit mg/L oder der Massenanteil der Rohproteine in % dargestellt, unter Annahme einer Dichte von 1.000 kg/m³ für den proteinhaltigen Aufschlussstrom mit einer NaOH-Konzentration von weniger als 2 %.

Gleichung 34: $$Rohprotein = \mathrm{TKN} \cdot 6{,}25 \approx TN_b \cdot 6{,}25 \quad \text{in mg/L}$$

Bestimmung von Gesamtstickstoff und Kjeldahl-Stickstoff

Laut DIN EN 25663 ist unter Gesamtstickstoff (TN_b) die Summe des organisch und anorganisch gebundenen Stickstoffs zu verstehen. Die Analyse des gebundenen Gesamtstickstoffs erfolgt photometrisch mit 2,6-Dimethylphenol nach dem Aufschluss mit Natrium-Persulfat (DIN EN 12260:2003-12).

Der Anteil des organisch gebundenen Stickstoffs N_{org} lässt sich durch die Differenz zwischen dem Gesamtstickstoff und der Summe von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und Ammoniumstickstoff bestimmen. Der Kjeldahl-Stickstoff TKN beinhaltet den Ammoniumstickstoff NH_4-N und die organischen Stickstoffverbindungen N_{org} (Gleichung 35).

Gleichung 35: $$TKN = N_{org} + NH_4\text{-}N = TN_b - NO_3\text{-}N - NO_2\text{-}N \text{ in mg/L}$$

Das Bestimmungsverfahren nach Kjeldahl besteht aus drei Schritten: (1) Aufschluss der Probe mit konzentrierter Schwefelsäure H_2SO_4 in Anwesenheit vom selenhaltigen Mischkatalysator (100 g K_2SO_4:10 g $CuSO_4$:1 g Se), (2) Freisetzung von Ammoniak aus dem Ammoniumsulfat durch Zugabe von NaOH-Lösung und Destillation in Borsäure-Indikator-Lösung, (3) Titration zur Bestimmung des Ammoniumions im Destillat mit Schwefelsäure (vgl. DIN EN 25663:1993-11).

Das Aufschlussverfahren findet im Kjeldahl-Aufschlusskolben statt. Die Destillation und Titration erfolgen automatisch mittels Foss Kjeltec 2300 (Foss Analytical, Dänemark).

3.2.2.3 Futtermittelanalyse nach Weender

Die Weender Futtermittelanalyse ist ein herkömmliches und summarisches Verfahren, das bestimmte Stoffgruppen in Tierfutter erfasst (Kirchgeßner et al., 2008). Unter der Bezeichnung Stoffgruppen sind Trockenmasse, Rohasche, Rohprotein, Rohfett und Rohfaser zu unterscheiden (s. Abbildung 25).

- Trockenmasse

Im Analysenablauf wird zuerst die *Trockenmasse* bestimmt. Daraus lässt sich der Wassergehalt als Differenz zwischen Feuchtmasse und Trockenmasse errechnen. Die Bestimmung der Trockenmasse erfolgt in der Regel bei vierstündiger schonender Trocknung bei einer Temperatur zwischen 80 und 103°C. Dabei orientiert sich die Temperatur- und Zeiteinstellung an den Futtereigenschaften. Für proteinhaltige Konzentrat-Proben (Fallstudie 1) wurde eine schonende Trocknung bei einer Temperatur zwischen 80 - 85°C bei mehr als 4 Stunden durchgeführt bis eine Gewichtskonstanz erreicht wurde.

- Rohasche

Der prozentuale Anteil von organischer und anorganischer Fraktion im Futter lässt sich über den Parameter *Rohasche* erfassen. Nach Veraschung der getrockneten Probe im Muffelofen bei 550 °C verbleibt der Rückstand als anorganischer Bestandteil der Trockenmasse. Der Anteil organischer Masse lässt sich durch die Differenz von Trockenmasse und Rohasche berechnen.

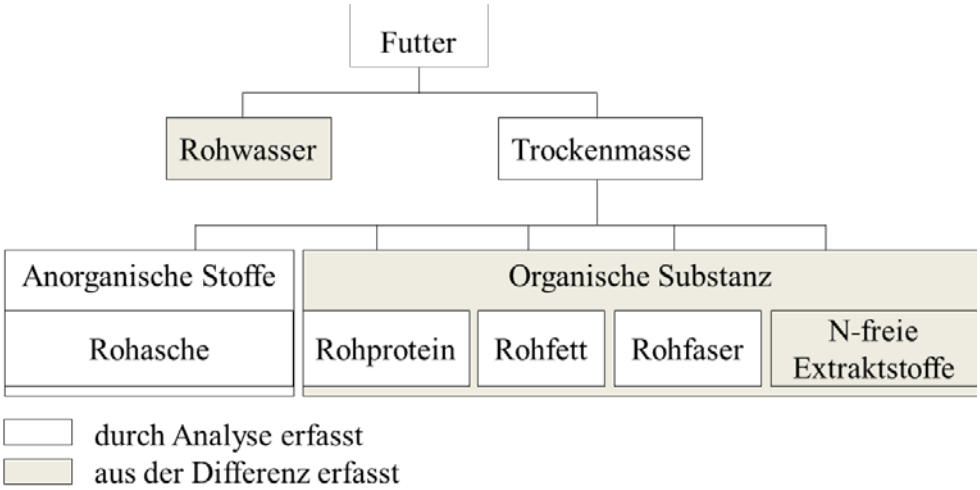


Abbildung 25: Kenngrößen von Futtermitteln nach Weender

- Rohprotein

Der *Rohproteingehalt* der Ausgangsprobe wird standardmäßig über den analysierten Stickstoffgehalt bzw. den Parameter TKN nach Gleichung 34 ermittelt.

- Rohfett

Die *Rohfett*analyse erfolgt durch die Extraktion mit Petrolether in einem Soxhlet-Aufsatz. Der Messwert repräsentiert heterogene Stoffgruppen, die sich gemeinsam in diesem Lösungsmittel lösen.

- Rohfaser und N-freie Extrakt-Stoffe

Kohlenhydrate werden in Rohfaser und Stickstofffreie Extraktstoffe (NfE) unterteilt. Rohfaser ist der Rückstand der Trockenmasse, der in heißer Säure und Lauge unlöslich, stickstoff- und aschefrei ist. Ein Teil der Gerüstsubstanzen wie z.B. Lignin, Cellulose, Hemicellulose wird dabei erfasst. Ein anderer Teil geht in Lösung und wird der letzten Stoffgruppe des Weender Analysensystems NfE zugerechnet. NfE lassen sich über die folgende Gleichung 36 rechnerisch ermitteln (Kirchgeßner et al., 2008).

Gleichung 36:

N-freie Extrakt-Stoffe = organische Masse – Rohprotein – Rohfett – Rohfaser in mg/L

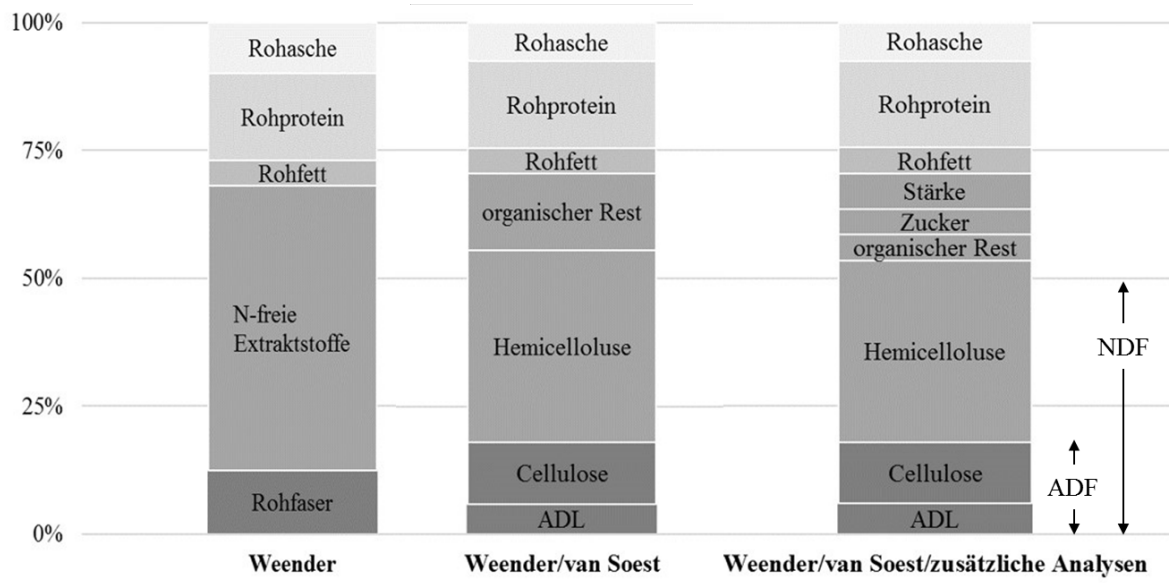


Abbildung 26: Kerngrößen nach Weender und anderen Systemen (Kirchgeßner et al., 2008)

- Neutral detergent fiber NDF und acid detergent fiber ADF

Eine nähere Differenzierung der Kohlenhydrate (Zellinhalt und Zellwand) erlaubt die amerikanische Analysemethode von van Soest (van Soest et al., 1991), vgl. Abbildung 26. Die Summe aller Gerüstsubstanzen (Zellwände) nach einem temperierten Aufschluss in neutraler Detergentienlösung beschreibt der analysierte Wert NDF (neutral detergent fiber). Beim Kochen der Proben in schwefelsaurer Detergentienlösung wird der Rückstand ADF (acid detergent fiber) ermittelt, der den schwer verdaulichen Anteil Cellulose und Lignin enthält. Wird der Rückstand ADF weiterhin in 72 % Schwefelsäure hydrolysiert, lässt sich der noch verbleibende Rückstand Lignin als ADL (acid detergent lignin) bestimmen. Die Cellulose und Hemicellulose werden aus der Differenz ADF – ADL und NDF – ADF entsprechend berechnet. Auch in diesem Analyseverfahren nach van Soest verbleibt eine leicht lösliche Kohlenhydratfraktion (Zellinhalt) als sog. „organischer Rest“, der durch zusätzliche Analysen zur Bestimmung von Stärke, Zucker, Pektin weiter reduziert wird (Kirchgeßner et al., 2008)

Zur Charakterisierung von Trennprodukten aus der ersten Fallstudie wurden typische Summenparameter wie Trockenmasse, Rohasche, Rohfett, Rohprotein im Weender Analysensystem nach den Association of Official Agricultural Chemists (AOAC) Messmethoden bestimmt und die Rohfaseranalyse beispielweise NDF und ADF nach van Soest erfasst. Die Ermittlung der Gesamtnahrungsenergie oder Bruttoenergie erfolgt durch Verbrennen des Futters im Kalorimeter nach AOAC Messmethode. Die freigegebene Wärme (in Joule) entspricht der Bruttoenergie des Futters.

Die Futtermittelanalyse nach Weender wurde durch das Labor des Department of Animal Sciences der Can Tho University durchgeführt. Die Stickstoffanalyse nach Kjeldahl-Verfahren erfolgte durch das Labor Enzyme-Protein des Biotechnology Rese-

arch and Development Institute der Can Tho University. Die anderen speziellen Analysen wurden an akkreditierte externe Labore wie Eurofins Sac Ky Hai Dang Company Limited (Bestimmung von Aminosäuren) und Vemedim Cooperation (mikrobiologische Analysen) abgegeben. Die Parameter und verwendeten Messmethoden werden in Tabelle 49 im Anhang zusammengestellt.

3.3 Membrantestanlage

3.3.1 Testanlage im Labormaßstab

Experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab wurden an einer Rührzelle des Typs Berghof GH-400 durchgeführt. Die Rührzelle besteht grundsätzlich aus einem zylindrischen Gefäß (V = 400 mL) aus Edelstahl, einer Sintermetallplatte (Durchmesser Ø = 7,6 cm) auf der die Membran als Flat-Sheet eingebaut wird, einem Deckel mit Verbindungen zum Druckeingang, einem Druckentlastungsventil und einem Manometer. Die Flachmembran ist im unteren Bereich der Zelle eingebaut und hat eine aktive Oberfläche von A_q = 38,5 cm². Über einen Magnetrührer (RCT Basic, IKA) erfolgen die Durchmischung der Testzelle und die Überströmung der Flachmembran. Die Drehzahl kann von 100 min^{-1} bis 700 min^{-1} eingestellt werden. Der Druck wird durch eine Stickstoffflasche von oben aufgebracht und mittels Druckventil variiert. Der eingestellte Druck kann am Manometer abgelesen werden.

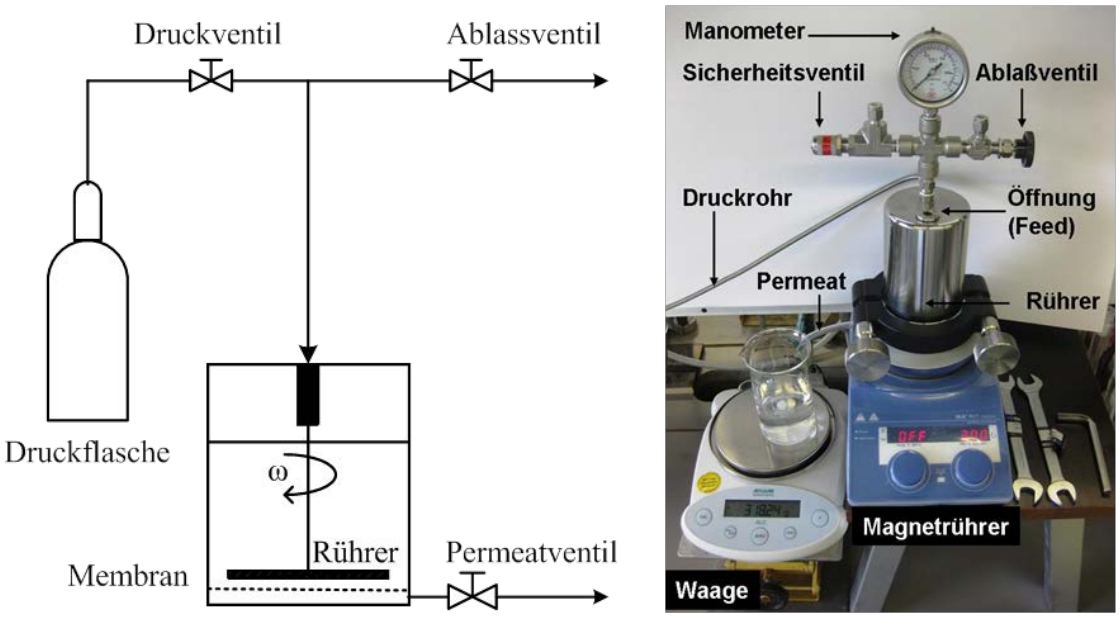


Abbildung 27: Schematische Darstellung einer Rührzelle

Tabelle 11: Kenndaten der Rührzelle Berghof

Filtrations-Modus	Dead-End
Feedvolumen	maximal 400 mL
Aktive Membranfläche	38,5 cm²
Transmembrandruck	max. 100 bar

Im laufenden Filtrationsbetrieb wird die Permeatmenge gravimetrisch über eine Laborwaage (Acculab ALC-3100.2, Sartorius Group) digital erfasst und kontinuierlich mithilfe des Programms WINWEGDE von Sartorius protokolliert. Die Filtration erfolgt im Dead-End-Modus.

3.3.2 Versuchsanlage im Pilotmaßstab

Die Pilotanlage wurde durch die Firma EnviroChemie GmbH konstruiert und gebaut. Sie besteht aus drei Einheiten: einer chemisch-physikalischen Vorbehandlung (CP), einer Mikro-/Ultrafiltration (MF/UF) und einer Nanofiltration (NF) (vgl. Abbildung 28). Jede Einheit lässt sich sowohl über einen im Kontrollraum installierten Computer, als auch über in jedem Schaltschrank befindliche Touch-Panels steuern. Der Computer ist mit den Programmen „Acron 7“ und „Siemens WinCC flexible“ (Siemens AG) ausgestattet, wodurch eine ständige Überwachung der Anlage möglich ist. Zudem ist durch die Software „TeamViewer“ (Team Viewer AG) ein externer Zugriff von anderen Computern über das Internet möglich. In fünf-Sekunden-Takten zeichnen die Programme die Messewerte jedes Messgerätes der Anlage auf und stellen diese auf einer benutzerfreundlichen Oberfläche graphisch dar. Dies ermöglicht auch das Abrufen älterer Betriebsdaten. Außerdem ist ein Export der Daten als z.B. Excel-Datei möglich, sodass alle Betriebsdaten individuell dargestellt und bearbeitet werden können.

Zur Versorgung der Anlage mit Feed wurden die betrachteten Teilströme aus den Produktionsprozessen entnommen und in einem jeweils außerhalb installierten Puffertank gespeichert. Von dort wird der Prozessstrom mittels Exenterschneckenpumpe über ein Bogensieb in den Vorlagebehälter ($V = 0{,}6\ m^3$) gepumpt. Das Bogensieb hat eine Maschenweite von 0,5 mm und dient zur Grobstoffabtrennung.

Vor dem Arbeitsbehälter ($V = 0{,}3\ m^3$) der Filtration (MF/UF sowie NF) durchströmt das Prozesswasser zunächst einen Vorfilter (Siebweite 100 µm). Je nach Einstellung des Handventils und der Versuchsvariationen wird das Feed entweder in die MF/UF- oder in die NF-Stufe eingeleitet. Dies entspricht einer einstufigen Filtration. Beim zweistufigen Filtrationsbetrieb wird zunächst die MF/UF und danach die NF durchlaufen.

Abbildung 28: Pilotanlage am Standort, Vorbehandlungsstufe und Filtrationsstufe, Membranmodule mit keramischen Membranen und mit Polymermembranen (von oben nach unten, links nach rechts)

Beide Filtrationsstufen haben einen nahezu identischen Aufbau, der aus einem Arbeitsbehälter mit Heizung, einer Feedpumpe, einer Überströmungspumpe (Grundfos AG), einer Membraneinheit, drei Durchflussmessern (Endress+Hauser AG) für Feed, Überströmung und Permeat, Temperaturfühlern, Druckmessern, Füllstandsensoren (Endress+Hauser AG) sowie pneumatischen und Handventilen besteht. Die pneumatischen Ventile erlauben eine periodische Permeatrückspülung, während die Handventile dazu dienen, den Permeatfluss je nach Bedarf umleiten zu können.

Tabelle 12: Kenndaten der Filtrationsstufen der Versuchsanlage

Filtrations-Modus	Cross-Flow
Durchsatzleistung	ca. 200 L/h
Temperatur	maximal 80°C
Filterfläche des Membranmoduls	
mit keramischen Membranen	$A_{q,\,Modul}$ =1,68 m² (MF), $A_{q,\,Modul}$ =1,75 m² (NF)
mit Polymermembranen	$A_{q,\,Modul}$ =1,76 m² (NF)
Transmembrandruck	max. 22 bar

Es gibt drei Möglichkeiten, das Permeat der MF/UF Stufe zu fördern: (1) in den Arbeitsbehälter zurück (Kreislaufführung), (2) in den Abfallbehälter der CP Stufe oder in einen externen Sammelbehälter (Aufkonzentrierung bei einstufiger Filtration) und (3) in den Arbeitsbehälter der NF (Aufkonzentrierung bei zweistufiger Filtration). Für das Permeat der NF Stufe kann der erste oder der zweite Weg gewählt werden. Die Steuerung des Prozesses erfolgt entweder über die Einstellung des Permeatflusses (Flusssteuerung) oder des Transmembrandruckes (Drucksteuerung). Im Betriebsmodus „Flusssteuerung“ (Q_p = konst) wird der Druck (TMP) automatisch angepasst, wenn der eingestellte Flusswert (Q_P) unterschritten wird. Im Modus „Drucksteuerung“ kann bei einem konstanten TMP die Flussänderung in Abhängigkeit der Aufkonzentrierung beobachtet werden. Die Filtrationsstufe hat eine Feed & Bleed-Konfiguration. Bei dieser Verschaltung wird das durch die Membran zurückgehaltene Prozesswasser (Konzentrat) erneut in den Arbeitsbehälter geleitet, wo eine Rückvermischung des Konzentrats mit dem neuen Feed realisiert wird. In dem Arbeitsbehälter findet während der Filtrationszeit eine Konzentrationserhöhung statt. Eine am Boden des Arbeitstanks angebrachte Pumpe ermöglicht eine intervallmäßige Teilstromentleerung, wodurch eine vorgegebene volumetrische Permeatausbeute sichergestellt werden kann. Zur Bereitstellung der Druckluft für pneumatische Ventile und Rückspülung dient ein extern aufgestellter Kompressor (Kaeser Kompressoren SE) mit nachgeschaltetem Luftentfeuchter. Eine schematische Darstellung der Pilotanlage mit Probeentnahmestellen (CP, S3 bis S10) ist Abbildung 29 zu entnehmen.

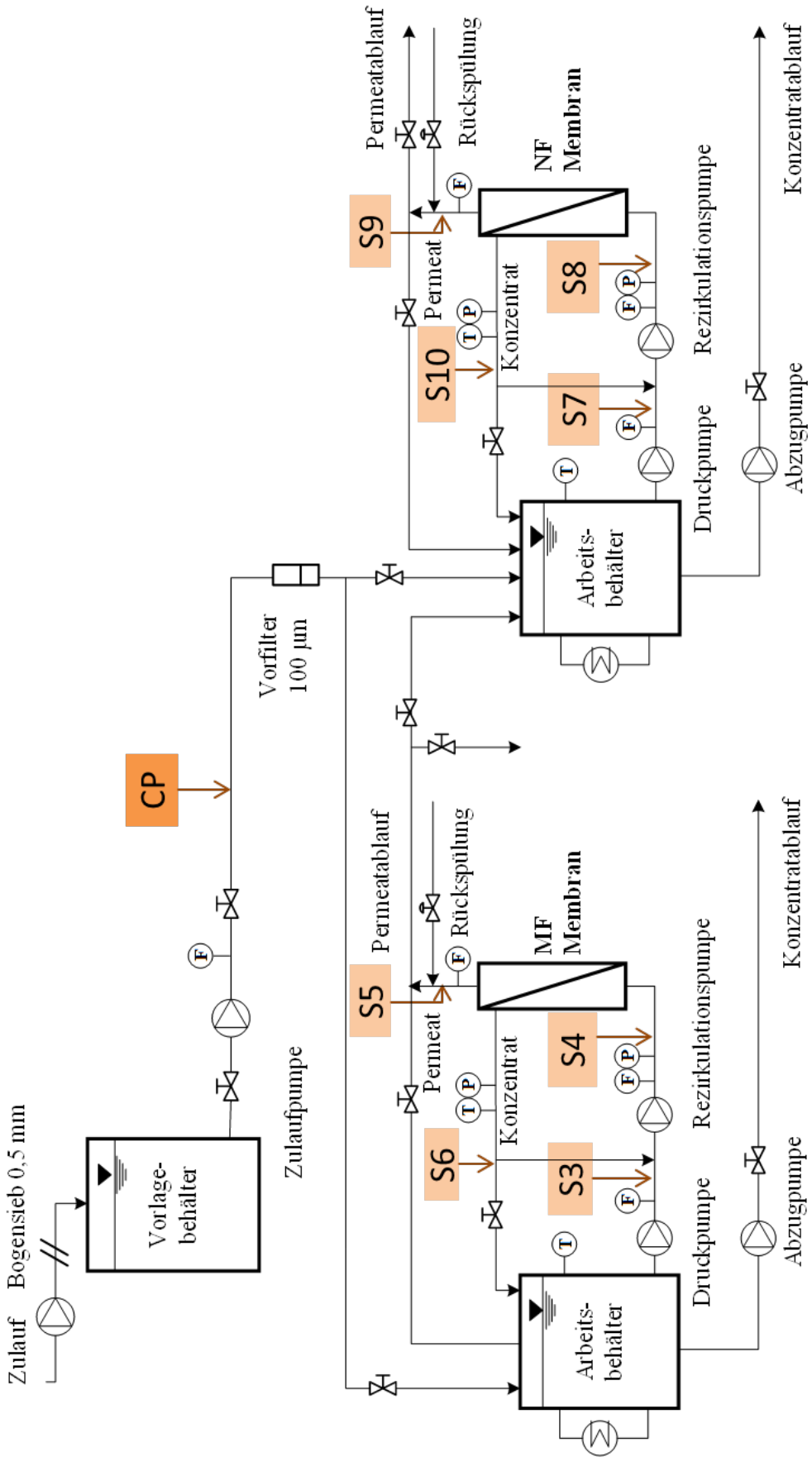


Abbildung 29: Fließschema der Filtrationsstufen und die Probeentnahmestellen

3.4 Verwendete Membranen

Im Voruntersuchungsprogramm wurden Membranen verschiedener nomineller Trenngrenzen und Hersteller eingesetzt. Zur Charakterisierung einer Membran wird unter definierten Testbedingungen der Prozentsatz der zurückgehaltenen Moleküle, häufig 90 % oder 95 %, einer bestimmten Molmasse angegeben. Dieser wird als Molecular Weight Cut-Off (MWCO) bezeichnet (Kraume, 2012) und üblicherweise bei UF- und NF-Membranen verwendet. Bei MF-Membranen wird in der Regel der Begriff Porengröße verwendet. In der Rührzelle Berghof wurden flache runde MF-, UF-, und NF-Polymermembranen eingesetzt. Tabelle 13 sind die Herstellerangaben zu den verwendeten Membranen zu entnehmen.

An der Pilotanlage wurden in der ersten Filtrationsstufe keramische Membranen MF 0,1 µm der atech innovation GmbH (Gladbeck) eingesetzt. Diese sind in der Ausführung 19-Kanal-Design des Typs 19/3.3 mit einer Trennschicht aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), einer Länge von 1.200 mm und einer Filterfläche von A_q = 0,24 m² pro Element gefertigt. Der maximale Betriebsdruck liegt bei TMP = 10 bar.

In der zweiten Filtrationsstufe wurden Membranen zur Nanofiltration ausgewählt. Die keramischen NF-Membranen für wässrige Medien werden von der Firma Rauschert Distribution GmbH, Geschäftsbereich inopor in Scheßlitz (früher Inopor GmbH) hergestellt. Die Trägerschicht besteht aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) und die Trennschicht aus Titandioxid (TiO_2). Bei einer den MF-Membranen ähnlichen Ausführung mit 19 Kanälen und einer Rohrlänge von 1.200 mm, besitzen die NF Membranen eine Filterfläche von A_q=0,25 m² pro Element und eine Porosität von 30 – 40 %. Die Membranen werden als NF450 und NF<300 bezeichnet, was einem MWCO von 450 Dalton und kleiner als 300 Dalton entspricht. Für das Membranmodul sowohl in der Mikrofiltration als auch in der Nanofiltration werden 7 Elemente benötigt. Die gesamte Filterfläche im Modul liegt bei $A_{q,\,Modul}$ = 1,68 m² (MF) und $A_{q,\,Modul}$ =1,75 m² (NF) (vgl. Tabelle 14).

Abbildung 30: Blick auf das keramische Membranelement und das Membranmodul

Tabelle 13: Verwendete Polymermembranen in der Rührzelle nach Herstellerangaben und Literatur

Membran	Hersteller	Trenngrenze	Material	Wasserfluss (*) [L/(m²·h)]	pH	Max T
Mikrofiltrationsmembrane						
MF 045	Sartorius	0,45 µm	Polyethersulfon	k. A.	2 – 11	k. A.
MV020	Microdyn Nadir	0,20 µm	Polyvinylidenflourid	>500	2 – 11	95
MP005	Microdyn Nadir	0,05 µm	Polyethersulfon	>800	0 – 14	95
Ultrafiltrationsmembrane						
UP150	Microdyn Nadir	150 kDa	Polyethersulfon	>200	0 – 14	95
UH050	Microdyn Nadir	50 kDa	Polyethersulfon	>250	0 – 14	95
UH030	Microdyn Nadir	30 kDa	Polyethersulfon	>100	0 – 14	95
UP010	Microdyn Nadir	10 kDa	Polyethersulfon	>150	0 – 14	95
UH004	Microdyn Nadir	4 kDa	Polyethersulfon	>20	0 – 14	95
Nanofiltrationsmembrane						
NP010	Microdyn Nadir	Rückhalt 25 – 55% Na_2SO_4	Polyethersulfon	>200	0 – 14	95
NP030	Microdyn Nadir	Rückhalt 80 - 95% Na_2SO_4	Polyethersulfon	>40	0 – 14	95
MPS36	Koch Membrane	Rückhalt 10% NaCl; 1 kDa	k. A.	k. A.	1 – 13	70
MPS34	Koch Membrane	Rückhalt 35% NaCl; 0,2 Da	k. A.	k. A.	0 – 14	70
NF270	Dow Filmtec	Rückhalt >97% $MgSO_4$; 1,11 kDa (**)	Polyamid	k. A.	2 – 11	45
NF90	Dow Filmtec	Rückhalt >97% $MgSO_4$; 0,74 kDa (**)	Polyamid	k. A.	k. A.	45

(*) Testbedingungen: 20°C, 700 U/min, TMP=0,7 bar (MF), 3 bar (UF) und 40 bar (NF)
(**) Angaben MWCO für NF270 und NF90 nach Hilal et al. (2008)
k. A.: keine Angabe

Für die Fallstudie 2 wurde zum Vergleich mit der keramischen Membran NF<300 eine NF-Polymermembran (AFC80) aus Polyamid der Firma PCI Membrane Ltd., Vereinigtes Königreich (UK), eingesetzt. Diese Membran besitzt einen NaCl-Rückhalt von 80 % und ist in einem pH-Bereich von pH = 1,5 – 10,5 und bei Temperaturen bis maximal T = 70 °C einsetzbar. Neben Trenngrenze und Filterfläche ist in Tabelle 14 ein Vergleich der Permeabilität P_v mit vollentsalztem Wasser zwischen eigenen Messungen und den Herstellerangaben zusammengestellt.

Tabelle 14: Verwendete Membranen in der Versuchsanlage

Membran	Hersteller	Material	Trenngrenze	$A_{q,\ Modul}$	Permeabilität [L/(m²·h·bar)]	
					P_v (*)	P_v (**)
MF0.1	Atech	α-Al_2O_3	0,1 µm	1,68 m²	300 – 400	1.100
NF450	Rauschert	TiO_2	450 Dalton	1,75 m²	40 – 60	20
NF<300	Rauschert	TiO_2	< 300 Dalton	1,75 m²	20 – 30	7 – 10
AFC80	PCI	Polyamid	80 % NaCl	1,76 m²	5	-
(*) Testbedingungen: 35°C, 3 m/s, 1,5 bar (MF0.1), von 1,5 bis 9 bar (NF450, NF<300); 60°C, 2 m/s, 5 und 10 bar (AFC80) nach eigener Messung						
(**) Testbedingungen: 20°C, 4 – 6 m/s, 1,5 – 3 bar (MF0.1); 20°C, 2,2 m/s, max. 10 bar (NF450, NF<300) nach Herstellern						

3.5 Filtrationsuntersuchungen im Labormaßstab

3.5.1 Versuchsprogramm

Das Versuchsprogramm im Labormaßstab umfasst Filtrationsuntersuchungen an der Rührzelle mit unterschiedlichen Medien. Die Voruntersuchungen berücksichtigen folgende Aspekte:

- Filtration zur Bestimmung von Trenngrenzen (Screening-Versuch)
- Filtration zum Einfluss der Aufkonzentrierung

3.5.2 Verwendete Versuchslösungen

Für die Laborversuche wurden sowohl reale Prozessströme aus der Produktion als auch Modelllösungen verwendet, vgl. Anhang, Tabelle 50.

- Fallstudie 1
  Die NaOH-Aufschlusslösung wurde aus dem Prozessschritt Deproteinierung bei der Chitin-Produktion entnommen. Eine vergleichbare Modelllösung wurde im Labor hergestellt. Frische Schalen der Spezies Black Tiger Shrimp (penaeus monodon) in einem Verhältnis Schalenmasse zu Laugenvolumen von 1:6 wurden bei 100°C für 2 Stunden aufgeschlossen. Die Natronlaugenlösung hat einen Massenanteil von 4 % NaOH. Die ungelösten Bestandteile wurden anschließend von der alkalischen Lösung durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 1 mm abgetrennt. Für die gesamten Experimente wurden ca. 22 Liter Prozesswasser in mehreren Chargen erzeugt und bei 8 °C während der Versuchszeit gelagert.

- Fallstudie 2
  Die modifizierten Spülwässer aus der Herstellung von Haar- und Textilpflegemitteln (Abkürzung HC für Haircare und FE für Fabric Enhancer) wurden jeweils aus einer Mischung von Originalprodukten und vollentsalztem (VE) Wasser hergestellt. Die Modelllösungen HC und FE haben einen Produkt-Massenanteil von 5 %. Verschiedene Produktvarianten werden dabei berücksichtigt. GM steht für Modelllösungen, die aus Haar- und Textilpflegeprodukten gemischt werden. Die Indices 5, 10 und 20 geben die Massenanteile des Gemisches an.

3.5.3 Ablauf und Durchführung

Die Versuchsvorbereitung an der Rührzelle Berghof GH-400 beinhaltet folgende Arbeitsschritte. Flachmembranen werden auf entsprechendes Format zugeschnitten und mindestens 12 Stunden in vollentsalztem Wasser konditioniert. Unmittelbar vor Versuchsbeginn werden die Membranen auf dem Träger (Metallsinterplatte) platziert und

die Membranzelle wird druckdicht verschlossen. Die Laborversuche finden bei Umgebungstemperatur (T = 20 – 22 °C) statt.

Die Filtration beginnt mit einem Wassertest WT. Im Anschluss erfolgt die Filtration mit Versuchslösungen. Die Probenahme wurde am Ende des Versuchs oder nach je 10 bis 15 % der Permeatausbeute (Filtration zur Aufkonzentrierung) durchgeführt. Dabei wurde der Fluss bestimmt. Die Rührdrehzahl betrug 300 Umdrehungen pro Minute. Bei den Screening-Versuchen mit zweistufiger Filtration wird das Permeat der ersten Filtrationsstufe als Feed für die zweite Filtrationsstufe verwendet. Weitere Informationen zu Versuchseinstellungen sind in Tabelle 51 und Tabelle 52 im Anhang zu entnehmen.

3.6 Filtrationsuntersuchungen im Pilotmaßstab

3.6.1 Versuchsprogramm

Die experimentellen Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab wurden an der Pilotanlage durchgeführt, die auf dem Gelände der lokalen Unternehmen installiert wurde. Sie bestehen aus vier Versuchsreihen, die sich über zwei Fallstudien, sowohl als ein- als auch zweistufige Filtration sowie über drei spezifische Prozessströme (alkalischer Prozessstrom aus der Chitinproduktion, Spülwässer aus der Produktion von Haar- und Textilpflegemitteln) erstreckten. Das Versuchsprogramm im Pilotmaßstab lässt sich wie folgt zusammenstellen.

Tabelle 15: Versuchsprogramm im Pilotmaßstab

Versuchsreihe	Beschreibung
VR 1	*Membrancharakterisierung*
	Durchführung mit NF450 und NF<300
VR 2	*Einfluss der Betriebsparameter TMP und v*
	Fallstudie 1 mit der einstufigen Filtration NF450, NF<300 und mit der zweistufigen Filtration MF0.1-NF450
	Fallstudie 2 mit der einstufigen NF<300 und AFC80
VR 3	*Einfluss der Aufkonzentrierung*
	Fallstudie 1 mit der einstufigen Filtration NF450, NF<300 und mit der zweistufigen MF0.1-NF450
VR 4	*Prozessstabilität im Dauerbetrieb*
	Fallstudie 1 mit der einstufigen Filtration MF0.1, NF450 und NF<300
	Fallstudie 2 mit der einstufigen Filtration NF<300 und AFC80

3.6.2 Probenahme- und Analyseprogramm

Die Probeentnahme wird manuell als Stichprobe durchgeführt. Bei der Probeentnahme ist zu beachten, dass diese nicht während der Befüllung des Arbeitsbehälters oder des Rückspülvorgangs stattfinden sollte, um Verdünnungseffekte auszuschließen. Die Entnahmestellen sind im Verlauf der Prozessstufen von S3 bis S10 durchnummeriert (s. Anhang, Tabelle 53).

Jede Filtrationsstufe besitzt 4 Entnahmestellen. Neben dem Eingang (Feed S3, S7) und Ausgang (Permeat S5, S9 sowie Konzentrat S6, S10) der Membraneinheit sind die Messstellen S4 und S8 vorhanden (vgl. Abbildung 29). Proben an diesen Messstellen bestehen aus einem Gemisch von rückgeführtem Konzentrat und Feed und stellen während der Aufkonzentrierung die Konzentrationserhöhung im Loop bzw. an der Membran dar. Im Modus der Kreislaufführung ist nahezu kein Konzentrationsunterschied zwischen Feed (S3, S7) und Bleed (S4, S8) zu verzeichnen.

Je nach Fallstudien und Versuchszielen wurden gezielt Proben entnommen und dementsprechend analysiert (s. Anhang, Tabelle 54).

3.6.3 Zulauf der Versuchsanlage

Der Zulauf der Versuchsanlage waren Teilströme aus der Produktionsanlage:

- Das alkalische Prozesswasser der Chitin-Produktion aus Garnelenschalen aus dem Teilschritt Deproteinierung,
- Spülwässer aus der Produktion von Textilpflegeprodukten (FE Prozessstrom) und Haarpflegeprodukten (HC Prozessstrom).

Das alkalische Prozesswasser (NaOH-Aufschlusswasser) wurde mittels Rezirkulationspumpen und verschiedenen Schlauchverbindungen aus der Produktion in den Vorlagebehälter geleitet. Die Befüllung des Stapeltanks (V = 2 m³) mit dem Prozesswasser vom Vorlagetank erfolgte über einen temperatur- und pH-beständigen Schlauch. Der Schlauch verfügt zum vereinfachten Anschließen über beidseitig angebrachte Schnellkupplungen. Am Boden des Stapeltanks befinden sich ein Füllstandmesser und ein Temperatursensor, die mit der Versuchsanlage elektrisch verbunden sind. Über den Monitor können der Behälterfüllstand und die Prozesswassertemperatur überwacht werden (s. Anhang, Abbildung 90).

Aus der Produktion des Konsumgüterherstellers werden Spülwässer am Anfallsort getrennt abgeleitet und jeweils in einem definierten Schacht gesammelt. Zur Versorgung der Versuchsanlage wurden Edelstahlrohrleitungen verwendet, um das Prozesswasser aus den Sammelschächten zu IBC Containern (jeweils 1 m³) an der Versuchsanlage zu pumpen. Die Zulaufpumpe förderte das Spülwasser in die Versuchsanlage (s. Anhang, Abbildung 91).

3.6.4 Ablauf von Filtrationsversuchen

Ein Filtrationsversuch setzt sich aus der Versuchsvorbereitung, der Versuchsdurchführung und der Versuchsnachbereitung zusammen. Während die Versuchsvor- und Nachbereitung bei jedem Versuchsablauf annähernd identisch sind, variiert die Versuchsdurchführung je nach Versuchsreihe. Im Folgenden werden die Abläufe der Vor- und Nachbereitung beschrieben.

Versuchsvorbereitung

Die betrachteten Prozessströme, die unmittelbar aus der Produktion kommen, haben hohe Temperaturen von T = 60 °C (Spülwässer in der 2. Fallstudie) bis T = 70 °C (der alkalische Prozessstrom der 1. Fallstudie).

Zur Abbildung der Prozesswassertemperatur am Ort des Entstehens wurde vor dem Versuchsbeginn das Medium auf die ursprüngliche Temperatur erwärmt. Zugleich wurden die Membranmodule auf Betriebstemperatur gebracht. Das Aufheizen der zu filtrierenden Lösung erfolgte mittels eines Heizgerätes, das im Arbeitsbehälter installiert ist. Während der Filtration wurde die Temperatur des Feeds der Prozesstemperatur entsprechend konstant gehalten.

Um Mikrorissen in der keramischen Membran infolge einer zu großen Temperaturbelastung vorzubeugen, darf die Aufheizrate oder das Abkühlen nicht mehr als 5 °C pro Minute betragen. Für eine kontinuierliche Aufwärmung von Membranen und Medium wurde deshalb die Anlage während des Aufheizprozesses im Kreislauf betrieben. Ziel ist das Erreichen einer Betriebstemperatur von T = 60 bzw. 70 °C. Die Betriebseinstellungen während der Aufwärmung des Mediums sind im Anhang (s. Tabelle 55) zu entnehmen.

Bei den keramischen Membranen kann die Rückspülfunktion unter Eingabe von Dauer, Frequenz und Druck eingestellt werden. Mithilfe eines pneumatischen Ventils presst die Druckluft mit bis zu 4,5 bar das in der Rohrleitung vorhandene Permeat in das Membranmodul zurück. Eine integrierte Rückspülung kann stoßartig in einem vorgegebenen Zeitintervall beispielweise von 5 bis 60 min stattfinden. Die Rückspüldauer soll maximal 10 s betragen, um Lufteintrag in das System zu vermeiden. Bei der Polymermembran AFC80 ist aufgrund der Modulkonstruktion keine Rückspülung möglich.

Versuchsnachbereitung

Nach jedem Versuch ist die Filtrationseinheit vor dem Neuansatz chemisch zu reinigen. Zunächst müssen Membranen und Anlagenteile vollständig abkühlen. Der Reinigungsablauf lässt sich in folgende Schritte unterteilen: (1) Spülen mit Wasser oder vollentsalztem Wasser, (2) Reinigung mit Chemikalien und (3) Nachspülen mit Wasser oder vollentsalztem Wasser. Anschließend erfolgt zur Beurteilung des Reinigungsergebnisses ein sogenannter Wassertest mit vollentsalztem Wasser. Zur Verbesserung der Reinigungseffektivität wird die Membrananlage feedseitig druckfrei (TMP < 1 bar), bei

einer hohen Überströmungsgeschwindigkeit von v = 3 m/s und mit der Rückspülung betrieben (s. Anhang, Tabelle 56).

Das verwendete alkalische Reinigungsmittel Ultrasil 10 ist pulverförmig, während das saure Reinigungsmittel Ultrasil 75 eine Lösung darstellt. Beide Reinigungsprodukte des Herstellers Ecolab sind speziell für keramische Membranen geeignet. Im 2. Anwendungsfall wurde eine Kombination von Ultrasil 10 und SDS (Sodium dodecyl sulfate, Fa. Merck) empfohlen. Die angestrebte Konzentration des Reinigers ist von Membranen und Fallstudien abhängig (s. Anhang, Tabelle 57).

3.6.5 Filtration zur Membrancharakterisierung

Nach jedem Versuch wurde eine chemische Reinigung durchgeführt um die ursprüngliche Permeabilität wiederherzustellen. Die reine Wasserpermeabilität wurde ebenfalls erneut kontrolliert, bevor ein neuer Versuch gestartet wurde. Die Betriebseinstellung für den Wassertest ist Tabelle 58 im Anhang zu entnehmen. Für die keramischen Membranen (MF0.1, NF450, NF<300) wurde der Wassertest bei einer Überströmungsgeschwindigkeit von v = 3 und 3,5 m/s durchgeführt. Bei der Polymermembran AFC80 betrug diese v = 2 m/s.

Zur Charakterisierung der keramischen NF Membranen NF450 und NF<300 bezüglich Ionenselektivität wurden in unterschiedlichen Druckbereichen (vgl. Tabelle 58) Natriumsulfat und Magnesiumsulfat (Fa. Merck) mit einer Konzentration von 0,01 mol/L eingesetzt. Die Konzentration von Natrium und Magnesium wurde mittels ICAP 6000 Series, Thermo Flex 900 (Firma Thermo Scientific), wie in Tabelle 10 beschrieben, bestimmt. Die Bestimmung von Sulfaten erfolgt über Schnelltest der Fa. Hach Lange. Der gesamte Salzgehalt wird über die Leitfähigkeit als Summenparameter gemessen.

3.6.6 Studien zum Einfluss der Betriebsparameter

Zur Bestimmung der optimalen Betriebsbedingungen wurden das Phänomen des kritischen Flusses nach Field et al. (1995) untersucht. Die Durchführung des Versuchs zum kritischen Flux identifiziert den Einfluss von Filtrationsbedingungen, in diesem Test der Transmembrandruck TMP und die Überströmungsgeschwindigkeit v, auf den Permeatfluss und den Membranrückhalt. Die Untersuchungen erfolgen nach der Druckeinstellungsmethode von Mänttäri und Nyström (2000). Gemäß dieser Methode erfolgt die Druckeinstellung aufwärts und stufenweise in Zeitschritten, hier in den Studien von 15 bis 30 Minuten pro Änderung. Dabei wird der Permeatfluss gemessen. Die Linearitätsabweichung des TMP-Fluss-Verhältnisses und die Abweichung des Permeatflusses vom reinem Wasserfluss sind Merkmale um den Auftritt des kritischen Flusses zu beurteilen.

Die Untersuchung fand bei T = 70 °C in geschlossener Kreislaufführung statt. Dabei wurden sowohl Konzentrat als auch Permeat in den Arbeitstank zurückgeführt. Die

Konzentration im System blieb unverändert, sodass der Einfluss der Aufkonzentrierung auf den Fluss ausgeschlossen werden kann. Der jeweiligen Fallstudie entsprechend wurden verschiedene Kombinationen von v und TMP getestet.

Der Versuch fing mit dem niedrigsten TMP und der geringsten Überströmungsgeschwindigkeit v an. Nach einer Filtrationsdauer von 15 bis 30 Minuten wurde die transmembrane Druckdifferenz auf die nächste Stufe erhöht. Die Überströmungsgeschwindigkeit blieb dabei konstant bis der letzte TMP erreicht wird. Der Filtrationsablauf wurde genauso bei der nächsten Überströmungsgeschwindigkeit wiederholt. Bei jeder Druckdifferenz wurden die Flussmessung und Probenahme durchgeführt.

Für die einstufige Filtration wurde der TMP zwischen 1,5 und 3,5 bar (MF0.1) und zwischen 1,5 und 9 bar (NF450, NF<300) verändert. Die Überströmungsgeschwindigkeit wurde von v = 2,5 bis 3,8 m/s variiert. Bei den Versuchen mit AFC80 lagen die Einstellungen des Transmembrandrucks zwischen TMP = 5 und 20 bar sowie die Einstellung der Überströmung zwischen v = 1,5 und 3,0 m/s (s. Anhang, Tabelle 59).

Bei der zweistufigen MF0.1-NF450 (Fallstudie 1) dient der Ablauf der ersten Filtrationsstufe MF0.1 als Zulauf der nachgeschalteten NF450. Tabelle 60 zeigt die Einstellungsvarianten (s. Anhang).

3.6.7 Studien zum Einfluss der Aufkonzentrierung und zum Dauerbetrieb

Basierend auf den Ergebnissen der Betriebsparameterstudien wurden zu Versuchsbeginn die Überströmung v und Rückspülungsintervalle (nach Dauer/Frequenz/Druck) eingestellt und während der Filtration konstant gehalten. Durch die Aufkonzentrierung stieg die volumetrische Permeatausbeute von $\Phi = 0$ auf 80 bzw. 90 % an.

Im ersten Versuchsabschnitt wurde der Einfluss der Aufkonzentrierung auf die Flussveränderung und die Konzentrationszunahme zurückgehaltener Inhaltsstoffe beobachtet, sowie die dabei maximal erreichbare Ausbeute ermittelt. Im zweiten Versuchsabschnitt wurde anschließend die Filtration bei einer ausgewählten Permeatausbeute im Langzeitbetrieb durchgeführt. Mithilfe der Teilstromentleerung über die Abzugspumpe wird die volumetrische Ausbeute konstant eingestellt. Die Probenahme erfolgt nach dem Probenplan in Tabelle 61 (s. Anhang).

In der Fallstudie 1 wurde die einstufige Filtration mit MF0.1, NF450 und NF<300 durchgeführt. Der Versuch lief nach der Einstellung des Transmembrandrucks (Betriebsmodus „Drucksteuerung“). Bei zweistufiger Filtration MF0.1-NF450 lief die Filtration der zweiten Filtrationsstufe mit NF450 im Betriebsmodus „Flusssteuerung“.

In der Fallstudie 2 erfolgten die Untersuchungen ebenfalls im Betriebsmodus „Drucksteuerung“ in einem einstufigen Filtrationsprozess mit zwei Membranen NF<300 und AFC80.

Die Einstellungsvarianten sind nach Fallstudien jeweils in Tabelle 16 und Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 16: Fallstudie 1 - Einstellungsvariante einstufiger und zweistufiger Filtration

Versuchsreihe 3 und 4, Fallstudie 1			
Für die einstufige Filtration mit **MF0.1**, **NF450** und **NF<300**			
Membran	**MF0.1**	**NF450**	**NF<300**
TMP [bar]	1,5	3 und 5	3 und 5
v [m/s]	3,5	3,5	3,5
Rückspülung (D/F/P*)	4/15/4,5	2/15/4,5	2/15/4,5
Temperatur [°C]	70	70	70
Für die zweistufige Filtration **MF0.1 - NF450**			
Membran	**MF0.1**	**(MF0.1-)NF450**	
Q_p [L/h]	-	40 – 90	
TMP [bar]	1,5	max. 4 bar	
v [m/s]	3,5	3	
Rückspülung (D/F/P*)	4/15/4,5	2/5/4,5	
Temperatur [°C]	70	70	
** D/F/P steht für Dauer/Frequenz/Druck*			

Tabelle 17: Fallstudie 2 - Einstellungsvariante einstufiger Filtration

Versuchsreihe 4, Fallstudie 2				
Für die einstufige Filtration mit **NF<300** und **AFC80**				
Membran	**NF<300**		**AFC80**	
Prozessstrom	FE Teilstrom	HC Teilstrom	FE Teilstrom	HC Teilstrom
TMP [bar]	9	5	10 - 20	5 - 15
v [m/s]	2,5	2,5	2 – 3	2 - 3
Rückspülung (D/F/P)	2/15/4,5	2/15/4,5	-	-
Temperatur [°C]	70	70	45 - 60	45 - 60
** D/F/P steht für Dauer/Frequenz/Druck*				

3.7 Untersuchungen zur Wiederverwertbarkeit von Trennprodukten als Düngemittel

Die Eignung von Permeat als auch Konzentrat aus dem ursprünglichen Prozessstrom der Fallstudie 1 als organischer Dünger wurde für Gemüsepflanzen bzw. Blattgemüse (s. Anhang, Tabelle 62) untersucht. Ziel ist es, die Pflanzenverfügbarkeit in den Proben zu überprüfen.

Das Versuchsfeld befand sich im Innenhof des Wasserwerks der Industriezone Tra Noc, Can Tho Provinz, Vietnam, der ca. 300 m von der Versuchsanlage entfernt lag. Die Untersuchung bestand aus drei Versuchsreihen, die jeweils 6 bis 8 Wochen bis zur Erntezeit dauerten. Die gesamte Untersuchung wurde in einem Jahr durchgeführt.

Zu einer Versuchsreihe gehörten Versuchsstraßen (E_i) mit ausgewählten Permeat- und Konzentratproben (s. Anhang, Tabelle 63) in verschiedenen Verdünnungsverhältnissen und Referenzstraßen (R_i) mit Referenzlösungen (dem lokalen Leitungswasser und marktüblichen NPK Dünger) (s. Anhang, Tabelle 64). Eine Straße besteht aus zwei bis vier Versuchseinheiten (N_i), weil jedes Experiment vierfach (Versuchsreihe 1 und 2) bzw. zweifach (Versuchsreihe 3) wiederholt wurde (s. Abbildung 31).

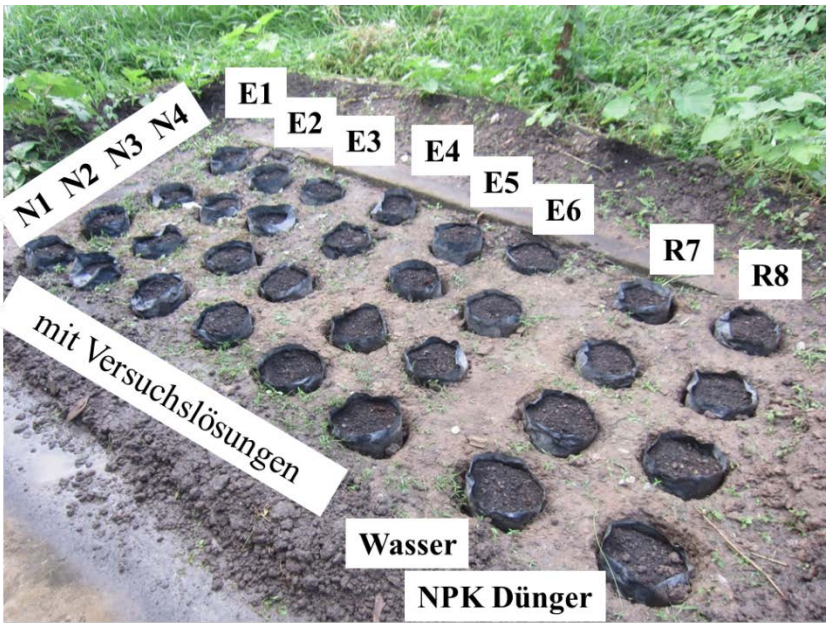


Abbildung 31: Versuchsanordnung am Beispiel der 2. Versuchsreihe

Anbauvorbereitung

Vor dem Versuchsbeginn wurde die Anzahl von Experimenten einer Versuchsreihe festgelegt, dementsprechend die Versuchsstraßen zugeordnet und die Anbautöpfe (Versuchseinheiten) mit frischer Erde für allgemeine Gemüsepflanzen eines lokalen Anbieters (Firma Thien Sinh JSC) vorbereitet.

Anzucht von Samen / Aussaat

Vor der Aussaat wurden Saatkörner (Firmen Trang Nong, Chanh Nong, Phu Nong Seeds Co., Ltd.) 24 Stunden in Wasser eingeweicht. Die Saatmenge oder die Saatstärke betrug zwischen 0,1 und 3 g/m², ca. 20 und 50 Saatkörner/m², die ca. 1 bis 3 Zentimeter tief in der Erde vereinzelt ausgesät und zur Keimung täglich mit Leitungswasser feucht gehalten wurden. Nach einer Woche wurden robuste Keimlinge ausgewählt und in frischer Anzuchterde ausgebracht. Die Anzahl von Keimlingen pro Anbautopf unterschied sich jeweils nach dem Pflanzengemüse. Bei Indischen Spinat und Senfgemüse waren 4 Keimlinge pro Versuchseinheit geeignet. Wegen seines dünnen Stiels wurden beim Wasserspinat schwache Keimlinge aus dem Topf entfernt und die restlichen weiterhin beobachtet (s. Anhang, Abbildung 92).

Wachstumsphase / Pflegephase (Gießen und Düngen)

In der Wachstumsphase wurden alle Versuchsstraßen täglich mit Leitungswasser und bei markierten Straßen zweimal in der Woche mit den Versuchslösungen bzw. dem NPK Dünger (Firma Binh Dien Fertilizer JSC) mit einer Konzentration von 1 g/L versorgt.

Erntephase

Nach 6 bis 8 Wochen waren die Gemüsepflanzen erntereif. Das komplette Blatt mitsamt seinem Stiel wurde kurz über dem Boden geerntet, anschließend auf Wachstumsrate (Größe und Gewicht), Schwermetallgehalt und pathogene Mikroorganismen untersucht. Zur Beurteilung der Wachstumsrate wurden bei Indischem Spinat und Senfgemüse die zwei besten Pflanzen und bei Wasserspinat die zehn besten Pflanzen pro Topf ausgesucht. Daraus wurde der Mittelwert pro Topf bzw. pro Versuchseinheit und pro Versuchsstraße eines Experimentes gebildet.

Charakterisierung von Ernteprodukten

Zur Analyse von Schwermetallen wurde geerntetes Blattgemüse inklusiv Wurzel zuerst bei einer Temperatur von 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, nach Abkühlen gemahlen, anschließend nach der Anleitung zum ICP Aufschluss (s. Abschnitt 3.2.1) vorbereitet (s. Anhang, Abbildung 93). Die Bestimmung von pathogenen Mikroorganismen (Coliforme, E-Coli und Salmonellen) und Nitratgehalt wurde in Stichproben der 1. und 2. Versuchsreihe durch externe Labore durchgeführt.

4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen in den zwei Fallstudien zum Potential der stofflichen Rückgewinnung aus industriellen Teilströmen mittels Membranverfahren lassen sich in folgende Aspekte aufteilen: (i) Innerbetriebliche Bestandsaufnahme und demzufolge Konzeptentwicklung zur Wertstoffrückgewinnung (Kapitel 4.1), (ii) Charakterisierung der betrachteten Prozessteilströme (Kapitel 4.2), (iii) Untersuchungen zur Auswahl von Trenngrenzen im Labormaßstab (Kapitel 4.3), (iv) Untersuchungen zur Filtrationsleistung unter lokalen Bedingungen im Pilotmaßstab (Kapitel 4.4), sowie (v) Charakterisierung von Trennprodukten zur Wiederverwendung (Kapitel 4.5). Mit weiterem Bezug auf die gewonnenen Ergebnisse erfolgt die Diskussion der Trennleistung, der Einflussfaktoren, der Maßnahmen zur Optimierung und eine Schlussfolgerung.

4.1 Ergebnisse zur innerbetrieblichen Bestandsaufnahme

Dieses Kapitel befasst sich mit den Ergebnissen der innerbetrieblichen Bestandsaufnahmen und bildet somit die Grundlage für die Feststellung des Rückgewinnungspotentials und für die Erstellung des Verfahrenkonzeptes. Als Basis für die nachkommende Stoffstromanalyse erfassen diese Voruntersuchungen die Datengrundlagen der lokalen Betriebe, den Herstellungsprozess mit spezifischen Produktionsanlagen und den aktuellen Stand der eigenbetrieblichen Abwasserbehandlung unter den lokalen Bedingungen.

4.1.1 Fallstudie 1 – Chitin-Produktion

Die wirtschaftliche Stärke des Mekong-Deltas liegt neben dem Reisanbau in der Aufzucht aquatischer Lebewesen in Aquakulturen, die fast ausschließlich für den Export bestimmt sind (s. Abschnitt 2.1.3). Da die Anzahl der verarbeitenden Firmen in der Fischindustrie stetig wächst, wurde diese insbesondere in den letzten Jahren zu einem wichtigen Wirtschaftssektor der Region (van Duijn et al., 2012). Durch diese Entwicklung entsteht das Problem der Handhabung von festen Abfällen aus der Verarbeitung von Meeresfrüchten (Trang et al., 2009). Beispiele für diese Abfälle sind Garnelen- oder Krebsschalen.

Aufschlussverfahren der Chitin-Produktion

Seit der Gründung im Jahr 2004 beschäftigt sich das lokale Unternehmen mit der Herstellung von Chitin aus Garnelen- und Krebsschalen, die von regionalen Meeresfrüchte verarbeitenden Firmen abgegeben werden. Chitin wird im Werk zusätzlich zu den höherwertigen Produkten Chitosan und Glucosamin weiterverarbeitet.

Die Chitin-Produktion basiert auf einem chemischen Verfahren (vgl. Abbildung 11, Abschnitt 2.1.3), das aus einem temperierten alkalischen Aufschluss mit Zugabe von NaOH-Schuppen und einer nachgeschalteten Säurebehandlung mit Zugabe von Salzsäure 32 % besteht. Bei Bedarf wird nach der Entkalkung eine Neutralisierung durch Zugabe von Natronlauge durchgeführt. Der Herstellungsprozess findet batchweise statt und ist in Abbildung 32 schematisch dargestellt.

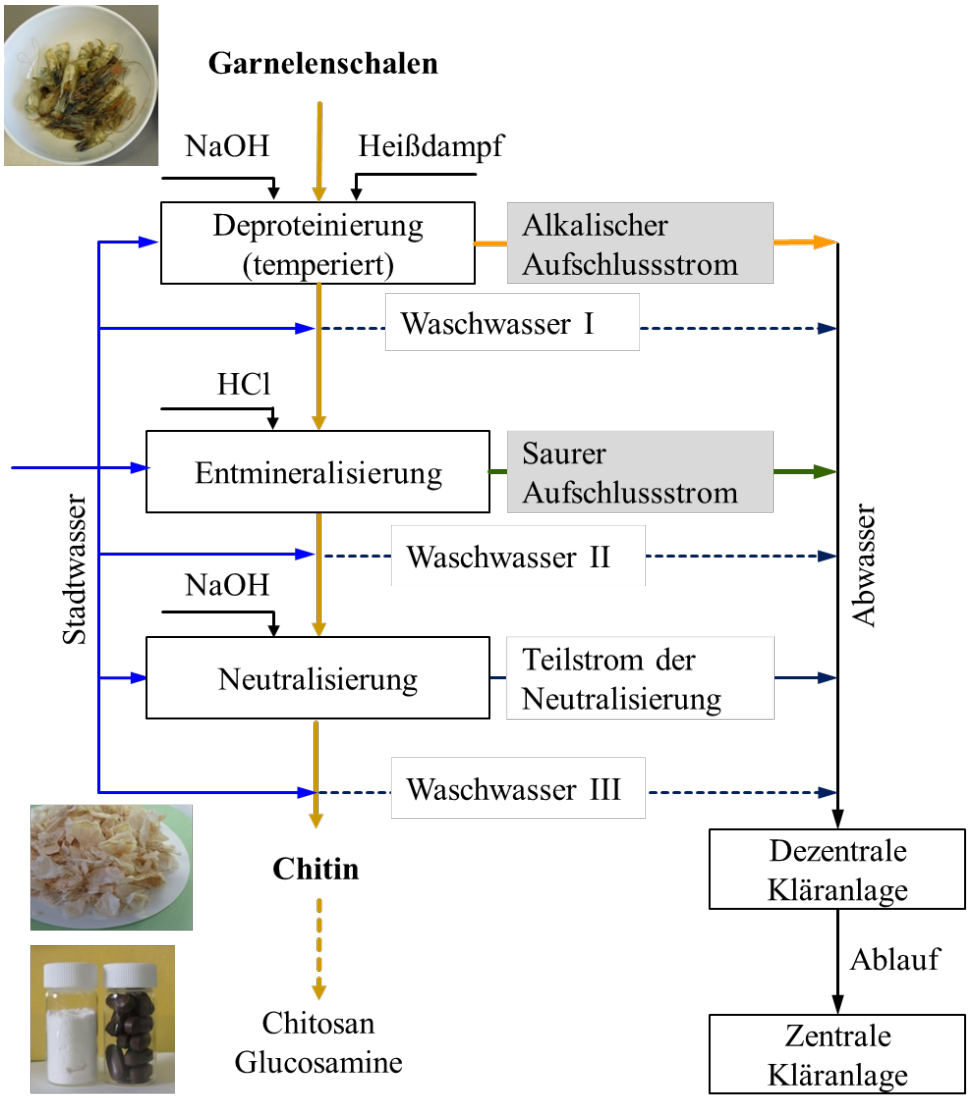


Abbildung 32: Chemischer Prozess zur Chitin-Produktion unter lokalen Bedingungen

Der alkalische Aufschluss findet in einem Reaktor mit einer Kapazität von 10 Tonnen Garnelenschalen pro Ladung statt. Die Zugabe von Eingangsmaterialien (Schalen, Frischwasser und NaOH) erfolgt über die Dachöffnung des Reaktors, während der Heißdampf im Gegenstrom von unten eingeführt wird. Das entstehende Kondenswasser verbleibt anschließend im System. Nach dem letzten Waschgang wurde das nasse Chitin mechanisch entwässert, auf einer Trocknungsfläche verteilt und luftgetrocknet. Die Restfeuchte wird weiterhin in einer Trocknungshalle thermisch reduziert. Anschließend

wird das Chitin paketweise gepresst und verpackt. Die Restfeuchte von kommerziellem Chitin beträgt weniger als 10 % (Persönliche Mitteilung, 2014).

Abbildung 33: Aufgeschlossene Schalen nach Deproteinierung, Entwässerungsaggregat, Chitin bei der Lufttrocknung, Trocknungshalle und Endprodukt Chitinballen (v.l.n.r.)

Die Produktion hat aufgrund der Aufbereitungsschritte sowie vieler intermittierender Waschvorgänge einen hohen Frischwasserbedarf. In einem betrachteten Zeitraum von vier Jahren hat der Chitin-Hersteller täglich zwischen 1 bis 3 Tonnen Chitin produziert, was einer Verarbeitung von ca. 30 bis zu 90 Tonnen Garnelenabfall entspricht (Persönliche Mitteilung, 2014). Im Jahr 2013 wurden ca. 12.000 Tonnen Garnelenschalen verarbeitet und 680 Tonnen Chitin produziert (Persönliche Mitteilung, 2014).

Basierend auf eigenen Erfahrungen rechnet der Betreiber mit einer Produktion von 1 kg Chitin aus 25 kg Garnelenschalen (Feuchtgewicht). Dafür werden 0,75 bis 1 kg NaOH (100 %), 2 bis 2,5 kg HCl (32 %), bis zu 3 kg Dampf (T_D=110°C) und 0,34 kWh als Pumpenleistung zur Förderung und Umwälzung für den Gesamtprozess verwendet. Der Bedarf an Betriebs- und Verbrauchsmitteln für die Herstellung ist in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Ein- und Ausgangsströme bei der Chitin-Produktion

	Einheit	**pro 1 kg Chitin**	**pro Tag**
Eingangsströme			
Garnelenschalen	kg	25	75.000
HCl (32 %)	kg	2,25	6.750
NaOH (100 %)	kg	0,78	2.351
Stadtwasser	m³	0,32	958
Heißdampf (T_D=110°C)	kg	1,97	5.912
Strom	kWh	0,34	1.020
Ausgangsströme			
Chitin	kg	1	3.000
Abwasser	m³	0,33	968
Alkalischer Aufschlussstrom	m³	0,02	58,8

Teilstrombetrachtung und Teilstromanalyse

Die Chitin-Produktion ist ein wasserintensiver Prozess und mit einem erheblichen Abwasseranfall verbunden. Die Messkampagnen in der Produktionsanlage erfassen die Eigenschaften der einzelnen Teilströme und vermitteln ein Gesamtbild über den Wasserverbrauch und das Abwasseraufkommen (vgl. Tabelle 65). Die anfallenden Teilströme unterscheiden sich hinsichtlich Volumen und Frachten stark voneinander. Abbildung 34 präsentiert das Volumenverhältnis sowie das Verhältnis von CSB-, Gesamtstickstoff- und Phosphorfrachten einzelner Teilströme am gesamten Abwasserstrom. Knapp 80 % des gesamten Abwassers stammt aus Waschvorgängen. Der alkalische Aufschlussstrom beläuft sich lediglich auf ca. 6 % des gesamten Abwasservolumenstroms. In Bezug auf die Frachten trägt dieser jedoch 53 % der CSB-Fracht, 50 % der Gesamtstickstoff- und 36 % der Gesamtphosphorfracht. Somit ist das alkalische Aufschlusswasser maßgeblich an der hohen Belastung des gesamten Abwasserstroms beteiligt. Dieser Umstand sowie der geringe Volumenstrom machen diesen Prozessstrom für eine Wertstoffrückgewinnung sinnvoll, da bei geeigneter Technologie ein hohes Rückgewinnungspotential von Protein und Laugen zu erwarten ist.

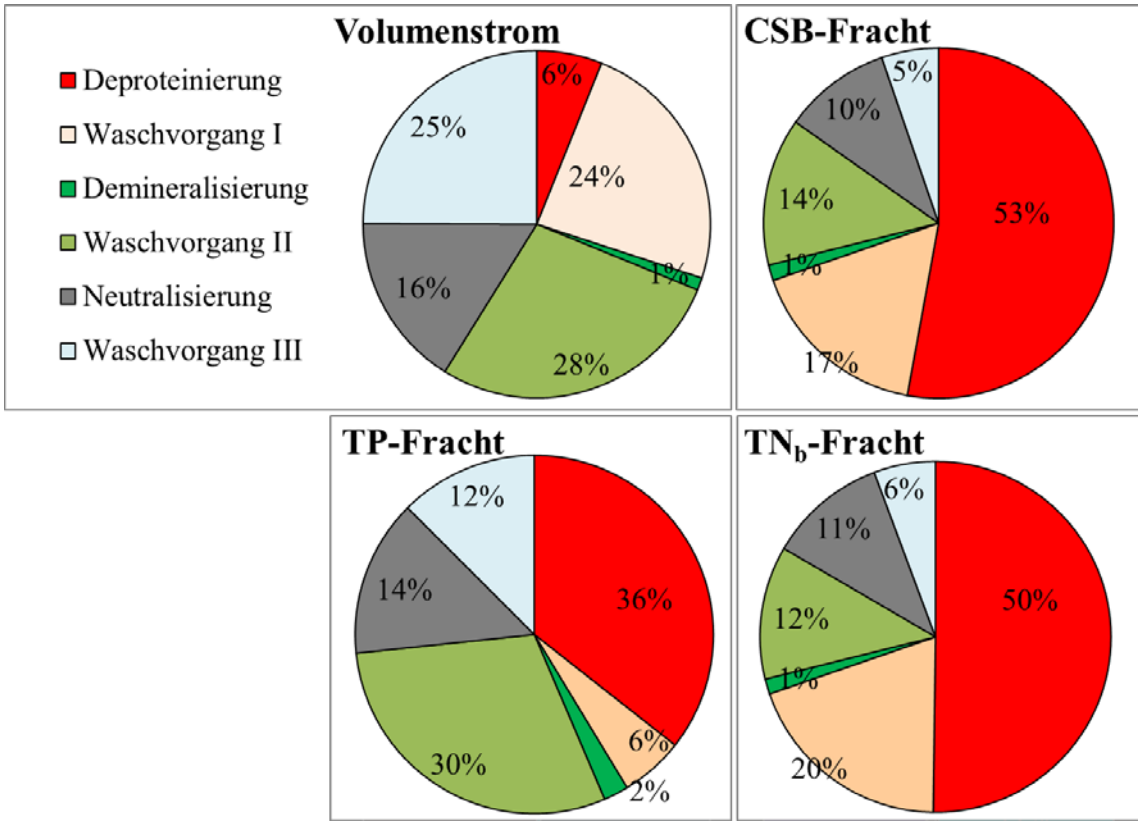


Abbildung 34: Prozentuale Anteile von Volumenstrom und Fracht einzelner Teilströme aus der Chitin-Produktion am gesamten Abwasseraufkommen bzw. an der Gesamtschmutzfracht

Aufgrund eingeschränkter Zugänglichkeit in der Chitinproduktion war es nicht möglich, zuverlässige Messungen für die Volumenstrombestimmung in der Deproteinierung zu durchzuführen. Um den Gesamtprozess plausibel zu bilanzieren, erfolgt die Bestimmung des Volumenstroms des alkalischen Aufschlusses mit Hilfe der Stickstoffbilanz (s. Abbildung 35). Für die Berechnung sind Ergebnisse der Literaturrecherche, Bestandsaufnahme und Annahmen der Tabelle 19 zu entnehmen.

Tabelle 19: Annahmen für die Bilanzierung und Volumenstromberechnung

Annahmen für die Stickstoffbilanz	Massenanteil %
Wasseranteil in Garnelenschalen	76 %
davon Wasserverlust im Aufschlussreaktor	6 %
Wasseranteil im nassen Chitin	70 %
Wasseranteil in Chitin nach Entwässerung mittels Pressen	50 %
Anteil der Trockenmasse von Garnelenschalen	24 %
davon Anteil von den aufzuschließenden Proteinen	45 %
Proteingehalt im Teilstrom nach der Entwässerung	1 %
Proteingehalt in Endprodukt Chitin	1 %
NaOH-Konzentration im Aufschlussreaktor	4 %
Annahmen für die Energiebilanz	Temperatur °C
Frischwassertemperatur (T_W)	25 °C
Mischungstemperatur im Aufschlussreaktor (T_M)	90 °C
Dampftemperatur in den Aufschlussreaktor (T_D)	110 °C

Die Bilanz basiert auf einem Durchsatz von 75 Tonnen Garnelenschalen pro Tag, die aus 76 % Wasser und 24 % Trockenmasse bestehen. Das entspricht einer täglichen Protein-Fracht von 8 Tonnen, die bei dem NaOH-Aufschluss größtenteils entfernt werden muss. Eine nahezu vollständige Entfernung der Proteine aus den Garnelenschalen kann über den chemischen Aufschluss erfolgen (Parthiban et al., 2017). Findet die Deproteinierung vor dem HCl-Aufschluss statt, beträgt die Restkonzentration an Protein im Chitin weniger als 0,8 % (Lertsutthiwong et al., 2002, Parthiban et al., 2017). Zur Vereinfachung wird daher angenommen, dass der Rohproteingehalt im Roh- bzw. Endprodukt 1 % beträgt. Der Wasseranteil beträgt im nassen Chitin 70 % und wird durch die mechanische Entwässerung auf 50 % reduziert. Im Prozessstrom nach der Entwässerung wird eine Rohproteinkonzentration von ca. 1 % angenommen.

Aus den Ergebnissen der Messkampagnen sind die Stickstoff-Konzentrationen in den einzelnen Teilströmen bekannt. Der Frischwasserverbrauch in den Waschvorgängen wurde über die Leistung der Förderpumpe volumetrisch ermittelt. Dadurch wird die Fracht von Stickstoff (TN_b) und Rohprotein (CP) in den Prozessströmen bestimmt. Die Differenz zwischen der CP-Fracht im Zulauf 8 t/d und in den Teilströmen entspricht

einer CP-Fracht von 3,59 t/d bzw. bei einem alkalischen Aufschluss einer Stickstoff-Fracht von 0,57 t TN_b/d. Basierend auf der berechneten Fracht und gemessenen TN_b-Konzentration im alkalischen Teilstrom wird ein Volumenstrom von Q_A = 59 m³/d ermittelt, der aufgrund variierenden Bedingungen am Produktionsstandort Schwankungen unterliegt.

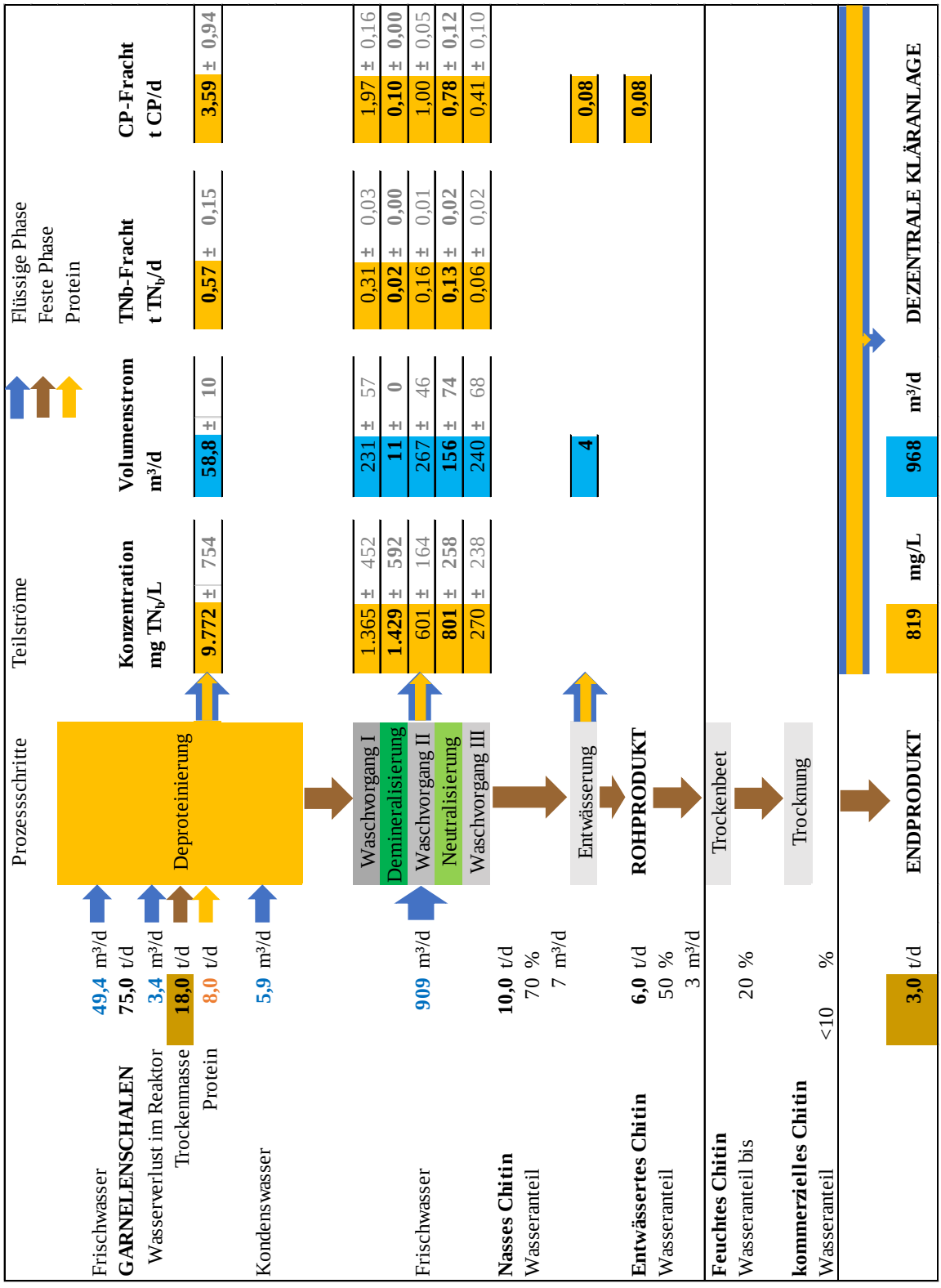


Abbildung 35: Stickstoffbilanz der Chitin-Produktion

Der alkalische Aufschluss findet bei einer Temperatur von T_M = 90°C unter isochoren und isobaren Bedingungen statt. Im Reaktor kondensiert der zugeführte Heißdampf. Die Kondensat-Menge Q_D = 5,9 m³/d wird gemäß dem Ersten Hauptsatz der Thermodynamik, dem Energiesatz ermittelt (siehe Anhang, Abschnitt 8.13). Ein Wasseranteil aus den Schalen von Q_S = 3,4 m³/d verbleibt ebenfalls im Reaktor. Anschließend wird die Frischwasserzugabe Q_W = 49,4 m³/d über die Flussbilanz berechnet (Abbildung 36).

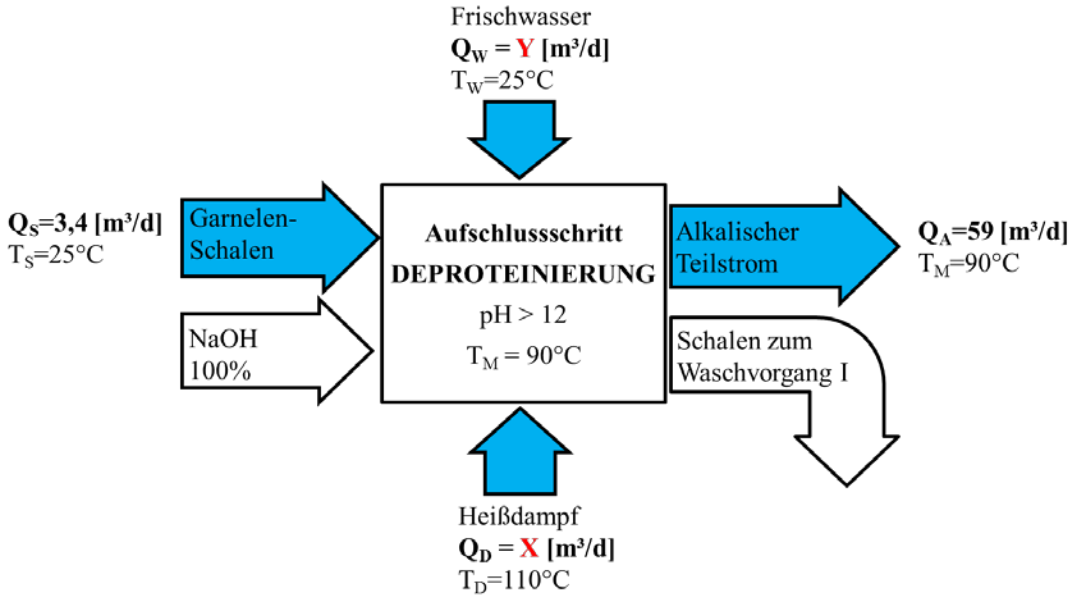


Abbildung 36: Flussbilanz des alkalischen Aufschlussprozesses

Mit einem täglichen Durchsatz von 75 t/d Garnelenschalen wurde dem Aufschlussverfahren der Chitin-Produktion eine Trockenmasse von 18 t/d zugeführt und 3 t/d Chitin produziert. Bezogen auf die chemische Zusammensetzung in den Schalen (Tabelle 4) wurden neben 7,9 t/d Protein rechnerisch 4,8 t/d Mineralien, 0,8 t/d Fett und 0,6 t/d Rest nach dem chemischen Prozess aufgeschlossen und mit dem Abwasser entsorgt. Die Feststoffbilanz hat somit eine Differenz weniger als 5 % (s. Anhang, Tabelle 67).

Aktuelle Situation der Abwasserbehandlung

Tabelle 20 zeigt die Eigenschaften des Gesamtabwassers mit und ohne alkalischem Aufschlussstrom sowie den Unterschied bezüglich der relevanten Parameter. Der gesamte Volumenstrom berechnet sich aus einer erwarteten Produktionskapazität von 3.000 kg Chitin pro Tag. Das gesamte Abwasser aus der Produktion wird in die betriebseigene Kläranlage eingeleitet und dort behandelt.

Die Kläranlage wurde mit einer hydraulischen Kapazität von Q_d = 400 m³/d gebaut. Sie besteht aus einer chemisch-physikalischen Vorbehandlungsstufe und einer biologischen Nachbehandlungsstufe nach dem Belebtschlammverfahren (Abbildung 37). Die Ablaufqualität muss den Vietnamesischen Nationalstandards QCVN 40:2011/BTNMT Typ B für industrielle Indirekteinleiter in die Zentralkläranlage der Industriezone genügen. Der Überschussschlamm wird eingedickt und anschließend durch externe Dienstleister entsorgt.

Tabelle 20: Eigenschaften des Abwassers mit und ohne alkalischen Teilstrom

Parameter	Einheit	Abwasser ohne alkalischem Aufschluss-strom			Abwasser mit alkalischem Aufschluss-strom			Nationalstandard QCVN 40:2011
		MW	Min	Max	MW	Min	Max	Typ B
BSB_5	mg/L	4.064	3.198	5.396	5.921	2.994	7.519	50
CSB_h	mg/L	6.105	3.942	8.328	9.516	6.319	10.849	150
AFS (GF)	mg/L	2.825	1.388	4.216	3.024	1.625	4.375	100
TKN	mg/L	566	417	823	805	638	1.058	30
TN_b	mg/L	615	441	906	869	675	1.159	40
NH_4-N	mg/L	49	24	82	64	37	100	10
NO_3-N	mg/L	5	0	9	6	2	11	-
TP	mg/L	88	30	121	116	68	146	6
pH	-	6	2	8	6	2	8	5,5 -9
T	°C	29	25	32	28	26	30	40
Q_d	m^3/d	909			968			

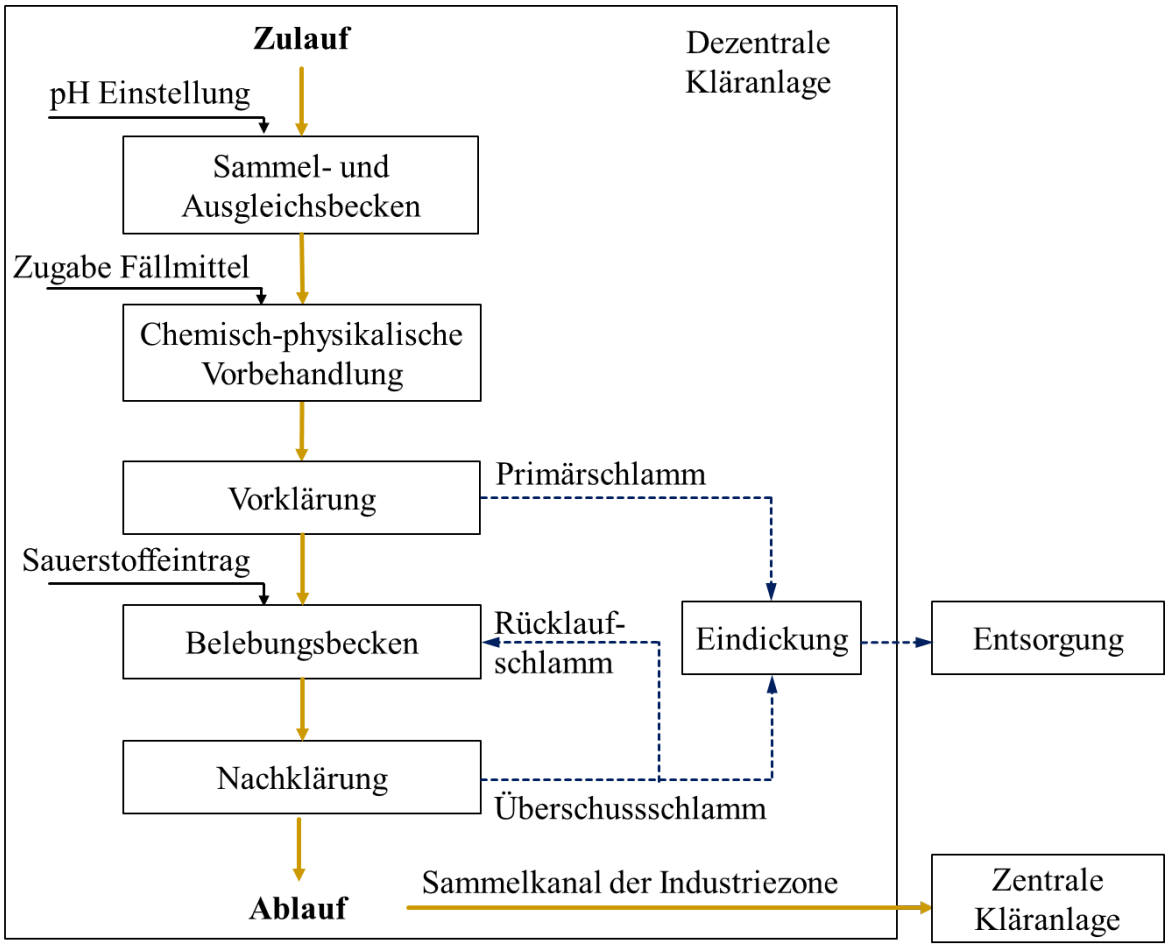


Abbildung 37: Fließschema der Kläranlage des lokalen Chitin-Herstellers

Die Ausbaugröße der Abwasserbehandlungsanlage wurde ursprünglich nur auf eine Produktion von umgerechnet 1.200 – 1.500 kg Chitin pro Tag ausgelegt. Eine Produktionssteigerung ist aus diesem Grund nicht möglich. Mit einer Chitin-Ausbeute von 3.000 kg/d ist die Kläranlage bereits hydraulisch überlastet. Der alkalische Aufschlussstrom enthält eine hohe Konzentration an organischem Stickstoff bzw. potentiell rückgewinnbarer Proteine. Durch die mit der Einleitung des alkalischen Aufschlusswassers verbundenen Kosten für die Abwasserreinigung und den Rohstoffeinsatz zur Durchführung des Aufschlusses, ergeben sich Fragen nach alternativen Behandlungsmöglichkeiten.

Konzeptentwicklung zu Proteinrückgewinnung und Laugenrecycling

Das Verfahrenskonzept bezieht sich auf eine Produktionskapazität von ca. 3.000 kg Chitin am Tag. Ableitung und Sammlung des zu behandelnden alkalischen Teilstroms erfolgen getrennt von den restlichen Abwasserströmen aus der Produktion. Die Teilstrombehandlung wird über die Filtrationsanlage mit definierter Membrantrenngröße in filtrierte Natronlauge und proteinhaltiges, organisch belastetes Konzentrat aufbereitet. Unter örtlichen Bedingungen wurde die Trennleistung einstufiger MF und NF sowie zweistufiger Filtration mit kombinierter MF und NF im Pilotmaßstab untersucht und verglichen. Zurückgehaltene Proteine, die sich im Konzentrat befinden, werden als alternative Proteinquelle zur Tierfutterergänzung oder Düngemittelproduktion vorgesehen. Entsprechende Analysen zur Charakterisierung des Trennproduktes, insbesondere zur Ermittlung des Aminosäurespektrums in ausgewählten Proben, wurden im Laufe der Untersuchung durchgeführt. Das Filtrat kann als Lauge für den alkalischen Aufschluss zurückgeführt werden. Es waren zusätzliche Versuche notwendig, um die Eignung des Permeats als organischen Dünger für Blattgemüse festzustellen. Abbildung 38 fasst die Stoffströme und das Rückgewinnungskonzept schematisch zusammen.

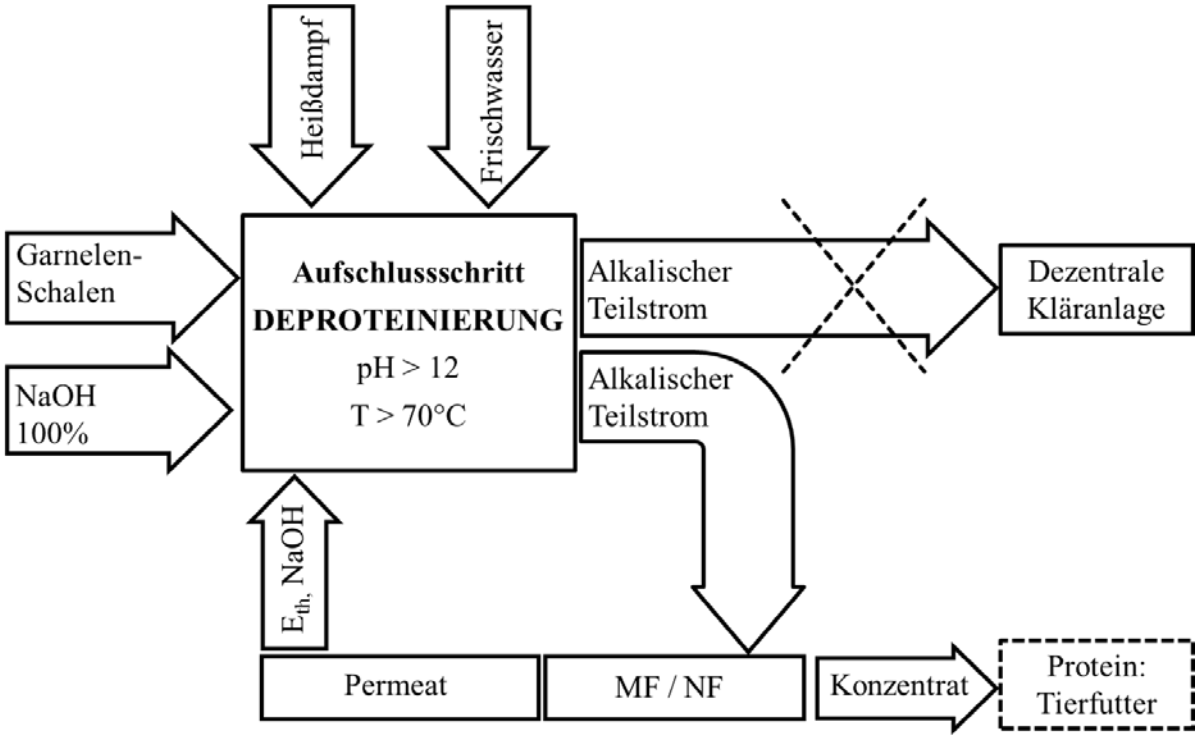


Abbildung 38: Konzept zur Rückgewinnung von Protein und Lauge

Basierend auf den Ergebnissen der betrieblichen Bestandsaufnahme und dem Verfahrenskonzept wurde das Versuchsprogramm im halbtechnischen Maßstab festgelegt, um weitere Fragen zu beantworten:

- Eignung der keramischen Membranen für den neuen Anwendungsbereich
- Rückhaltevermögen ausgewählter Membranen mit verschiedenen Trenngrenzen
- Trennschärfe keramischer NF-Membranen beim erstmaligen Einsatz zur Proteinabtrennung aus wässriger Lösung
- Feststellung geeigneter Betriebseinstellungen, hier Transmembrandruck, Überströmungsgeschwindigkeit, Rate der Aufkonzentrierung
- Prozessstabilität der Anlage in Abhängigkeit von Betriebsänderungen in der Chitin-Produktion, Schwankungen und Inhomogenität im Zulauf der Anlage.

4.1.2 Fallstudie 2 – Haar- und Textilpflegemittelproduktion

Wie in vielen Schwellenländern, verfügt Vietnam nicht nur über eine erwerbstätige Bevölkerung, sondern auch über einen robusten Konsumsektor für Verbrauchsgüter. Das betrachtete Unternehmen ist ein globaler Produzent von Konsumgütern im Sektor Nicht-Lebensmittel. Bei einem weltweit führenden Konsumgüterhersteller findet die Produktion an vielen Standorten in unterschiedlichen Ländern statt. Im Rahmen dieser Arbeit

wurde eine Produktionsanlage in Vietnam betrachtet. Im lokalen Werk werden Haarpflegemittel und Textilpflegemittel für vier international bekannte, wichtige Markennamen produziert.

Herstellungsprozess und Teilstrombetrachtung

Abbildung 39 stellt das Fließschema zur Herstellung von Flüssigwaschmitteln dar. Nach diesem Grundprinzip findet ebenfalls die Produktion von Shampoo und Weichspüler statt.

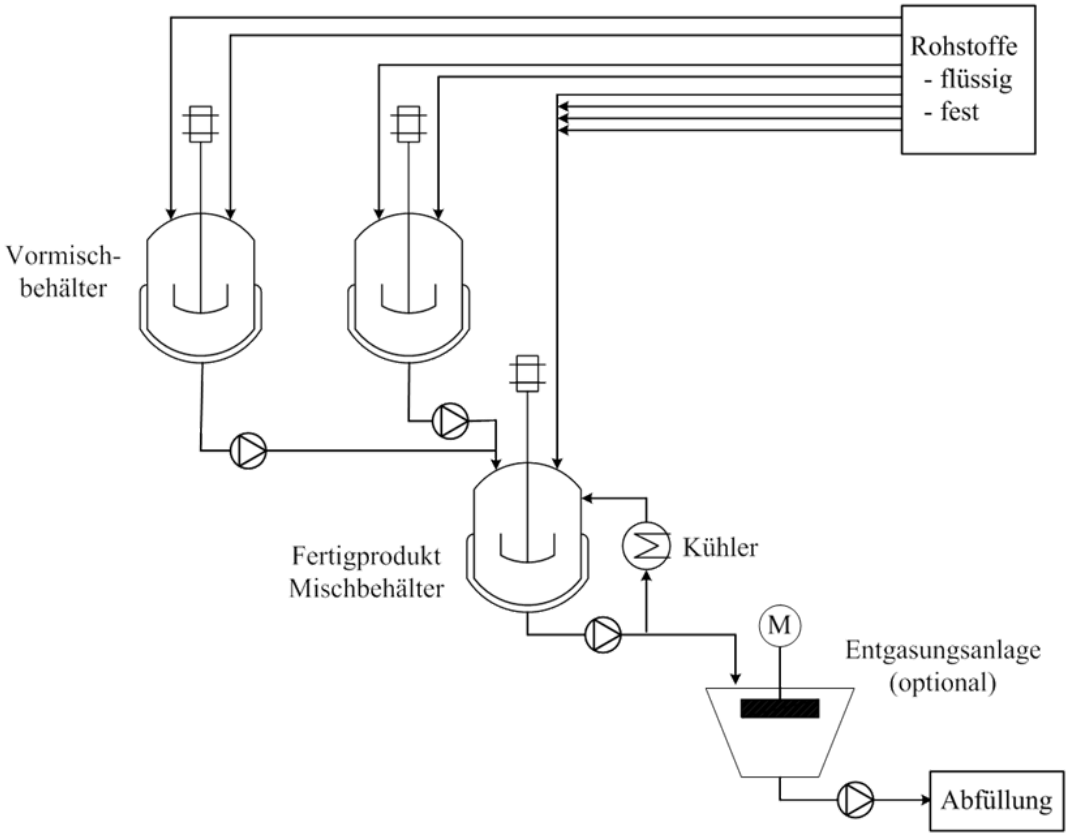


Abbildung 39: Fließschema zur Herstellung gelförmiger Waschmittel (Wagner, 2010)

Das Herstellverfahren beruht auf dem Mischen von Rohstoffen nach Rezeptur in geeigneter Reihenfolge. Oft erfolgt die Vorbereitung von Teillösungen separat in Vormischbehältern. Der Mischvorgang erfolgt in einem geschlossenen Stahlkessel mit Rührwerk bei Raumtemperatur oder entsprechender Prozesstemperatur. Temperaturempfindliche Inhaltsstoffe wie Parfümöl und Konservierungsmittel werden unter T = 35 °C zugegeben. Nach vollständiger Durchmischung aller Rezepturbestandteile werden pH-Wert, Viskosität und „Soll-Werte“ des Produktes eingestellt (Umbach, 2004). Die Produktion läuft diskontinuierlich unter keimfreien Bedingungen ab.

Unter einem Markennamen ergeben sich Varianten von Produkten, die sich nach Sorten und Anwendungsempfehlungen unterscheiden. Durch die Ansatzherstellung infolge eines mehrmaligen Produktwechsels muss die Produktionsanlage samt Reaktoren und

Rohrleitungen häufig gespült werden. Die Spülwässer aus dem jeweiligen Produktionsbereich werden in zwei getrennten Sammelschächten gesammelt. Sie werden als HC (engl. hair care) Prozessstrom (aus dem Produktionsbereich Shampoo) und FE (engl. fabric enhancer) Prozessstrom (aus dem Produktionsbereich Weichspüler) bezeichnet.

Aktuelle Situation der Abwasserbehandlung

Die Spülwässer fallen aufgrund batchweiser Produktion in Konzentration und Menge sehr unterschiedlich an. Um die werkseigene Kläranlage vor Stoßbelastung zu schützen, müssen die Prozessteilströme vor Einleitung volumetrisch so eingestellt werden, dass die CSB-Konzentration im Zulauf nicht mehr als 15.000 mg/L beträgt. Die Eigenschaften des Abwassers sind in Tabelle 21, Spalte 3 dargestellt. Der durchschnittliche Volumenstrom im Zulauf des Klärwerks beträgt Q_{Zu} = 200 m³/d.

Der Zulauf der dezentralen Werkskläranlage zeichnet sich durch eine hohe organische Belastung aus und ist aufgrund des ungünstigen Verhältnisses CSB/BSB_5 und einer geringen Nährstoffkonzentration (TN_b, TP) als biologisch schwer abbaubar einzustufen. Nach dem Reinigungsprozess sind die Spülwässer vollkommen feststofffrei und temperiert (T = 65 °C). Vor Einleitung in die werkseigene Kläranlage müssen sie in einem Kühlturm abgekühlt werden.

Tabelle 21: Zulauf der werkseigenen KA und Anforderungen im Zu- und Ablauf der zentralen KA

Parameter	Einheit	Konzentration im Zulauf der werkseigenen KA	Anforderung an Zulaufkonzentrationen in die zentrale KA des lokalen Industrieparks	
			im Zulauf	im Ablauf nach QCVN 40:2011/BTNMT, Typ B
BSB_5	mg/L	4.000	100	50
CSB	mg/L	15.000	400	150
AFS (0,45)	mg/L	-	200	100
TN_b	mg/L	2	60	40
TP	mg/L	0,5	8	6
pH	-	4 – 9	5 – 9	5,5 -9
Temperatur	°C	65	45	40

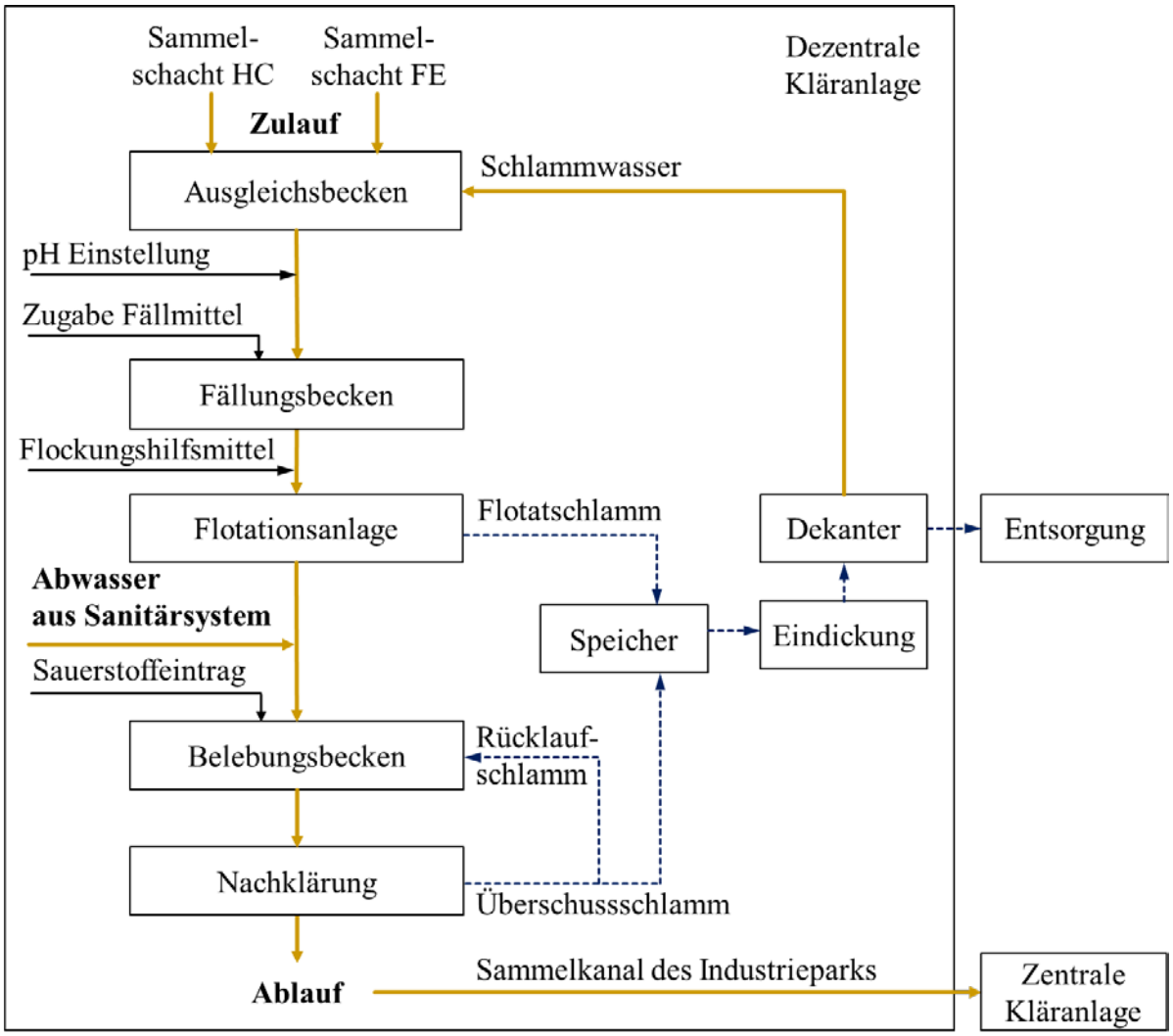


Abbildung 40: Fließschema der Kläranlage des Konsumgüterherstellers

Die lokale dezentrale Kläranlage besteht aus einer chemisch-physikalischen Vorbehandlungsstufe mit einem Fällungsprozess (unter Zugabe von Eisen- und Aluminium-Salzen), einer Flotationseinheit (mit Zugabe von Polymeren) sowie einer biologischen Nachbehandlungsstufe (s. Abbildung 40).

Die Ablaufqualität der Kläranlage muss entsprechend der Zulaufanforderungen der Zentralkläranlage des lokalen Industrieparks gewährleistet werden, vgl. Tabelle 21, Spalte 4 (Schriftliche Mitteilung, 2015). Das vorbehandelte Abwasser wird in der Zentralkläranlage des Industrieparks bis zur Ablaufqualität nach dem Nationalstandard für Industrieabwasser QCVN 40:2011/BTNMT Typ B weiter gereinigt, vgl. Tabelle 21, Spalte 5 (Schriftliche Mitteilung, 2015).

Entsprechend den Einleitungsanforderungen zur Indirekteinleitung, muss die dezentrale Kläranlage eine CSB-Abbauleistung von ca. 97 % erreichen, woraus ein hoher Verbrauch an Fällmitteln, Flockungshilfsmitteln und Chemikalien (Säure und Lauge) aus dem vorhandenen Verfahrenskonzept resultiert. Der anfallende Schlamm wird nach der

Eindickung mithilfe eines Dekanters entwässert, und anschließend extern ordnungsgemäß entsorgt. Ergebnisse der Bestandsaufnahme sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Da Wasser ein wesentlicher Bestandteil von Weichspülern und Shampoo ist, geht ein hoher Anteil des Wassers in die Produkte ein. Dieser entspricht der Abweichung zwischen dem Wasserverbrauch und der Abwasserabgabe.

Tabelle 22: Ergebnisse der Bestandaufnahme

Produkte	Haarpflegemittel (HC) Textilpflegemittel (FE)
Anzahl der Mitarbeiter am Werk	
Angestellte	600
Auftragnehmer und Unterauftragnehmer	600
Stadtwasserverbrauch (360 Tage/Jahr)	1.526 m³/d
Abwasseraufkommen	
Produktion Haarpflegemittel	100 m³/d
Produktion Textilpflegemittel	85 m³/d
Sanitäreinrichtungen	45 m³/d
Schlammproduktion der dezentralen Kläranlage	6,5 m³/d
Abwasserabgabe (*)	
Anschluss an die zentrale Kläranlage	1.000 m³/d

(*) Nach Angaben Betreibers der zentralen Kläranlage im Industriepark

Konzeptentwicklung zur Rückgewinnung des Tensid-haltigen Produktes

Zur Reduzierung organischer Emissionen durch den Eintrag des Restproduktes in die Kläranlage sollten die Abwasserteilströme voneinander getrennt und behandelt werden. Das Konzept sieht vor, die ausgespülten Produkte, hier Shampoo und Weichspüler bzw. Tenside als wichtige Inhaltstoffe, in den entsprechenden Spülwässern zurückzugewinnen und diese ggf. in der Produktion wiederzuverwenden oder als Sekundärprodukte für andere Zwecke zu nutzen (s. Abbildung 41).

Zur groben Abschätzung des Wiederverwendungspotentials wurde die CSB- und Tensid-Konzentration im Konzentrat als Sekundärprodukt des Trennverfahrens mit den originalen Produkten verglichen. Das Permeat könnte entweder als Spülwasser wiederverwendet oder direkt in den Sammelkanal zur zentralen Kläranlage der Industriezone eingeleitet werden, solange die Mindestanforderung für indirekte Einleitung erfüllt wird.

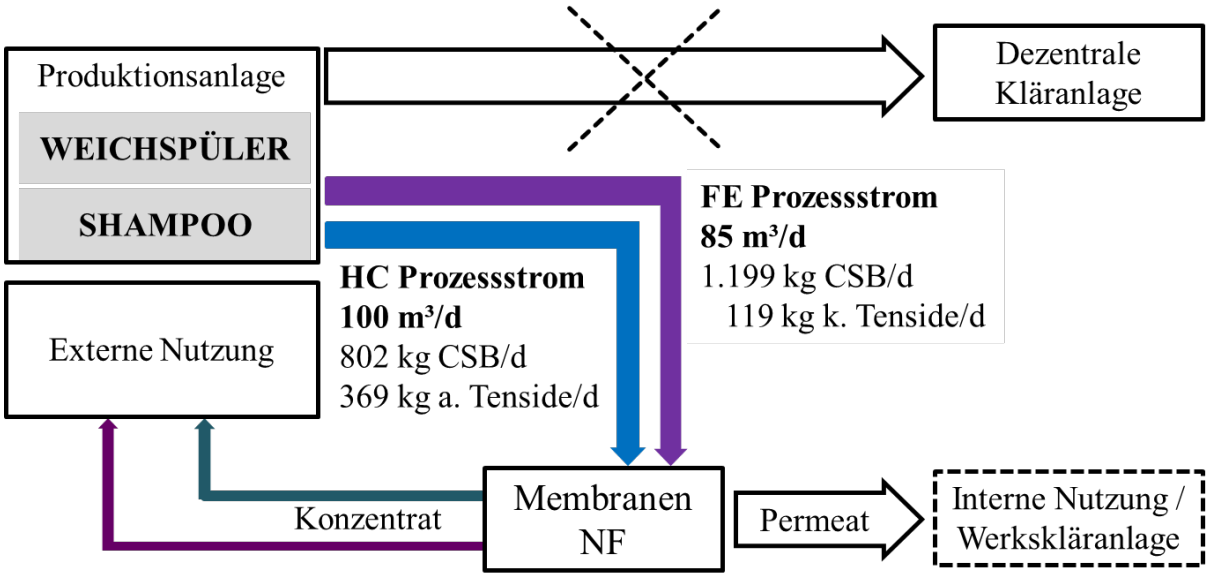


Abbildung 41: Konzept zur Rückgewinnung von Produkten aus den Spülwässern

Die betriebliche Bestandsaufnahme stellt die Grundvoraussetzung für die Einschätzung des Rückgewinnungspotentials dar. Basierend auf dem Verfahrenskonzept wurde der Filtrationsprozess im halbtechnischen Maßstab erprobt, um weitere Fragen zu beantworten:

- Eignung des Membranwerkstoffs, hier Keramik und Polymer, für den jeweiligen Teilstrom
- Trennschärfe keramischer NF-Membranen beim erstmaligen Einsatz zur Rückgewinnung von Tensiden aus wässriger Lösung
- Leistungsvergleich zwischen keramischen und polymeren NF-Membranen
- Feststellung geeigneter Betriebseinstellungen, hier Transmembrandruck, Überströmungsgeschwindigkeit, Rate der Aufkonzentrierung
- Prozessstabilität der Anlage hinsichtlich der Zulaufschwankungen und Deckschichtbildung

4.2 Teilstromspezifische Charakterisierung

4.2.1 Alkalischer Aufschlussstrom der Chitin-Produktion

Eigenschaften der Versuchslösungen im Labormaßstab

Tabelle 23 zeigt die Zusammensetzung der Versuchslösungen aus dem Labormaßstab. Für die Laboruntersuchungen wurden Modelllösungen (M1, M2 und M3) und das reale NaOH-Aufschlusswasser (PW) verwendet.

Die Modelllösungen unterscheiden sich bezüglich der CSB, TN_b und NH_4-N Konzentration unter idealen Aufschlussbedingungen gering voneinander. Das reale Prozesswasser weist eine erhöhte Konzentration an organischen Substanzen und einen hohen Stickstoffgehalt auf. Der entsprechend berechnete Massenanteil der Proteine (CP) liegt bei 9 % im Vergleich zu 2 % in den Proben der Modelllösung. Der Protein-Massenanteil kann auf das Mengen/Volumenverhältnis von Garnelenabfall und Laugenlösung, die verlängerte Aufschlusszeit oder die eingesetzte Konzentration der NaOH-Lösung zurückgeführt werden (Lertsutthiwong et al, 2002, Benhabiles et al., 2013). Das Verhältnis TN_b/NH_4-N (zwischen 14 und 16) und CSB_h/TN_b (zwischen 9 und 11 bzw. 12) in allen Versuchslösungen zeigt nur eine geringe Differenz zwischen dem großtechnischen und dem laborbasierten Aufschluss. Diesbezüglich stimmen die Modelllösungen und das Aufschlusswasser gut überein.

Tabelle 23: Eigenschaften der Versuchslösungen für die Laboruntersuchungen

Versuchslösung		CSB_h	TN_b	CP	NH_4-N	Verhältnis CSB_h/TN_b	Verhältnis TN_b/NH_4-N
		mg/L	mg/L	%	mg/L	-	-
1. Screening-Versuch							
Modelllösung	M1	36.550	3.300	2	212	11	16
Modelllösung	M2	40.900	3.635	2	-	11	-
NaOH-Aufschluss	PW	126.700	13.960	9	955	9	15
2. Versuch zur Aufkonzentrierung							
Modelllösung	M3	43.350	3.763	2	263	12	14

Eigenschaften des alkalischen Aufschlussstroms im Zulauf der Versuchsanlage

Zur Charakterisierung des alkalischen Teilstroms wurden über ein Jahr im zeitlichen Abstand von 2 bis 3 Monaten Beprobungen durchgeführt. Basierend auf dieser Lang-

zeitbeobachtung, können Zusammenhänge der Parameter und Konzentrationsschwankungen festgestellt werden, die auf Änderungen der Produktionsbedingungen schließen lassen.

Tabelle 24: Eigenschaften des alkalischen Aufschlussstroms nach Messkampagnen

Messreihe		1	2	3	4	5
Anzahl von Stichproben		16	10	10	15	36
Parameter	Einheit	Mittelwerte aus Mehrfachmessungen				
CSB_h	mg/L	124.000	108.000	140.000	106.000	106.000
CSB_f	mg/L	110.000	93.000	116.000	88.000	94.000
TN_b	mg/L	7.588	7.101	10.025	8.416	8.585
CSB_h/TN_b	-	16	15	14	13	12
TKN	mg/L	7.518	7.021	9.973	8.369	8.531
NH_4-N	mg/L	755	1.263	767	1.013	654
TN_b/NH_4-N	-	10	6	13	8	13
NO_2-N	mg/L	1,0	1,0	0,0	0,0	0,4
NO_3-N	mg/L	69	79	52	47	54
TP	mg/L	753	704	995	881	809
AFS (GF)	mg/L	3.638	3.694	6.219	4.390	2.911
GV der AFS	%	80	79	80	83	78
pH	-	10	10	10	11	11
Temperatur	°C	22	19	28	23	27
Leitfähigkeit	mS/cm	23	22	22	22	25
Alkalität	%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$CP=6{,}25\cdot TN_b$	%	4,7	4,4	6,3	5,3	5,4
$CP=6{,}25\cdot TKN$	%	4,7	4,4	6,2	5,2	5,3

In Tabelle 24 sind die Mittelwerte der Messreihen 1 bis 5 während der Betriebszeit der Versuchsanlage dargestellt. Die Messergebnisse zeigen eine vergleichbare Größenordnung der betrachteten Parameter. Eine Ausnahme stellen die Messwerte der Messreihe 3 dar, deren gemittelte Konzentrationen an CSB, AFS und TN_b deutlich höher liegen. Im Verlauf des betrachteten Zeitraums sank das CSB_h/TN_b-Verhältnis.

Bezüglich der Zusammensetzung von Stickstoffverbindungen hat sich gezeigt, dass der Anteil an Nitrit- und Nitratstickstoff weniger als 1 % ausmacht und daher vernachlässigbar ist. Somit sind TN_b und TKN vergleichbar (s. Gleichung 35, Abschnitt 3.2.2.2). Das TN_b/NH_4-N-Verhältnis schwankt zwischen 8 und 13. Bei der zweiten Messreihe beträgt es ausnahmeweise 6. Der Grund dafür liegt in der Anlieferung des Rohstoffs (Garnelenabfall). Dieser wurde statt mit dem Lastwagen als üblichem Transportmittel, mit einem Schiff transportiert. Unter den klimatischen Verhältnissen können die Abbauprozesse des an den Schalen anhaftenden organischen Materials während der langen

Schifffahrt nicht verhindert werden. Vermutlich wurde der organische Stickstoff N_{org} (s. Gleichung 35, Abschnitt 3.2.2.2) in Ammoniumstickstoff NH_4-N (bzw. Ammoniak NH_3) umgewandelt. Der Gesamtstickstoffwert blieb unabhängig davon konstant.

Der alkalische Aufschlussstrom ist durch hohe Konzentrationen von CSB, zwischen 100.000 und 120.000 mg/L, Gesamtstickstoff von 7.000 – 10.000 mg/L sowie einen hohen Feststoffgehalt von 3.000 – 4.000 mg/L gekennzeichnet (Tabelle 24).

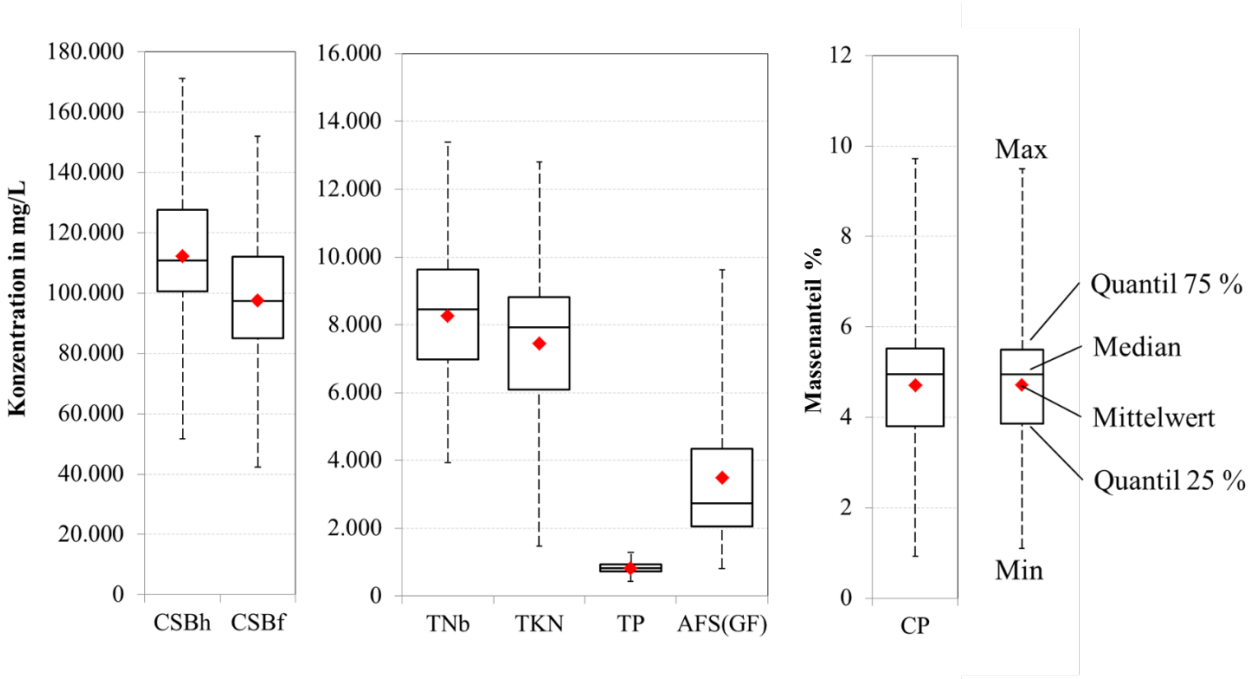


Abbildung 42: Eigenschaften des alkalischen Aufschlussstroms über die gesamte Untersuchungszeit

Abbildung 42 präsentiert Messwerte und Schwankungen der Schlüsselparameter über den kompletten Zeitraum. Rohprotein CP, chemischer Sauerstoffbedarf CSB (sowohl homogenisierter als auch filtrierter Proben) und abfiltrierbare Feststoffe AFS (mittels Glasfaserfiltern bestimmt) sind deutlich höher als die Angaben von Zhao und Xia (2009). Insbesondere der Massenanteil der Proteine liegt bei 4,7 % im Vergleich zu 0,5 - 1,2 % (Zhao und Xia, 2009). Im Vergleich zu 5,8 g/L (Zhao und Xia, 2009) und 1,6 g/L (Benhabiles et al., 2013) beträgt die durchschnittliche CSB-Konzentration in homogenisierten Aufschlussproben 113 g/L. Etwa 30 % des gesamten CSB werden offensichtlich durch Feststoffe verursacht.

Prozessbezogene Einstellungen wie Laugenkonzentration, Aufschlusstemperatur, Mengenverhältnis von Garnelenschalen zu Aufschlusslösung und Aufschlusszeit beeinflussen die Qualität des Endprodukts Chitin maßgeblich (Lertsutthiwong et al, 2002, Benhabiles et al., 2013). Allerdings können bei der Großproduktion nicht alle Einflussfaktoren berücksichtigt werden. Die Qualität des Garnelenabfalls, der Mengenanteil von Köpfen und Schalen in einer Beschickung, und die Mehrfachnutzung der

NaOH-Aufschlusslösung im Prozess tragen zu Veränderungen in den Ausgangsströmen, insbesondere dem alkalischen Prozessstrom als erstem Aufbereitungsschritt, bei. Die Messschwankungen der untersuchten Parameter entsprechen den realen und variierenden Bedingungen am Produktionsstandort (s. Abbildung 42).

4.2.2 Spülwässer der Haar- und Textilpflegemittelproduktion

Eigenschaften der Versuchslösungen im Labormaßstab

Die CSB-Konzentration in den Modelllösungen entspricht einer verdünnten Lösung mit einem Massenanteil von ca. 5% reinem Produkt in de-ionisiertem Wasser.

Tabelle 25: Eigenschaften der Modelllösungen

Modelllösung	CSB	Anionische Tenside	Kationische Tenside	Nichtionische Tenside	pH	CSB/Tenside
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	-	-
mit dem Haarpflegemittelprodukt						
HC1	18.200	8.700	-	347	6,2	2,0
HC2	21.000	10.000	-	284	6,5	2,0
HC3	20.000	9.000	-		6,3	2,2
HC4	23.000	11.000	-	387	7,0	2,0
mit dem Textilpflegemittelprodukt						
FE1	14.300	-	1.400	3.500	3,0	2,9
FE2	18.000	-	1.800	4.800	3,2	2,7
mit Gemischen aus dem Haar- und Textilpflegemittelprodukt						
GM5	22.000	-	-	-	7,4	-
GM10	42.000	-	-	-	7,6	-
GM20	70.000	-	-	-	7,8	-

Spülwässer mit Haarpflegeprodukten (HC1, HC2, HC3 und HC4) zeichnen sich durch eine hohe Konzentration an anionischen Tensiden und einen leicht sauren bis neutralen pH-Bereich von pH = 6 – 7 aus. Modelllösungen mit Weichspülern (FE1 und FE2) haben einen niedrigeren pH-Wert von pH = 3 – 3,2 und eine hohe Konzentration an kationischen Tensiden. Die CSB-Konzentration in Proben GM nimmt logischerweise mit dem steigenden Massenanteil vom Originalprodukt von 5, 10 oder 20 % in der Modelllösung zu. Tabelle 25 stellt die Konzentrationen der Versuchslösungen zusammen.

Eigenschaften der Prozessströme im Pilotmaßstab

Während der Pilotphase wurden Messreihen durchgeführt, um die anfallenden Spülwässer aus dem Produktionsbereich HC und FE zu charakterisieren und um Konzentrationsschwankungen sowie den Messbereich einzuschätzen. Tabelle 26 stellt die wichtigen Konzentrationen zusammen.

Die Teilströme sind durch CSB-Konzentrationen zwischen 10.000 und 17.000 mg/L gekennzeichnet, die ca. 5 % des gesamten CSB-Werts im originalen Produkt ausmachen. Nach Goers et al. (2003) variierten die CSB-Konzentrationen von Spülwässern einer Flüssigwaschmittelproduktion zwischen 60.000 und 120.000 mg/L und waren damit deutlich höher. In dieser Arbeit liegt die maximale CSB Konzentration zwischen 42.000 und 58.000 mg/L. Dies kann möglicherweise auf die ersten Spülvorgänge der gesamten Reinigungsarbeiten zurückgeführt werden.

Tabelle 26: Eigenschaften des Prozessstroms im Zulauf der Versuchsanlage

	CSB	Anionische Tenside	Kationische Tenside	Nichtionische Tenside	LF	pH	CSB/ Tenside
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µS/cm	-	-
HC Prozessstrom aus dem Produktionsbereich Shampoo							
Mittelwert	10.620	4.392	17	306	704	6	2,3
Min	2.148	0	0	60	244	3	
Max	58.300	18.400	33	697	1.079	7	
FE Prozessstrom aus dem Produktionsbereich Weichspüler							
Mittelwert	17.112	13	1.545	4.712	568	4	2,7
Min	2.285	9	322	2.260	4	3	
Max	42.449	16	3.740	8.640	2.930	6	

Eingesetzte Tenside bestehen offensichtlich aus verschiedenen Tensid-Gruppen. Die bedeutenden Wirkstoffe in den Haarpflegeprodukten können als Aniontenside bei einer mittleren Konzentration von 4.392 mg/L in dem HC Prozessstrom wiedergefunden werden. Kationtenside weisen schwache Effekte gegen Keratin auf, werden daher für die Kämmbarkeit der Haare und für die pH-Einstellung in einigen Shampoos in geringem Maß eingesetzt (Schrader, 1989). Eine mittlere Konzentration im Zulauf der Versuchsanlage liegt bei 17 mg/L. Kationtenside, die keine bedeutende Waschwirkung haben und als Konditioniermittel in den Textilpflegeprodukten eingesetzt werden, wurden in den Spülwässern aus der Produktion Weichspüler bis zu einer maximalen Konzentration von 3.740 mg/L gemessen. Das Verhältnis CSB zu den gesamten Tensiden beträgt 2,3 für den HC Prozessstrom und 2,7 für FE Prozessstrom, was dem Bereich für handelsübliche Reinigungsmittel entspricht (Handbook of Green Chemicals, 2004).

Die Spülwässer unterscheiden sich bezüglich des pH-Wertes voneinander und bestätigen die pH-Werte der Laborlösungen. Die Spülwässer sind nicht nur organisch belastet, sondern enthalten auch Schwermetalle (Tabelle 27), die infolge der Abwasserbehandlung bisher in den Klärschlamm verlagert werden. Der Prozessstrom aus der Haarpflegeproduktion enthält eine im Vergleich zu anderen gemessenen Metallen hohe Konzentration von Natrium und Zink. Das liegt daran, dass Natriumsalze von Ethersulfaten zu den wichtigsten Tensiden zur Herstellung von Shampoos gehören (Schrader, 1989) und Zink in Rezepturen für die Anti-Schuppen-Shampoos verwendet wird.

Tabelle 27: Metalle in Spülwässern (mit n Anzahl der Messungen)

Metalle	Einheit	HC Prozessstrom			FE Prozessstrom		
		MW	Min	Max	MW	Min	Max
		n = 14			n = 15		
Al	mg/L	1,7	0,2	16,8	0,5	0,1	2,6
Ca	mg/L	8,2	3,1	29,5	12,1	1,4	77,3
Cu	mg/L	0,1	0,0	0,3	0,1	0,0	0,4
Fe	mg/L	2,6	0,5	17,3	0,6	0,3	2,0
K	mg/L	0,2	0,0	0,7	0,6	0,0	8,1
Mg	mg/L	7,1	0,8	64,6	2,9	0,3	22,4
Na	mg/L	86,0	27,9	206,3	12,6	0,0	55,5
Zn	mg/L	121,0	14,2	764,7	7,1	0,5	20,7

4.3 Untersuchungsergebnisse im Labormaßstab

Membran-Screenings sollten eine Angabe des Cut-offs nach der Größenverteilung von langkettigen Molekülen oder Partikeln in den Modelllösungen liefern. Das Rückhaltevermögen der Membranen wurde über die Konzentration relevanter Parameter in homogenisierten Feed- und Permeat-Proben bei einer einheitlichen volumetrischen Permeatausbeute von $\Phi = 90$ oder 95 % bestimmt. Alle Filtrationen verliefen unter gleichen Bedingungen.

Das Auftreten der feedseitigen Konzentrationspolarisation infolge einer Aufkonzentrierung an der Membrandeckschicht zählt zu den bedeutendsten Einflussfaktoren auf den Stofftransport in die Membran. Dabei werden die Differenz der Konzentrationen zwischen Feed- und Permeat-Seite sowie der Konzentrationsgradient in der Strömung und vor der Membran größer.

4.3.1 Ergebnisse aus den Laborversuchen der Fallstudie 1

Ergebnisse zu Screening-Versuchen

Abbildung 43 zeigt alle Ergebnisse zum Rückhalt von CSB und TN_b der einstufigen Filtration mit verschiedenen Membranen. Dargestellt ist die mögliche Rückgewinnung von Protein durch den Rückhalt an Gesamtstickstoff TN_b als Funktion des CSB-Rückhalt. Die Annäherung über lineare Regression ist in Abbildung 94 (s. Anhang) und die Abhängigkeit bereits hier dargestellt.

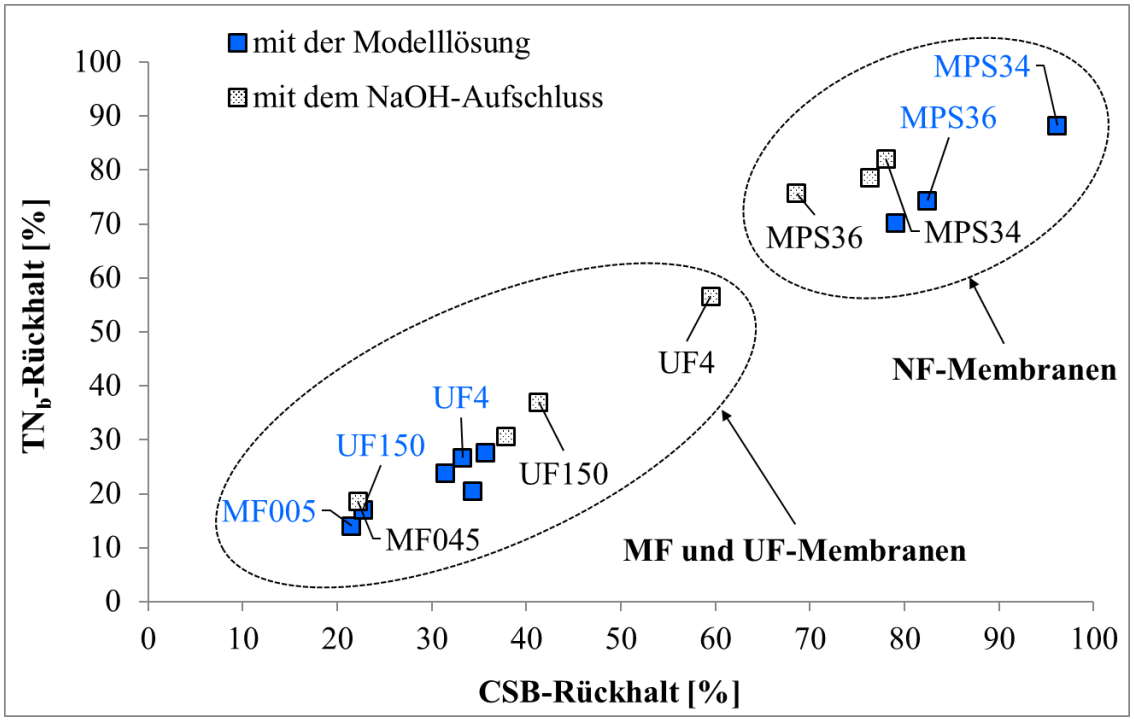


Abbildung 43: Screening-Ergebnisse einstufiger Filtration mit unterschiedlichen Membranen

Der Darstellung ist zu entnehmen, dass das Rückhaltevermögen mit abnehmender Trenngrenze von MF- bis NF-Membranen sowohl mit den Modelllösungen als auch mit dem realen NaOH-Aufschlusswasser plausibel und linear ansteigt (Abbildung 43). Das Verhältnis CSB/TN_b-Rückhalt bleibt annähernd konstant. Die NF-Membranen zeigen einen TN_b-Rückhalt von 70 % und mehr, während die MF und UF-Membranen im linken unteren Bereich der Grafik zwischen R_{TNb}=10 und 60 % variieren. Die NF-Membran MPS34 mit dem kleinsten Cut-Off von 200 Da konnte den besten Rückhalt erzielen.

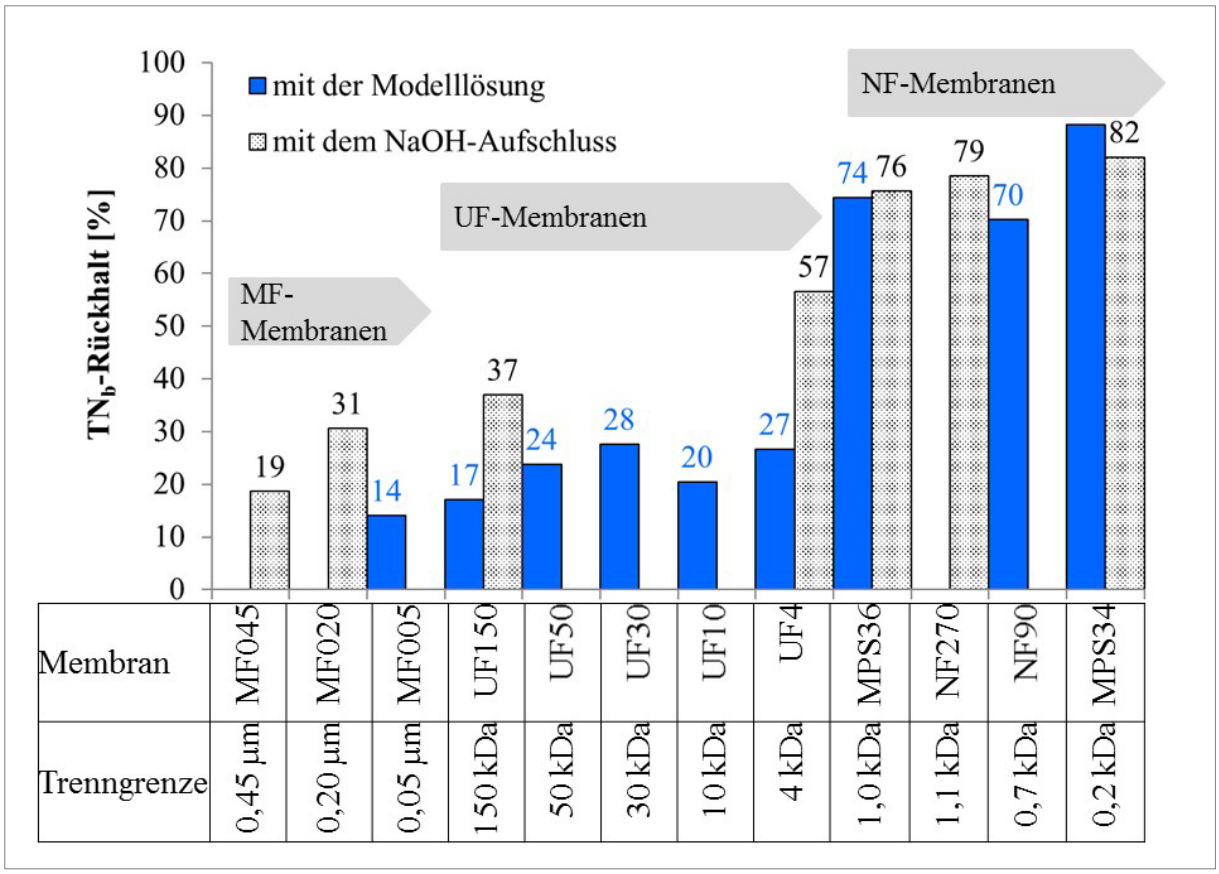


Abbildung 44: TN_b-Rückhalt einstufiger Filtration mit unterschiedlichen Membranen

Es wurde festgestellt, dass mit gleichem Membran-Cut-Off, z.B. für UF150 und UF4, der Rückhalt von CSB und TN_b in den Versuchen mit Modelllösungen und dem realen NaOH-Aufschlusswasser nicht immer identisch ist (vgl. Abbildung 43). Diesen Zusammenhang gibt auch Abbildung 44 wieder, in der der TN_b-Rückhalt explizit dargestellt ist. Dies lässt sich bereits durch die Zusammensetzung der Versuchslösungen bestätigen, die durch Prozessbedingungen der Chitinproduktion wie Aufschlusszeit, Einsatz von Eingangsmaterialien und Chemikalien stark beeinflusst wird (s. Tabelle 23). Mit den Modelllösungen konnten die MF- und UF-Membranen einen maximalen Rückhalt von 28 % TN_b erzielen, der für die Fälle mit dem realen Aufschluss mit R_{TNb} = 57 % deutlich höher lag. Unabhängig von den nominellen Porengrößen unterscheidet sich die Trennleistung der eingesetzten UF-Membranen mit den Modelllösungen wenig voneinander.

Ferner wurde eine signifikante Abweichung vom TN_b-Rückhalt zwischen UF4 (4.000 Da) und MPS36 (1.000 Da) festgestellt.

Verbindungen mit einem niedrigen Molekulargewicht kleiner als 1.000 Dalton wie zum Beispiel Peptide und Aminosäuren lassen sich mit eingesetzten NF-Membranen bis zu 82 % (mit realem NaOH-Aufschlusswasser) oder höher (mit Modelllösungen) abtrennen. Daraus lässt sich ableiten, wie in Abbildung 44 veranschaulicht, dass sich im realen Aufschluss weniger als 20 % der stickstoffhaltigen Moleküle in der Größenordnung kleiner 200 Dalton befinden. Um einen höheren TN_b-Rückhalt als 70 % erzielen zu können ist der Einsatz von NF-Membranen notwendig.

Eine zweite Versuchsreihe wurde identisch zur einstufigen Filtration durchgeführt, mit dem Unterschied, dass das Filtrat der MF/UF nanofiltriert wurde. Aus den sechs MF/UF Membranen und den drei NF-Membranen ergeben sich 13 Kombinationen (s. Abbildung 45). Die zweistufige Filtration wurde mit den Modelllösungen durchgeführt. Die Druckdifferenz lag bei TMP = 5 bar für die MF/UF und bei TMP = 10 und 15 bar für die NF.

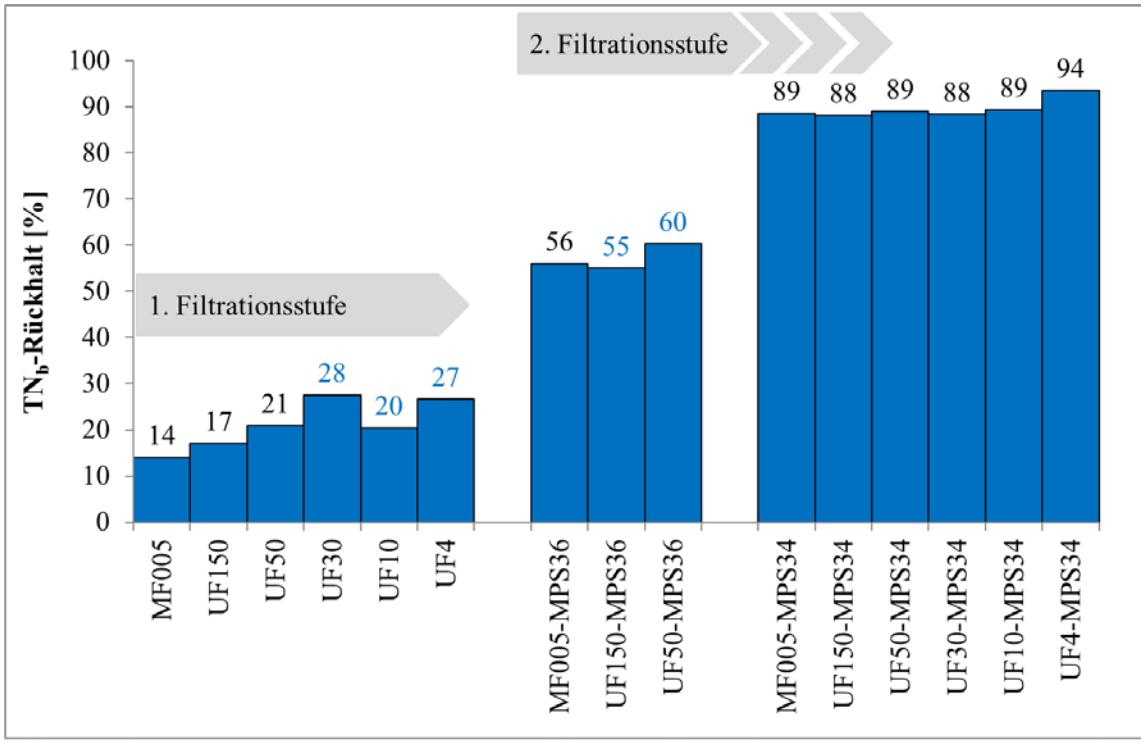


Abbildung 45: TN_b-Rückhalt zweistufiger Filtration mit den Modelllösungen

Die Trennleistung der ersten Filtrationsstufe ist in Abbildung 44 dargestellt. Partikuläre Stoffe und stickstoffhaltige Verbindungen bis zu einem Molekulargewicht größer 4.000 Da werden durch die erste Filtrationsstufe zurückgehalten. Der Rückhalt erreicht einen maximalen Wert von 28 %. Abbildung 45 zeigt eine plausible Tendenz, dass sich der TN_b-Rückhalt mit einer nachgeschalteten NF-Membran verbessert. Eine signifikante Erhöhung des TN_b-Rückhaltes auf R_{TNb} = 60 bzw. 90 % ist ebenfalls der Grafik zu entnehmen. Der TN_b-Rückhalt der NF-Membran MPS36 bleibt deutlich geringer als

im einstufigen Prozess, in dem die Deckschichtbildung durch partikuläre Inhaltstoffe den Rückhalt offensichtlich verstärkt. Die nominelle Porengröße der ersten Stufe scheint keinen Einfluss auf den Rückhalt der NF-Membran MPS34 zu haben. Der Gesamtrückhalt der jeweiligen Kombinationen mit MPS36 und MPS34 ist, abgesehen von geringfügigen Messschwankungen, identisch. Beide MPS36 und MPS34 stammen vom gleichen Hersteller. MPS34 weist mit 94 % die besten Trennergebnisse auf, was vermutlich auf die sehr enge Trenngrenze der Membran (200 Da) zurückzuführen ist. Die Betrachtung zeigt, dass zur Trennung sowohl partikulärer als auch gelöster Stickstoffverbindungen im Aufschlusswasser eine Kombination von UF und NF bzw. einstufige NF sinnvoll erscheint.

Effekt der Aufkonzentrierung

Die Konzentrationserhöhung tritt bei der Aufkonzentrierung auf. Zur Klärung des Phänomens der Konzentrationserhöhung wurden Untersuchungen am Beispiel der zweistufigen Kombination UF150 – MPS34 unter konstanten Bedingungen (Rührdrehzahl 300 U/min, TMP = 5 bar für UF150 und TMP = 15 bar für MPS34) durchgeführt. Abbildung 46 präsentiert den Fluss durch die Membran und das Konzentrationsverhältnis $(C_{i,K,\Phi x} - C_{i,P,\Phi x})/(C_{i,FM,\Phi o}-C_{i,P,\Phi x})$ in Abhängigkeit von den volumetrischen Permeat-Ausbeuten.

Das Konzentrationsverhältnis $(C_{i,K,\Phi x} - C_{i,P,\Phi x})/(C_{i,FM,\Phi o}-C_{i,P,\Phi x})$ gibt das Ausmaß der Aufkonzentrierung im System, hier in der Rührzelle, an. Dabei wird die tatsächlich unmittelbar in der Rührzelle auftretende Konzentration $C_{i,K,\Phi x}$ sowohl in der Konzentrat-Probe gemessen als auch berechnet. Eine Konzentrationserhöhung entspricht einer, im Vergleich zur Feedkonzentration $C_{i,FM,\Phi o}$ zu Beginn der Filtration, hohen tatsächlichen Konzentration $C_{i,K,\Phi x}$ im System. Diese steigt mit steigender Permeatausbeute an, während der Fluss im gleichen Maße abnimmt (vgl. Abbildung 46). Die Berechnung dieser Konzentration $C_{i,K,\Phi x}$ bei einer Ausbeute Φ_x basiert auf Gleichung 32. Der eingesetzte $R_{i,A}$ entspricht dem gemessenen Anlagenrückhalt oder Systemrückhalt des Gesamtstickstoffs. Durch die mit steigender Ausbeute zunehmende Konzentration im Permeat verschlechtert sich der Anlagenrückhalt und ist dadurch niedriger als der Membranrückhalt der jeweiligen Ausbeuten.

Eine signifikante Konzentrationserhöhung findet ab einer Ausbeute größer als Φ = 70 % statt (Abbildung 46). Es ist zu erkennen, dass die gemessenen und gerechneten Werte insbesondere bei der ersten Filtrationsstufe mit UF150 zwischen den Ausbeuten Φ = 20 % und 60 % voneinander abweichen. An diesen Stellen ist die berechnete Konzentrationserhöhung im System flacher als die gemessene. Das bedeutet, dass die Konzentration $C_{i,K,\Phi x}$ niedriger gerechnet als gemessen ist. Dies liegt an dem Anlagenrückhalt $R_{i,A}$ (vgl. Gleichung 32), der sich auf die mittlere Konzentration im Permeat Φ = 10 % und 90 % und nicht auf die Permeatkonzentration der höchsten Ausbeute Φ = 90 % bezieht. Diese Abweichung kann auf die Messfehler zurückgeführt werden.

Im Hinblick auf den Verlauf dieses Konzentrationsverhältnisses scheint die Konzentration der Konzentrat-Probe bei Φ = 62 % etwa geringer als erwartet.

Bei der zweiten Filtrationsstufe mit MPS34 stimmen die gemessenen und errechneten Werte nahezu überein. Eine Abweichung ist ab einer Ausbeute von Φ=80 % zu beobachten. Gleichzeitig kommt es auch zum Einknicken des Flusses. Gemessen wurde eine Konzentrationserhöhung um den Faktor 7. Die Berechnung ergab eine Erhöhung um den Faktor von 10. Wie für die UF150 ist ebenfalls die auftretende Abweichung auf den ermittelten Mittelwert der Permeatkonzentration $C_{i,P,MW}$ und den Anlagenrückhalt $R_{i,A}$ zurückzuführen.

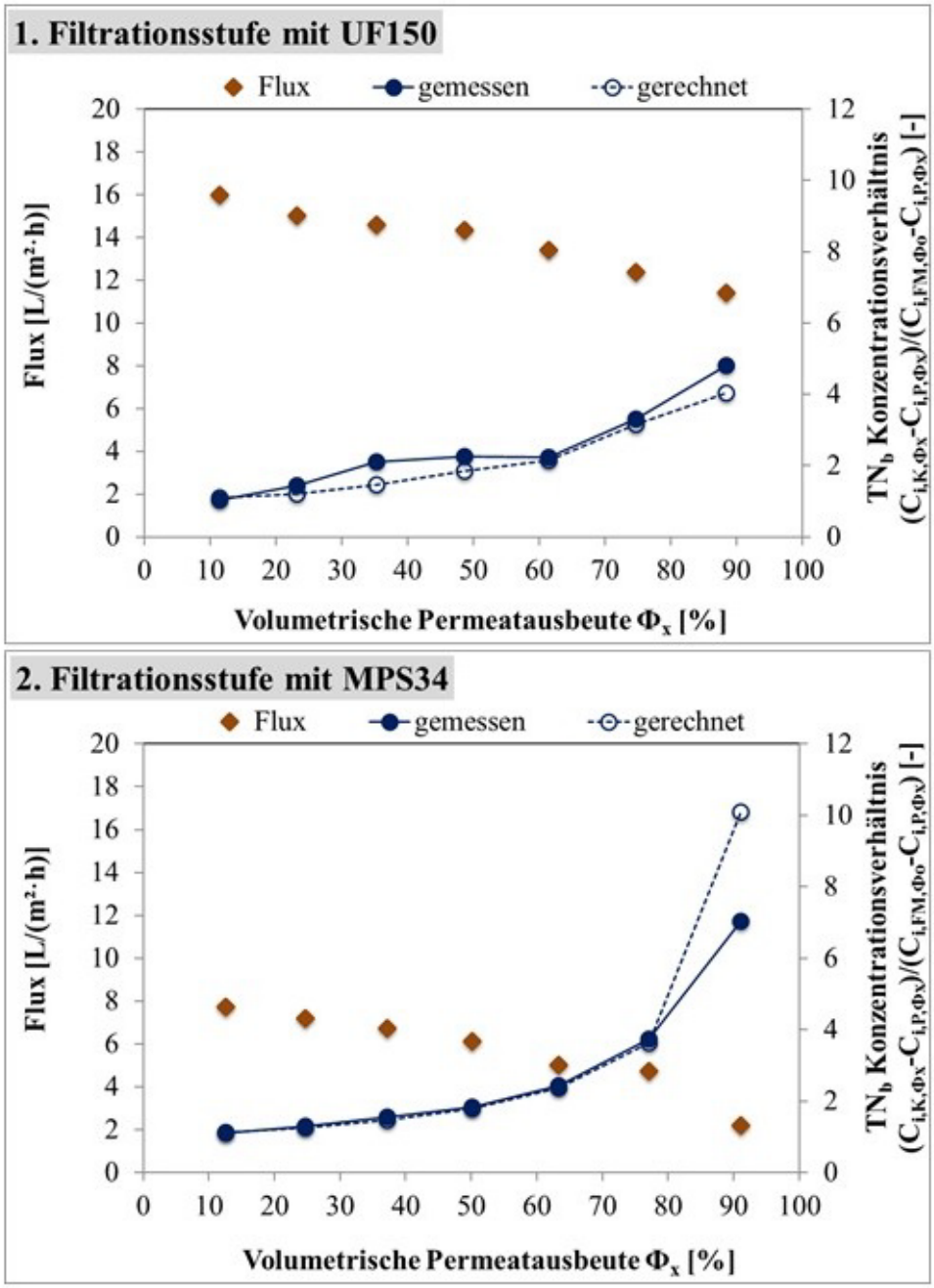
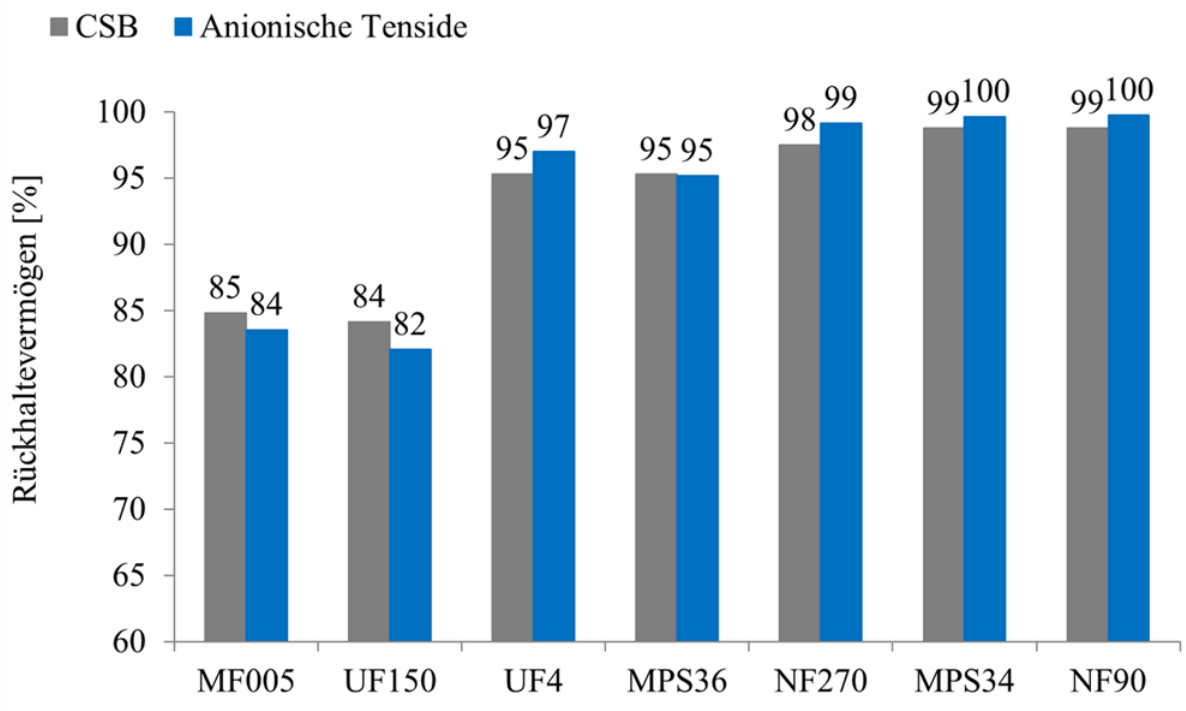


Abbildung 46: Flussverlauf und Konzentrationserhöhung bei einer Aufkonzentrierung

Unter dem statischen Betrieb der Rührzelle, verringert sich der Fluss mit der Filtrationszeit und wachsendem Filterkuchen. Zusätzlich reduziert auch die zunehmende feedseitige Konzentration den Laugenfluss durch die Membran. Durch die Konzentrationserhöhung wird zudem eine transmembrane Diffusion von gelösten Substanzen in die Membran ermöglicht, was die Qualität des Permeats verschlechtert. Dieser Einfluss kann über die volumetrische Ausbeute beobachtet werden.

4.3.2 Ergebnisse aus den Laborversuchen der Fallstudie 2

Die Auswahl der geeignetsten Membran basiert auf der Beurteilung des Rückhaltevermögens von Tensiden, das über den Parameter CSB der homogenisierten Proben bei einer Ausbeute von $\Phi = 90$ % gemessen wird. Für die erste Versuchsreihe wurden im Werk hergestellte Produkte verwendet, um Versuchslösungen herzustellen. Die verwendeten Modelllösungen haben eine CSB-Ausgangskonzentration von 18.200 mg/L (HC1) und 14.300 mg/L (FE1), welche die CSB-Konzentration von 15.000 mg/L im Zulauf der dezentralen Kläranlage gut repräsentiert, vgl. Abschnitt 4.1.2, Tabelle 21.

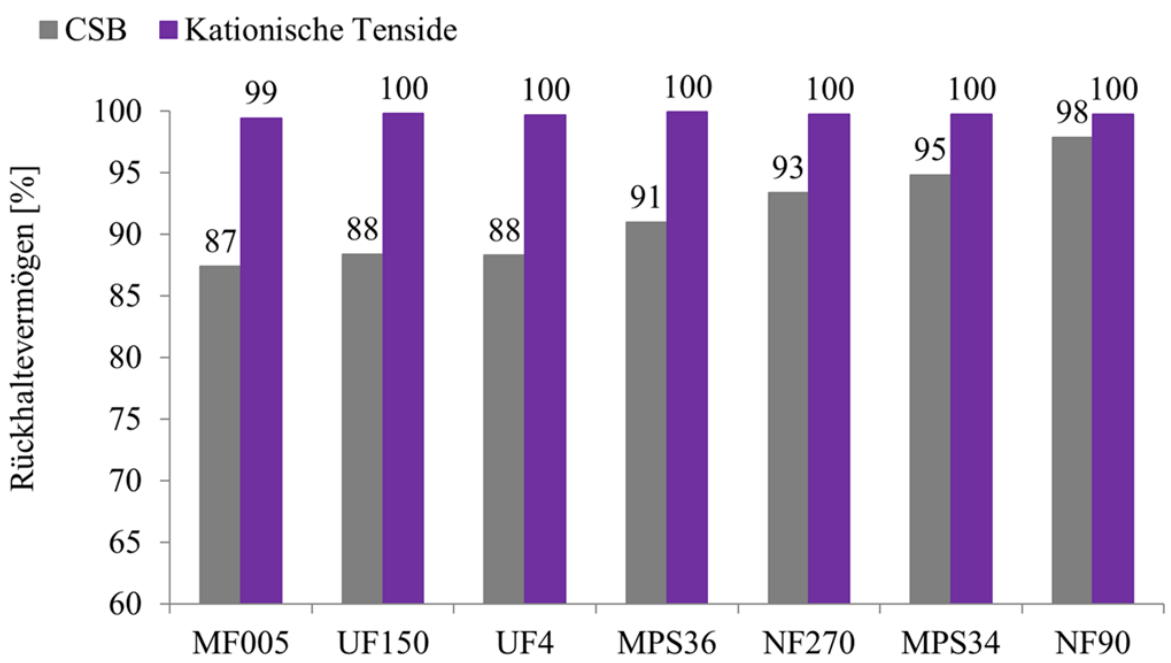


Konzentration in Permeat-Proben [mg/L]							
CSB	2.760	2.884	850	859	455	226	216
A. Tenside	1.430	1.560	262	419	75	29	20

Abbildung 47: Screening-Ergebnisse mit der Modelllösung HC1

In Abbildung 47 ist der Rückhalt von CSB und anionischen Tensiden als Funktion abnehmender nomineller Membrantrenngrenzen dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eine positive Rückhalteleistung bereits mit einer MF-Membran MF005 (R_{CSB} = 85 %, $R_{A.\ Tensiden}$ = 84 %). Es ist zu erkennen, dass die Konzentration sowohl von CSB als auch von anionischen Tensiden in Permeat-Proben mit abnehmender Trenngrenzen sinkt und gut miteinander korreliert.

Um eine CSB-Konzentration im Permeat unterhalb von 1.000 mg/L zu erreichen, sollten NF-Membranen eingesetzt werden. Unter Verwendung enger NF-Membranen mit hohem Salzrückhalt wie MPS34 und NF90 kann sogar eine CSB-Konzentration im Permeat unter 400 mg/L erreicht werden. Dies entspricht der gesetzlichen Anforderung für die Einleitung in die zentrale Kläranlage des Industrieparks in Vietnam (s. Kapitel 4.1.2). Die Tensid-Konzentration liegt bei weniger als 30 mg/L.



Konzentration in Permeat-Proben [mg/L]							
CSB	1.802	1.660	1.674	1.290	946	736	302
K. Tenside	7,7	2,6	4,0	1,1	3,3	3,3	3,3

Abbildung 48: Screening-Ergebnisse mit der Modelllösung FE1

Bei der Modelllösung FE1 steigt der CSB-Rückhalt von R_{CSB} = 88 % auf R_{CSB} = 98 % mit abnehmendem Cut-Off der Membranen stetig an (s. Abbildung 48). Eine CSB-Konzentration kleiner 1.000 mg/L kann lediglich mit ausgewählten NF-Membranen wie NF270, MPS34 und NF90 erreicht werden. Mit der NF90 ist eine CSB-Konzentration im Permeat von unter 400 mg/L realisierbar. In Permeat-Proben liegt die Tensid-Konzentration unter 8 mg/L. Der Tensid-Rückhalt ist nahezu vollständig, unabhängig von den eingesetzten Membranen.

Auf der Basis von CSB-Messungen und dem Rückhaltunterschied bei gleichen eingesetzten Membranen, ist eine unterschiedliche Verteilung des Molekulargewichts in den zwei Modelllösungen zu erwarten. Ferner kann der Tensid-Rückhalt durch die Ladung der Tensidgruppen erklärt werden. In der Modelllösung HC1 sind 83 % bis 84 % der CSB-verursachenden Substanzen größer als die Membranporengröße von 0,05 µm bzw. ein Cut-Off von 150 kD und 5 % kleiner als 4 kD. Die Trenndifferenz zwischen den engporigen (<4 kD) und den großporigen (>150 kD) Membranen ist deutlich zu beobachten. In der Modelllösung FE1 sind 88 % bis 90 % der gelösten Verbindungen größer als 1 kD. In beiden Modelllösungen HC1 und FE1 ist deutlich zu erkennen, dass der Rückhalt des CSB mit abnehmendem Cut-Off ansteigt. Dies gilt nicht unbedingt für Tenside. Aus den CSB/Tensid-Konzentrationsverhältnissen ist festzustellen, dass im Permeat neben Tensiden weitere gelöste Komponenten vorhanden sein müssen. Die restliche CSB-Konzentration kann durch andere Zusatzstoffe wie Duftstoffe und Konservierungsstoffe verursacht werden, die durch die Membran permeieren.

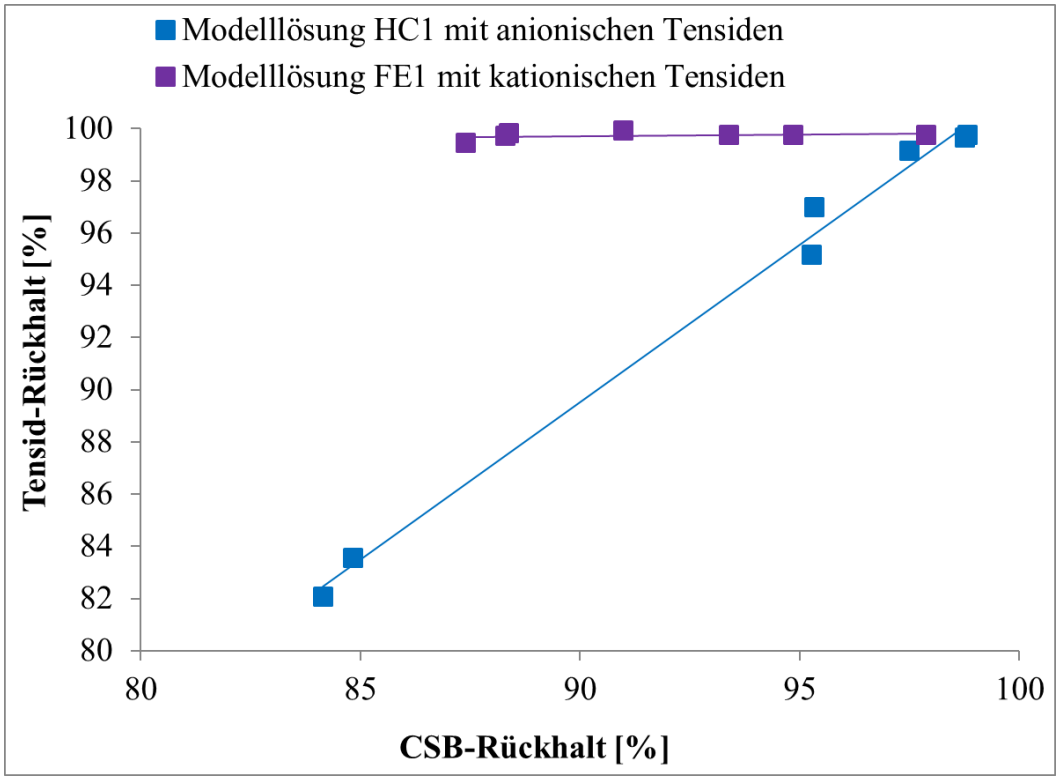


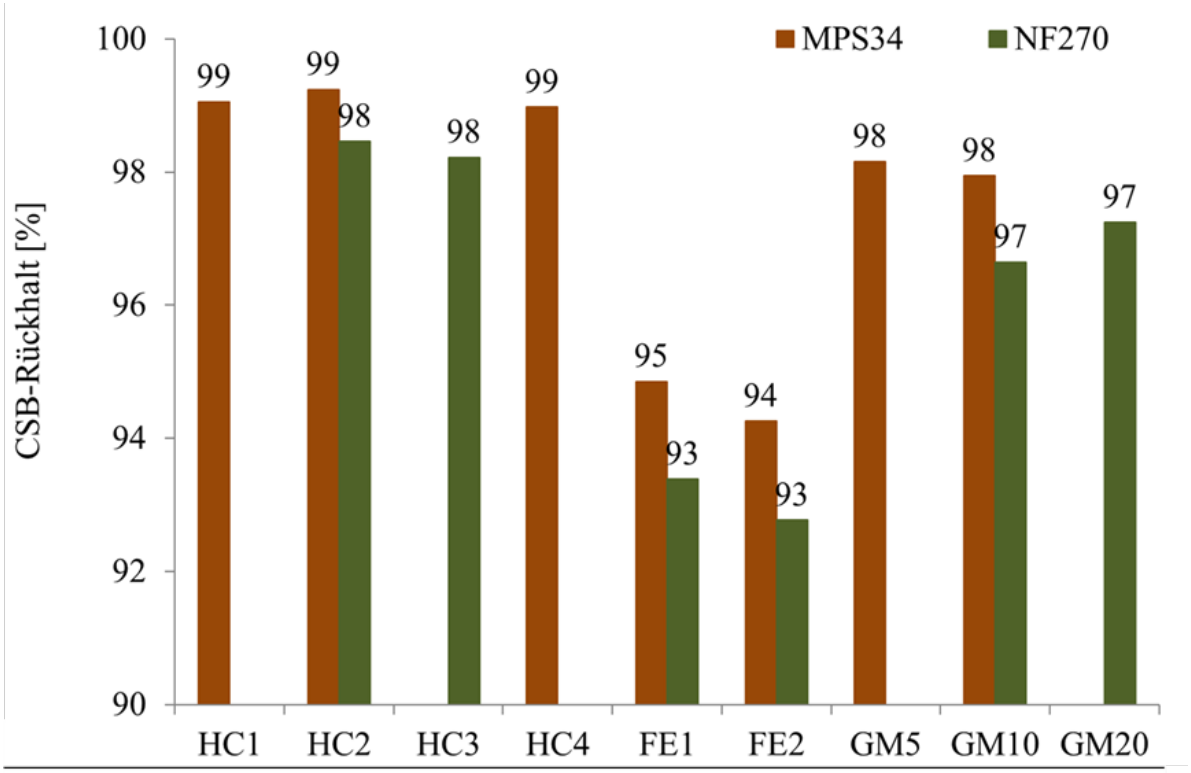
Abbildung 49: Rückhaltevermögen von CSB und Tensiden

Unter Verwendung der gleichen Membranart gilt aber nicht immer die Regel, dass der Rückhalt von Tensiden mit einer Verringerung der Membrantrenngrenze zunimmt. Dies ist in Abbildung 49 wiedergegeben. Holmberg et al. (2002) haben festgestellt, dass neben der Fähigkeit zum Selbstaufbau, wie z.B. Mizellbildung, Tenside generell Adsorption an Grenzflächen bevorzugen, in diesem Fall an die Grenzfläche zwischen Membranoberfläche und Lösung. Gemäß Gu und Zhu (1990) findet die Tensid-Adsorption an der Grenzfläche zwischen flüssigen und festen Phasen in zwei Schritten statt. Im ersten

Schritt verlassen Tensid-Monomere die Hauptphase, um als einzelne Moleküle auf der festen Phase, hier die Membranoberfläche, aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung (z. B. van der Waals) zwischen diesen Monomeren und der Membranoberfläche zu adsorbieren. Der zweite Schritt hängt vom Charakter der Tenside ab. Die Tensid-Adsorption steigt signifikant an, wenn Oberflächenaggregate, sogenannte Hemimicellen, durch attraktive oder hydrophobe Wechselwirkungen zwischen bereits adsorbierten Molekülen und den zu adsorbierenden Molekülen gebildet werden.

In Weichspüler sollen kationische Tenside als Wirksubtanzen die Faseroberfläche belegen und zur Faserglättung sowie zur Weichheit der Wäschestücke führen (Wagner, 2010). Es scheint eine entsprechende Wirkung auf die aktive Trennschicht der Membran zu geben. Die Adsorption der kationischen Tenside ist, aufgrund der negativen Ladung der Membranoberfläche viel stärker als die der anionischen Tenside. Nach dem Adsorptionsmodell von Gu und Zhu (1990) kommt es direkt zur Bildung einer sekundären Trennschicht an der Oberfläche aller Membranen, so dass der Rückhalt von MF bis zu NF wenig voneinander abweicht.

Ziel der zweiten Versuchsreihe ist es, den Einfluss der Zusammensetzung unterschiedlicher Feed-Lösungen und ihrer Konzentration auf die Trennleistung der Membranen, am Beispiel MPS34 und NF270, festzustellen. Aus in Deutschland und in Vietnam hergestellten Shampoo- und Weichspüler-Produkten wurden Modelllösungen hergestellt (s. Tabelle 50 im Anhang). Abbildung 50 stellt die Trennergebnisse und die CSB-Konzentration bei einer Ausbeute von $\Phi = 95$ % in Permeat-Proben zusammen.



	CSB-Konzentration in Feed-Proben [mg/L]								
	18.200	21.000	20.000	23.000	14.300	18.000	22.000	42.000	70.000
Membran	CSB-Konzentration in Permeat-Proben [mg/L]								
MPS34	172	160		236	736	1.034	406	864	
NF270		324	356		946	1.302		1.408	1.930

Abbildung 50: Trennergebnisse der Membrane MPS34 und NF270 mit verschiedenen Modelllösungen

Der CSB-Rückhalt teilt sich deutlich nach Produktgruppen auf: R_{CSB} = 98 – 99 % für die HC Modelllösungen und R_{CSB} = 93 – 95 % für die FE Modelllösungen. Unter der Produktgruppe Shampoo wurde kein signifikanter Einfluss der Produktvariation bzw. Herkunft auf die CSB-Trennleistung gezeigt. Anhand der im Feed gemessenen CSB-Konzentration scheinen alle verwendeten Shampoo-Produktmarken eine ähnliche Zusammensetzung zu haben. Dies wurde durch einen identischen CSB-Rückhalt mittels NF270 mit den Modelllösungen HC2 und HC3 aus den gleichen Produktmarken unterschiedlicher Produktionsstandorte bestätigt. Sowohl mit MPS34 als auch mit NF270 konnte eine Ablaufkonzentration von kleiner 400 mg/L CSB realisiert werden (vgl. Tabelle 21).

Trotz unterschiedlicher CSB-Konzentrationen in den FE Feed-Lösungen FE1 und FE2 ist ein nahezu identischer Rückhalt mit beiden NF-Membranen gegeben. Die Ablaufkonzentration lag zweifach über dem Zielwert von 400 mg/L (vgl. Tabelle 21).

GM steht für Feed-Lösungen aus dem Gemisch von verschiedenen HC und FE Produkten, die den Zulauf der lokalen Kläranlage annähernd abbilden sollen. Um den Effekt

einer Stoßbelastung auf die Trennkapazität enger NF-Membranen zu überprüfen, wurde die Filtration dieses Gemisches in einem hohen Konzentrationsbereich untersucht. Der CSB-Rückhalt lag stabil zwischen R_{CSB} = 97 – 98 % unabhängig von der Feed-Konzentration. Der Filtrationsprozess scheint unempfindlich gegen Konzentrationsschwankungen im Zulauf zu sein. Es ist ersichtlich, dass die Ablaufqualität von der CSB-Konzentration in den Feed-Lösungen und der eingesetzten Membran abhängt. Mit steigender CSB-Konzentration im Feed erfolgte bei konstantem Rückhalt eine erhöhte CSB-Konzentration in Permeat-Proben. Mit MPS34 ist die CSB-Konzentration in Permeat-Proben geringer als die mit NF270.

Effekt der Aufkonzentrierung

Mit Modelllösungen HC1 und FE1 wurden Effekte der Aufkonzentrierung bei Filtrationsversuchen mit der NF-Membran MPS34 unter konstanten Bedingungen (Rührdrehzahl 300 U/min, TMP = 5 bar) untersucht. Als höchste volumetrische Ausbeute wurde Φ = 94 % eingestellt.

Wie in der 1. Fallstudie präsentieren Abbildung 51 und Abbildung 52 den Fluss durch die Membran und das Konzentrationsverhältnis $(C_{i,K,\Phi x} - C_{i,P,\Phi x})/(C_{i,FM,\Phi o}-C_{i,P,\Phi x})$ in Abhängigkeit von den volumetrischen Ausbeuten. Die Konzentrationserhöhung wird in diesem Fall über die CSB-Konzentration bewertet.

Mit steigender volumetrischer Ausbeute nahm der Fluss tendenziell ebenfalls ab. Die Flussreduktion betrug in Bezug auf den ursprünglichen Permeatfluss ca. 55 % bei der Modellösung HC1 und 40 % bei der Modelllösung FE1. Der Flussverlauf unterscheidet sich ab Φ = 60 %. Bei der Modelllösung FE1 ist deutlich zu erkennen, dass sich der Verlauf des Flusses in drei Regionen aufteilt. Die Flussänderung kann wie folgt charakteriert werden (vgl. Archer et al. (1999)): (i) eine Flussabnahme bis Φ = 60 % durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen Tensiden und Membranoberfläche, anschließend Oberflächenadsorption, (ii) eine Flusszunahme von Φ = 60 % bis zu Φ = 89 % infolge der Bildung kleiner Mizellen und Ablösung dieser Mizellen von der Membranoberfläche in den Kernstrom, (iii) eine Flussabnahme ab Φ = 89 % aufgrund vollständiger Bildung größerer Mizellen, danach eine Gelschichtbildung.

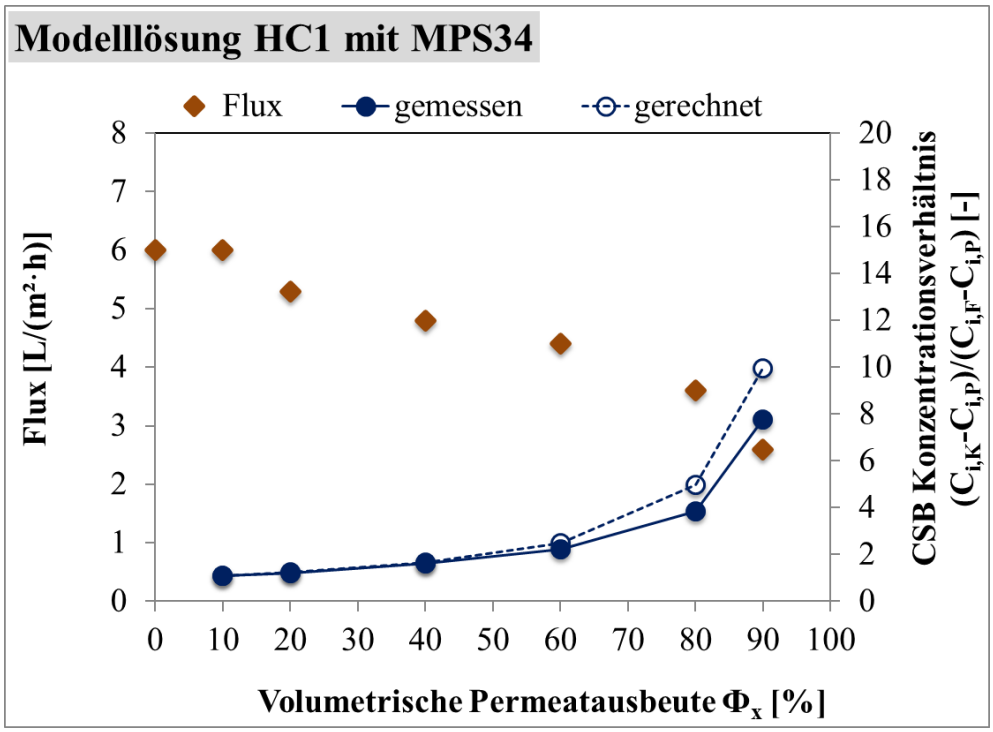


Abbildung 51: Filtration zur Aufkonzentrierung mit der Modelllösung HC1

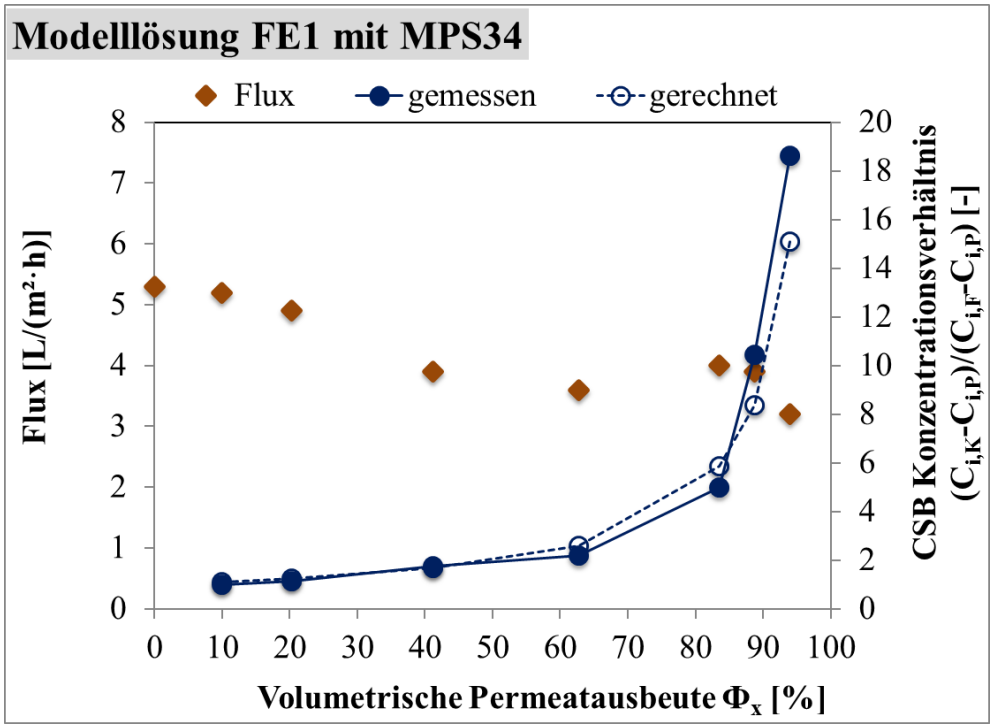


Abbildung 52: Filtration zur Aufkonzentrierung mit der Modelllösung FE1

Je höher die Ausbeute war, desto mehr Produkt bzw. geringerer Wassergehalt wird im Konzentrat erreicht. Dies lässt sich über das Konzentrationsverhältnis erkennen. Bei der Modelllösung HC1 wurde eine Konzentrationserhöhung mit einem Faktor von 8 gemessen und Faktor von 10 rechnerisch bestimmt. Abbildung 52 zeigt bei der Modelllösung

FE1 ein stärkeres Ausmaß der Aufkonzentrierung. Der rechnerische Faktor lag bei 15 und ist niedriger als der gemessene Faktor von 19.

Ein weiterer Effekt der Aufkonzentrierung ist die Verschlechterung der Permeat-Qualität durch die Überhöhung der CSB-Konzentration vor der Membran (Tabelle 28). Der Effekt der Zulaufeigenschaften auf die Permeatkonzentration wurde bei den Screeningversuchen bereits festgestellt.

Tabelle 28: CSB-Konzentration im Permeat nach MPS34 mit Modelllösungen HC1 und FE1

Vol. Ausbeute %	10	20	40	60	80	90
CSB-Konzentration in Permeat-Proben [mg/L]						
Modelllösung HC1	81	118	169	231	375	538
Modelllösung FE1	553	587	729	919	1.500	1.450

4.4 Untersuchungsergebnisse im Pilotmaßstab

Hauptziel der Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab ist die Überprüfung des in den Laboruntersuchungen aufgezeigten Potentials und die Verifizierung der Machbarkeit unter den lokalen Produktionsbedingungen. Dazu muss die Trennleistung der Membranverfahren für die betrachteten Prozessströme festgestellt werden. Zusätzlich werden gewonnene Trennprodukte charakterisiert, um die Eignung zur Wiederverwendung zu prüfen.

Für die Beurteilung der Filtrationsverfahren sind Membranselektivität und Flussleistung entscheidend. Die Untersuchungen beinhalten folgende Aspekte:

- Charakterisierung der eingesetzten Membranen
- Einfluss der Betriebsbedingungen auf den Filtrationsprozess,
- Rückhaltevermögen und Flussleistung während der Aufkonzentrierung,
- Dauerbetrieb unter optimalen Bedingungen.

4.4.1 Membrancharakterisierung

Wasserpermeabilität verwendeter Membranen

Eine vereinfachte Methode in der Praxis zur Membrancharakterisierung ist die Permeabilitätsmessung. Die Wasserpermeabilität unterscheidet sich in Abhängigkeit der Trenngrenzen der verwendeten Membranen. Unter Einfluss von Transmembrandruck und/oder Temperatur wird der Durchfluss üblicherweise mit vollentsalztem Wasser ermittelt.

Bei Neueinsatz einer Membran wird der erste Wasserwert erfasst und mit den Herstellerangaben (s. Tabelle 14) verglichen. Dieser Wert dient als Kontrollparameter zur Überprüfung des Zustands der Membran nach dem Einsatz und mit einer gewissen Nutzungsdauer. Insbesondere die Regeneration der Membran bzw. die Beseitigung von Verblockungen durch eine chemische Reinigung werden anhand der Ausgangspermeabilität beurteilt.

Abbildung 53 stellt das Ergebnis des Wassertests der an der Pilotanlage verwendeten Membranen zusammen. Mit steigender Temperatur oder zunehmendem Transmembrandruck nimmt die Wasserpermeabilität zu. Die Korrelation zwischen Fluss und Temperatur (MF0.1, NF450 und AFC80) sowie zwischen Fluss und Transmembrandruck (NF<300) kann über eine Regressionsgleichung dargestellt werden. Abbildung 53 zeigt einen exponentiellen Zusammenhang, der bei den anorganischen Membranen MF0.1 und NF450 und der organischen Membran AFC80 ähnlich verläuft. Die Temperatur des eingesetzten VE-Wassers lag aufgrund der Außentemperatur und Abwärme von Geräten in der Versuchsanlage zum Versuchsbeginn bereits bei ca. 30 °C. Bei einer Temperatur von T = 35 °C ist die Wasserpermeabilität der MF0.1 mit P_v = 300 L/(h·m²·bar) im Ver-

gleich zu den Herstellerangaben deutlich niedriger (vgl. Tabelle 3.8). Bei gleicher Temperatur von T = 35 °C zeigten die NF450 und NF<300 mit P_v = 39 bzw. 20 L/(h·m²·bar) eine höhere Permeabilität als vom Hersteller angegeben. Weber et al. (2003) haben bei T = 20 °C, TMP = 6 bar eine Permeabilität der NF450 von P_v = 20 L/(h·m²·bar) festgestellt. Die Polymermembran AFC80 mit einem Salzrückhalt von 80 % NaCl erreicht bei einer Temperatur von 60 °C eine Wasserpermeabilität von P_v = 4 – 4,5 L/(h·m²·bar).

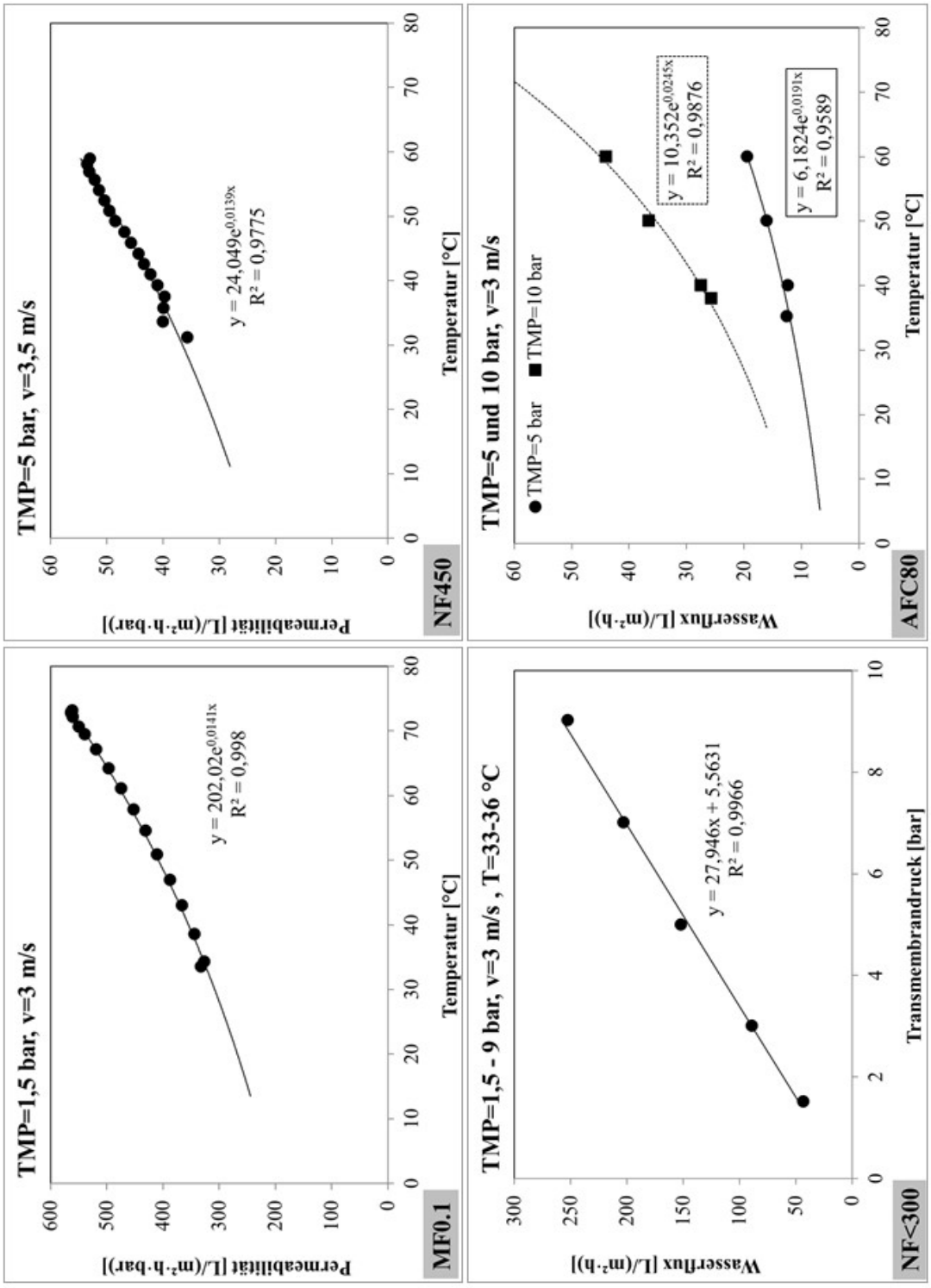


Abbildung 53: Wasserpermeabilität der verwendeten Membranen

Die Wassertests zeigen bezüglich der Permeabilität einen deutlichen Unterschied zwischen keramischen und polymeren NF Membranen. Dies ist auf die Porengrößen und Trenngrenzen der Membranen zurückzuführen. Die Temperaturabhängigkeit bei der Polymermembran AFC80 ist erwartungsgemäß stärker.

Salzrückhalt der NF-Membranen

Eine Besonderheit der Nanofiltration ist ihre Ionenselektiviät. Einwertige Ionen wie Chlorid und Hydroxid können die Membran in hohem Maße passieren, während mehrwertige Ionen wie Magnesium, Calcium, Karbonat und Sulfat zurückgehalten werden. Diese Eigenschaft der Nanofiltration beruht auf elektrostatischen Wechselwirkungen, die durch negative Ladungsgruppen auf bzw. in der Membran hervorgerufen werden (Melin und Rautenbach, 2007). Dieses Alleinstellungsmerkmal von NF-Polymermembranen ist aus der Literatur bereits bekannt.

Bei den Untersuchungen mit zwei engen NF-Membranen aus Polyamid (MWCO 100 und 400 Da, Hersteller Millipore) haben Pontalier et al. (1997) den Salzrückhalt von $R_{NaCl} = R_{MgSO4} = 99$ % mit NF 100 Da und $R_{MgSO4} = 99$ % sowie $R_{NaCl} = 26$ % mit NF 400 Da bestimmt. Auch mit den Polyamid NF-Membranen NF-90 und NF-200 des Herstellers Dow/Filmtec lag der NaCl-Rückhalt entsprechend bei $R_{NaCl} = 95$ und 60 % (Bellona und Drewes, 2005). Mit einem Salzrückhalt von $R_{NaCl} = 80$ % nach Herstellerangaben gehört die AFC80 zu den dichten NF Membranen mit einem Cut-Off zwischen 100 und 300 Da. Die aktive Schicht aus Polyamid ist, wie Ergebnisse der Zetapotentialmessungen zeigen, bei neutralem pH-Wert negativ geladen (Bellona und Drewes, 2005).

Die Ladung der Membranoberfläche kann über das Zetapotential als Messgröße ermittelt werden (Melin und Rautenbach, 2007). Die Ladungseigenschaften keramischer TiO_2-NF-Membranen ändern sich über das Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Werts des Mediums. Für die aktive Schicht aus TiO_2 befindet sich der isoelektrische Punkt (IEP) (engl. Point of Zero Charge (p.z.c.)), an dem die Membranoberfläche neutral geladen ist, in einem pH-Bereich von pH = 5,8 – 6,2 (Mullet et al., 1997). Bei Polymermembranen liegt der isoelektrische pH-Wert darunter, zwischen 2 und 4 (Melin und Rautenbach, 2007).

Die Oberflächenladung der eingesetzten Membranen, die das Trennverhalten beeinflusst, ist nicht nur vom pH-Wert sondern auch von der Art des Filtrationsmediums (hier verschiedene Salzlösungen) abhängig (vgl. Abschnitt 2.2.3). Mit NaCl-, KCl-, $CaCl_2$, $NaNO_3$ und Na_2SO_4-Elektrolytlösungen wurde die Oberflächenladung der keramischen NF-Membranen über Zetapotentialmessungen in Abhängigkeit vom pH-Wert bereits untersucht (Mullet et al., 1997, Puhlfürß et al., 2000, Weber, 2001, Árki und Tomandl, 2004). Es hat sich gezeigt, dass für diese Testsubstanzen der Salzrückhalt signikant vom pH-Wert abhängt und eine gute Korrelation mit dem gemessenen Zetapotential besteht. Zusätzlich wurde eine Abnahme des Salzrückhalts in der Nähe des IEPs festgestellt (Weber, 2001).

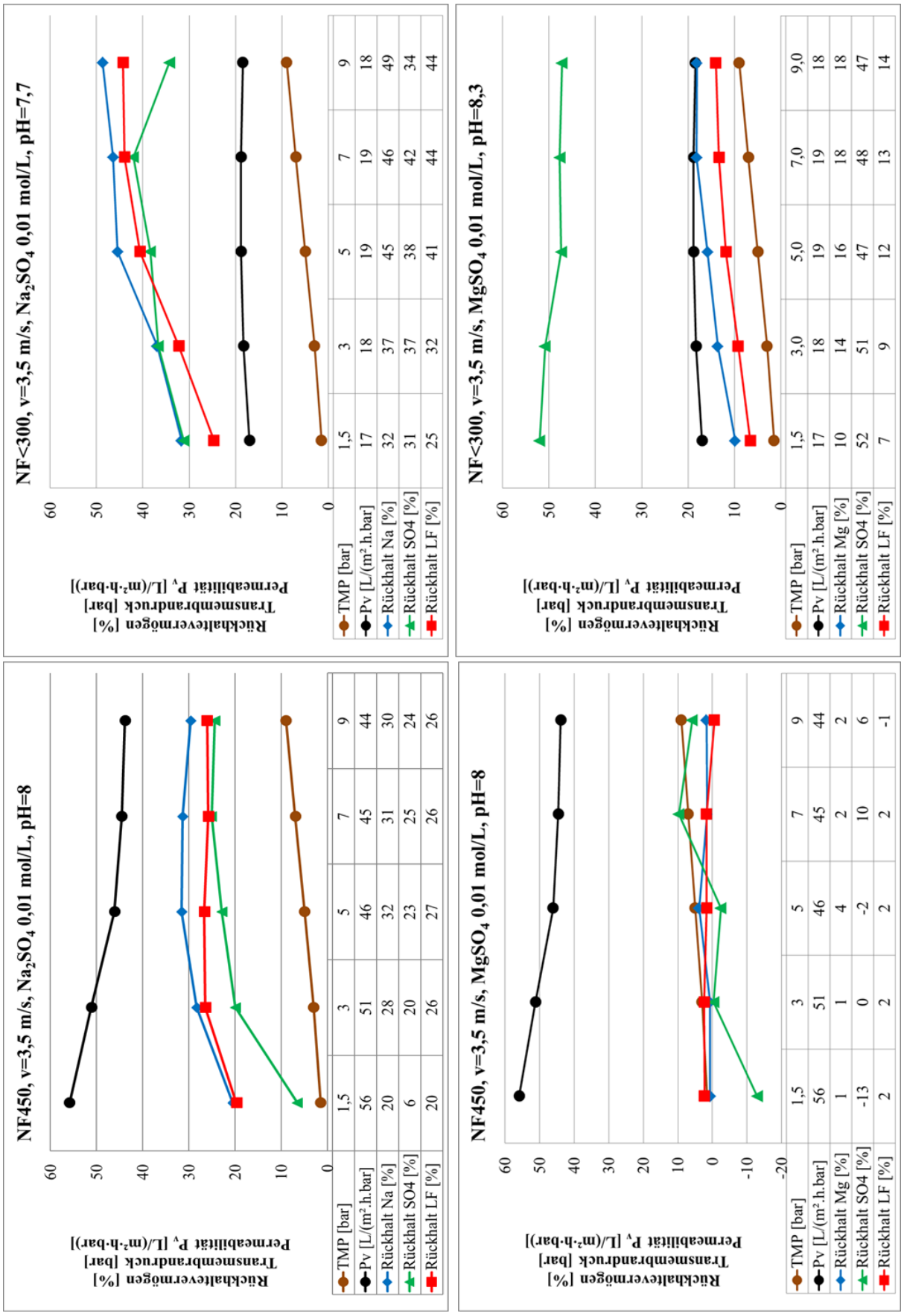


Abbildung 54: Salzrückhalt der NF450 (oben und unten, links) und NF<300 (oben und unten, rechts) in Abhängigkeit vom Transmembrandruck

Árki und Tomandl (2004) sowie Weber et al. (2003) haben bei einer 10^{-3} molaren KCl-Lösung den IEP der keramischen NF-Membranen (Cut-Off <500 Da) bei einem pH = 6,5 – 7 gemessen. Mit einer NaCl-Lösung gleicher Konzentration haben Weber et al. (2003) den IEP im gleichen pH-Bereich festgestellt. In der Na_2SO_4-Lösung [$c(Na_2SO_4) = 10^{-3}$ mol/L] war die NF-Membran <500 Da über den gesamten pH-Bereich negativ geladen während sie in der NaCl- und KCl-Lösung lediglich im alkalischen Bereich eine negative Ladung aufwies (Weber et al., 2003).

Die Ladungseigenschaften der Oberfläche ermöglichen in den weiteren Untersuchungen Rückschlüsse auf das Rückhaltevermögen in Salzlösungen. Der Salzrückhalt war am IEP (neutrale Oberflächenladung) niedrig bzw. nahezu Null und stieg mit Änderungen des pH-Werts (Weber, 2001). Aufgrund einer aktiven Trennschicht aus TiO_2 (vom Sol-Gel-Verfahren) sind die Oberflächeneigenschaften und der Salzrückhalt von NF450 und NF<300 ähnlich einzuschätzen.

Zum Salzrückhalt wurden die keramischen NF-Membranen NF450 und NF<300 mit den Salzlösungen $MgSO_4$ [$c(MgSO_4) = 0{,}01$ mol/L] und Na_2SO_4 [$c(Na_2SO_4) = 0{,}01$ mol/L] in einem nahezu konstanten Temperaturbereich von T = 31 – 33 °C untersucht. Im Hinblick auf die Selektivität mehrwertiger Ionen, ist $MgSO_4$ eine häufig verwendete Elektrolytlösung zur Charakterisierung polymerer NF-Membrane. Die Trenneigenschaften von keramischen NF-Membranen mit der Salzlösung $MgSO_4$ sind bisher jedoch unbekannt.

Der Rückhalt lässt sich durch die Konzentration der Ionen (Natrium, Magnesium und Sulfat) sowie anhand der Leitfähigkeit als Summenparameter für den Salzgehalt bestimmen. Im Modus der Kreislaufführung findet keine Aufkonzentrierung der Salze statt. Es ist davon auszugehen, dass ein hoher Rückhalt von mehrwertigen Ionen (Magnesium und Sulfat) und ein Einfluss des Transmembrandruckes auf den Salzrückhalt beobachtet werden kann, vgl. Weber (2001).

Ergebnisse sind in Abbildung 54 dargestellt. Die Permeabilität der Salzlösungen ist für NF450 und NF<300 mit der des VE-Wassers nahezu identisch. Sowohl Magnesium als auch Sulfat der $MgSO_4$-Lösung scheinen vollständig durch die NF450 zu permeieren (Abbildung 54, links unten). Bei der NF<300 war der Rückhalt für zweiwertige Ionen bei $R_{Mg} = 10 – 18$ % und $R_{SO4} = 30 – 50$ % (Abbildung 54, rechts unten) und damit im Vergleich zu polymeren NF-Membranen niedrig. Bei Versuchen mit Na_2SO_4 wiesen beide NF450 und NF<300 einen mittleren Rückhalt von Natrium auf, der sogar höher als der Magnesiumrückhalt in der $MgSO_4$-Lösung war.

Ein steigender Rückhalt von Natrium und Magnesium war lediglich bei NF<300 in Abhängigkeit des TMP zu beobachten. Bei zunehmendem Druck nähert sich dieser Membranrückhalt asymptotisch einem Grenzrückhalt an, der zwischen TMP = 5 und 7 bar für Natrium bzw. TMP = 7 und 9 bar für Magnesium liegt. In diesem Druckbereich sollte der Konzentrationsgradient in der Membran oder der diffusive Transportterm der erwei-

terten Nernst-Planck-Gleichung nach Dresner für geladene Komponenten in NF-Membranen bei hohen Flüssen bzw. großen Membrandicken vernachlässigt werden. Der Membranrückhalt hängt in diesem Fall von der Porosität, somit dem konvektiven Transport, schließlich dem Transmembrandruck ab (vgl. Weber, 2001). Der Sulfat-Rückhalt ist weitgehend druckunabhängig. Der Gesamtrückhalt von Ionen über die Leitfähigkeit korreliert gut mit dem Verlauf des Rückhalts von Natrium.

Tabelle 29 stellt einen Vergleich von Ergebnissen zum Ionenrückhalt mit der Salzlösung Na_2SO_4 dar. Nach Weber (2001) hängt der Rückhalt von Einzelsalzen sowohl vom Transmembrandruck als auch von der Salzkonzentration ab. Das Trennergebnis mit NF450 und NF<300 in dieser Arbeit zeigt bei der gleichen Konzentration von $c(Na_2SO_4) = 0{,}01$ mol/L einen geringeren Rückhalt, der aber mit dem Rückhalt bei einer höheren Salzkonzentration $c(Na_2SO_4) = 0{,}1$ mol/L in Untersuchungen von Weber (2001) vergleichbar war.

Tabelle 29: Rückhalt von Ionen der Lösung Na_2SO_4

	NF450	NF<300	NF, Cut-Off < 500 D		
	(eigene Messung)		(Weber, 2001)		
Rückhalt von Natrium (Na^+)	31 %	46 %	19 %	78 %	80 %
Rückhalt von Sulfat (SO_4^{2-})	25 %	42 %	25 %	78 %	90 %
Bei den Versuchsbedingungen					
$c(Na_2SO_4)$ [mol/L]	0,01	0,01	0,1	0,01	0,01
pH [-]	8	7,7	8	8	11
TMP [bar]	7	7	6	6	6

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann zusammengefasst werden, dass sich keramische NF-Membranen bezüglich der Selektivität zweiwertiger Ionen stark von Polymermembranen mit vergleichbarem Cut-Off unterscheiden. Der hohe Rückhalt polymerer NF-Membranen bei Versuchen mit $MgSO_4$ kann nach Pontalier et al. (1997) durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Membranen und den zweiwertigen Ionen (Ladungseffekt) erklärt werden. Bei der keramischen NF450 und NF<300 scheint dieser Effekt geringfügig zu sein. Vermutlich lag der pH-Wert der Testsubstanzen (hier $MgSO_4$-Lösung, jeweils pH = 8 bei der Filtration mit NF450 und pH = 8,3 mit NF<300) in einem pH-Bereich, in der sich der isoelektrische Punkt (IEP) befindet und somit, die Membranoberfläche neutral geladen und der Salzrückhalt minimal ist. Für die $MgSO_4$-Lösung liegen bisher noch keine Strömungspotentialmessungen vor. Ein niedriger Rückhalt mehrwertiger Ionen (Magnesium und Sulfat) kann auf die Porenstruktur des Werkstoffs Keramik und den hohen Porenanteil (Porosität von 30 – 40 %) zurückgeführt werden.

Die Permeabilitätsmessung zeigen, dass die keramischen Membranen einen deutlich höheren Fluss als Polymermembranen aufweisen. Weiterhin können sie aufgrund der

Werkstoffeigenschaft bei extremen Bedingungen, zum Beispiel bei hohen pH-Werten und Temperaturen betrieben werden. Für die vorliegende Arbeit sind daher keramische Membranen besonders für den Einsatz der Proteinrückgewinnung und des Laugenrecyclings in der ersten Fallstudie geeignet.

4.4.2 Einfluss der Betriebsparameter

Um die Betriebskosten zu reduzieren, ist ein nachhaltiger Fluss im Filtrationsprozess wünschenswert. Die Einstellung der Betriebsparameter Transmembrandruck und Querstromgeschwindigkeit ist eine von vielen Maßnahmen um die Flussabnahme einer Filtration zu verhindern (van den Berg et al., 1989). Im Hinblick auf die Feststellung des kritischen Flusses wurden umfangreiche Untersuchungen am Beispiel von MF und UF Membranen (Chen et al., 1997, Madaeni et al., 1999, Wu et al., 1999, Rayess et al., 2011, Sim et al., 2014), sowie mit NF Membranen (Mänttäri und Nyström, 2000, Ellouze et al., 2012) durchgeführt.

Der Einfluss der Betriebsparameter gehört zu den Standarduntersuchungen einer Filtration, um eine sinnvolle Grenze der transmembranen Druckdifferenz zu bestimmen. Zur Identifizierung des kritischen Betriebspunkts wird mit steigendem Transmembrandruck die Abweichung des Permeatflusses der realen Lösung vom Permeatfluss des Reinwassers beobachtet. Des Weiteren können dadurch erste Ergebnisse über die grundsätzliche Verwendbarkeit und die Trennschärfe der verwendeten Membranen für die jeweiligen produktionsspezifischen Prozessströme gewonnen werden.

Im Folgenden werden Auswirkungen der Betriebseinstellung auf das Filtrationsverhalten der untersuchten Membranen in den zwei Fallstudien dargestellt.

Fallstudie 1 - Parameterstudie mit alkalischem Prozessstrom

Die MF0.1 weist einen Permeatfluss von $J_v = 80$ bis 90 L/(m²·h) (TMP = 1,5 bar, T = 70°C) auf und weicht somit deutlich vom entsprechenden Reinwasserfluss von $J_{v,W} = 825$ L/(m²·h) ab. Mit steigendem Transmembrandruck wurde eine nahezu lineare Flusserhöhung bei unterschiedlichen Überströmungsgeschwindigkeiten von v = 2,5 – 3,8 m/s festgestellt (vgl. Abbildung 55, oben). Bei der niedrigsten Überströmung von v = 2,5 m/s findet eine lineare Flusserhöhung mit steigendem Transmembrandruck ab TMP = 2,5 bar nicht mehr statt. Dies kann auf den zunehmenden Membranwiderstand der Membran durch die Porenverblockung zurückgeführt werden, die bei der geringsten Überströmungsgeschwindigkeit auftreten kann.

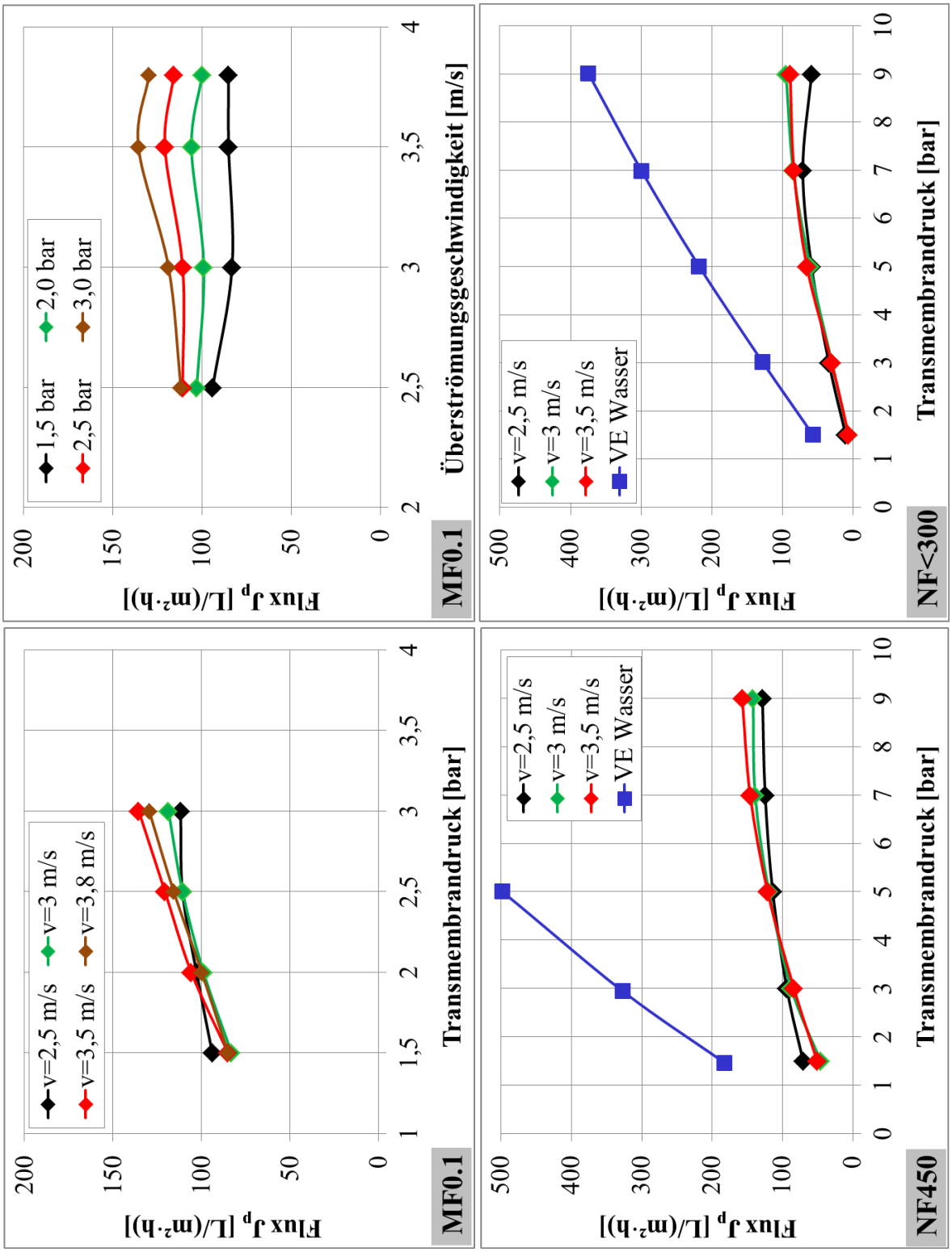


Abbildung 55: Einfluss von Betriebseinstellungen auf den Permeatflux

Wie aus Abbildung 55 (oben, rechts) hervorgeht, kommt es bei steigenden Überströmungsgeschwindigkeiten von v = 2,5 bis 3,0 m/s und v = 3,5 bis 3,8 m/s bei TMP = 1,5 und 2,0 bar nicht zu einem Anstieg des Flusses. Zudem zeigte sich bei allen getesteten Transmembrandrücken, dass eine Überströmungsgeschwindigkeit größer v = 3,5 m/s nicht zu einer Flusserhöhung führt, obwohl eine hohe Überströmung den Stoffübergang

durch die Membran aufgrund des zunehmenden Werts der Reynolds- und Sherwood-Zahl (van den Berg et al, 1989) verbessern kann. Allerdings kann die Überströmung den Stofftransport in die Membran bei zunehmender Porenverblockung nicht beeinflussen. Der höchste MF-Flux von $J_v = 130$ L/(m²·h) wurde bei v = 3,5 m/s und TMP = 3 bar festgestellt.

Laut Bacchin et al. (2006) zeigt der Fluss, der bereits zu Versuchsbeginn vom Reinwasserfluss abweicht, sehr frühes Fouling in der Anfangsphase des Filtrationsvorganges. Diese Darstellung wird als "schwache Form" des kritischen Flusses definiert (Field et al., 1995). Am Ausgangspunkt dieses Tests zeigte sich bei beiden getesteten NF-Membranen, und insbesondere bei NF450, ebenfalls eine große Flussabweichung im Vergleich zum Wasserfluss. Die Filtration proteinhaltiger Lösungen ist aufgrund des hohen Fouling-Potentials schwierig.

Der Flux variiert in Abhängigkeit des TMP bei NF450 zwischen $J_v = 50$ und 158 L/(m²·h) sowie bei NF<300 zwischen $J_v = 7$ und 89 L/(m²·h). Dies ist auf den Einfluss der Triebkraft, die den konvektiven Fluss durch die Membran erhöht, zurückzuführen. Infolge einer Erhöhung des Transmembrandrucks steigt der Flux zunächst stetig an, bevor er im weiteren Verlauf abflacht. Ab einem TMP = 5 bar (NF450) und TMP = 7 bar (NF<300) verhält sich der Flussverlauf nicht mehr linear. Die Flussverläufe unterscheiden sich bei den eingestellten Überströmungen nur geringfügig voneinander.

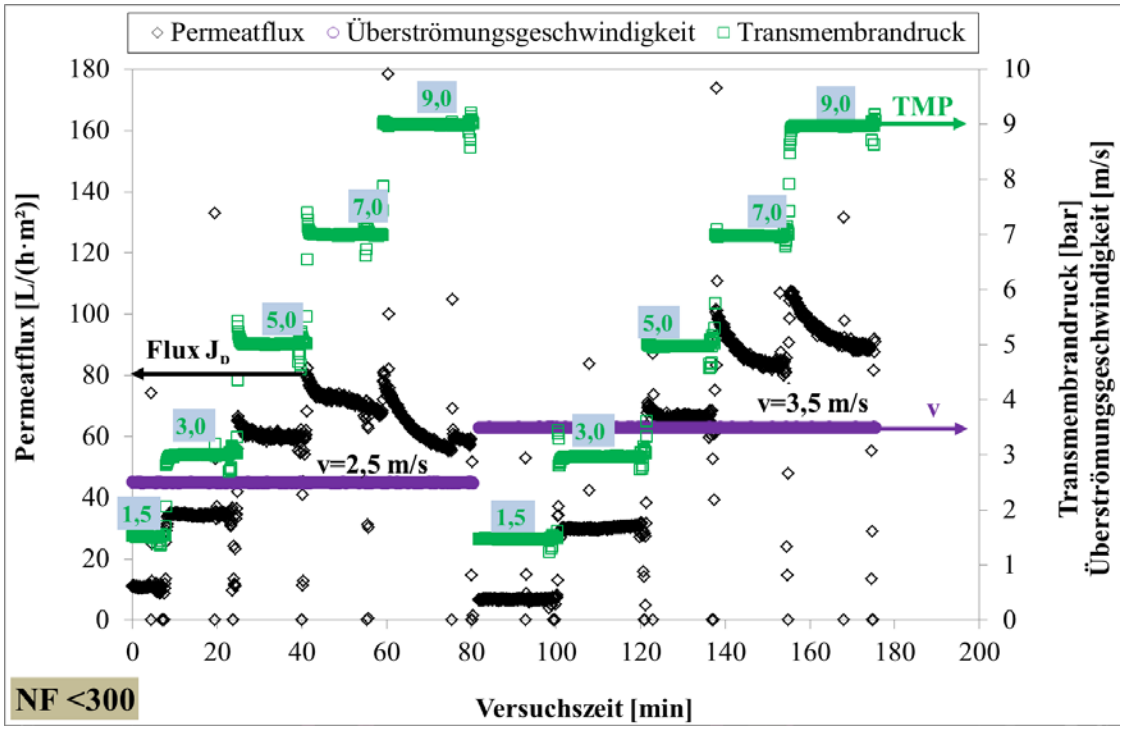
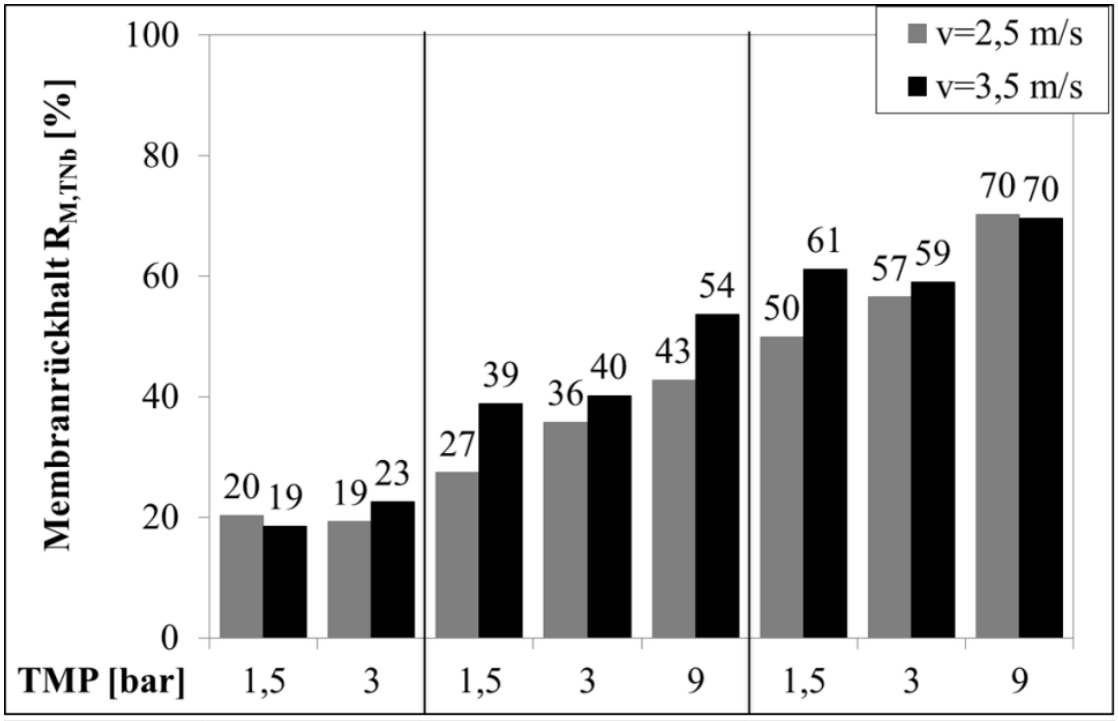


Abbildung 56: Unstabiles Flussverhalten bei hohem Transmembrandruck am Beispiel NF<300

Abbildung 56 zeigt ein labiles Flussverhalten der NF<300 bei hohem Transmembrandruck, z.B. bei TMP = 7 und 9 bar. Bei einem TMP von 7 ist der kritische Flux nach Field et al. (1995) aufgetreten, den eine Oberflächenadsorption mit anschließender Deckschichtbildung verursacht (vgl. Abbildung 21). Verstärkte Überströmung (v = 3,5 m/s) kann den Permeatfluss verbessern, ihn jedoch nicht konstant halten. Eine starke Flussabnahme, insbesondere bei NF<300, findet bei TMP = 7 und 9 bar statt. Unter dem kritischen Druckbereich (TMP<7 bar) verhält sich der Flussverlauf weitergehend stabil. Bei gleichem TMP = 5 bar ist der Flux mit v = 3,5 m/s geringfügig höher.



Membran	MF0.1	NF450	NF<300
Konzentration der Feed-Lösung			
CSB [mg/L]	77.789	78.376	136.464
TN_b [mg/L]	6.217	6.306	10.574

Abbildung 57: Membranrückhalt von TN_b in Abhängigkeit von TMP, v und Membranen

Im Vergleich zu Screening-Ergebnissen im Labormaßstab beträgt der Rückhalt des Gesamtstickstoffs ca. R_{TNb} = 60 % mit einem Cut-Off ab 1 kDa und mehr als 75 % mit einem Cut-off < 600 Da (s. Abbildung 44). Damit kann die keramische NF<300 hinsichtlich der Trennleistung organischer NF-Membranen bei einer Trenngrenze zwischen 600 und 1.000 Da eingeordnet werden. Die keramische NF450 entspricht annähernd kleinporigen UF-Membranen.

Bei einstufiger Filtration am Beispiel der Gesamtstickstoffverbindungen scheint der Membranrückhalt stark von TMP und v abhängig zu sein (Abbildung 57). Bei höherem TMP verbesserte sich der Rückhalt mit abnehmender Porenweite. Bei Versuchen mit

NF<300 verbessert sich die Stickstoffabtrennung bei v = 3,5 m/s in Abhängigkeit des TMP von $R_{M,TNb}$ = 61 auf 70 %. Ebenfalls bei v = 3,5 m/s nimmt der Membranrückhalt der NF450 bei steigendem Druck von $R_{M,TNb}$ = 39 auf 54 % zu. Der erhöhte Transmembrandruck wirkt sich dadurch positiv auf den Rückhalt der NF-Membranen aus. Die Verbesserung des Rückhalts mit zunehmendem TMP kann auf die Deckschichtbildung an der Membranoberfläche zurückgeführt werden, die sich durch verstärkt konvektiven Transport bildet.

Aus den vorliegenden Ergebnissen der Parameterstudie zeigt sich, dass für einen nachhaltigen Langzeitbetrieb der NF-Membrane, die Obergrenze für eine effektive Filtration bei einem Transmembrandruck von TMP = 5 bar liegt. Bei einer Überströmungsgeschwindigkeit über v = 3 m/s kann die Ablagerung von Feststoffen auf der Membranoberfläche besser kontrolliert werden. Ein Flux von J_v = 60 L/(m²·h) ist zu erwarten.

Analog der vorangegangenen Fallstudie folgt im zweiten Fallbeispiel die Parameteruntersuchung mit der Keramikmembran NF<300 und Polymermembran AFC80.

Fallstudie 2 - Parameterstudie mit der keramischen Membran NF<300

Abbildung 58 zeigt die Abhängigkeit des Permeatflusses von Transmembrandruck und Überströmungsgeschwindigkeit. Unabhängig von den Betriebseinstellungen gibt es bereits signifikante Abweichungen zwischen Permeatfluss und Reinwasserfluss, die zu erwarten waren.

Der Permeatfluss erhöht sich mit steigendem Transmembrandruck von TMP = 1,5 auf 9 bar. Die gleiche Tendenz haben Fernández et al. (2005) mit den Modelllösungen Natriumdodecylsulfat (SDS, anionische Tenside) und Tergitol NP-9 (Nonylphenolpolyethylenglykolether, nichtionische Tenside) unter Verwendung einer keramischen Membran mit einer Porenweite von 20 nm festgestellt. Abbildung 58 zeigt keine lineare Abhängigkeit zwischen Fluss und TMP. Bei TMP = 7 bar verringert sich die Steigung leicht. Die Überströmung besitzt bei beiden Prozessströmen kaum Einfluss auf den Flux. Dies kann am geringen Feststoffgehalt im Prozessstrom liegen. Der höchste Fluss bei einer TMP = 9 bar liegt mit dem HC Spülwasser bei J_v = 110 L/(m²·h). Für das FE Spülwasser wurde mit der NF<300 ein Flux von maximal J_v = 45 L/(m²·h) gemessen und ist damit höher als der für die Membran AFC30 in der Literatur angegebene Flux J_v = 40 L/(m²·h) (Cauwenberg und Linclau, 2015).

Es zeigt sich, dass der Membranrückhalt der NF<300 bei dem HC Spülwasser vom Druck abhängig ist (Abbildung 59). Unter dem Anstieg des Transmembrandrucks von TMP = 1,5 auf 9 bar verbessert sich die Trennleistung bezüglich des CSB und der Tenside. Im Vergleich zu den Laborergebnissen ist der Rückhalt im Pilotmaßstab geringfügig niedriger. Das kann auf die Deckschichtbildung aufgrund des Dead-End-Betriebs im Labor zurückführen sein, der zu einer zusätzlichen Trennung führte. Im Pilotmaßstab

wurde die Deckschichtbildung auf der aktiven Trennschicht durch eine verbesserte Überströmung vermindert.

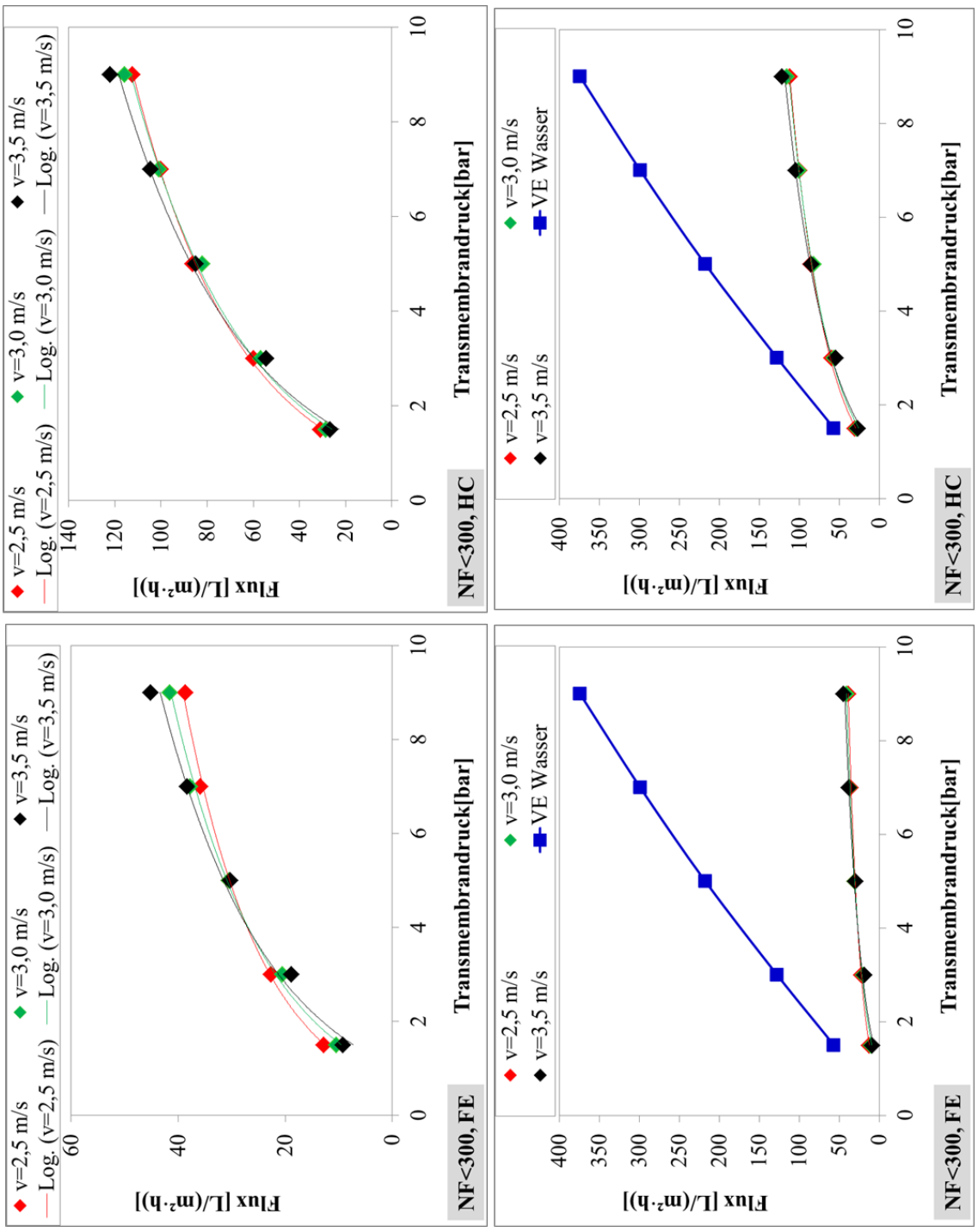
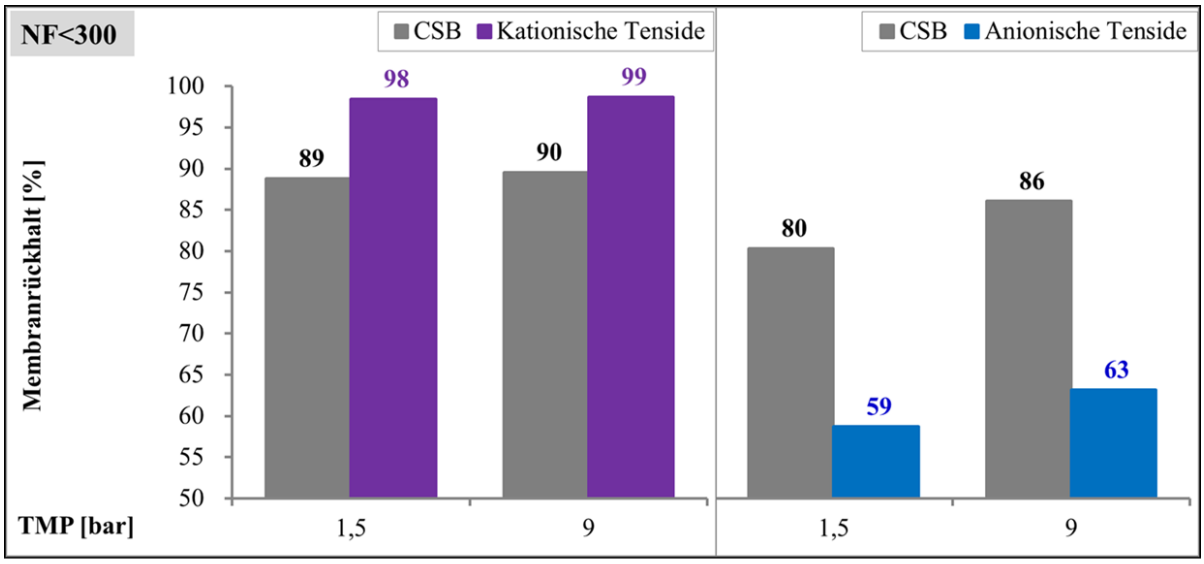


Abbildung 58: Parameterstudie mit der Membran NF<300 bei T=70°C

Die Trennleistung der NF<300 für den Teilstrom aus der Weichspüler-Produktion ist dagegen druckunabhängig und ist mit einem CSB-Rückhalt von 89 – 90 % mit den Laborergebnissen vergleichbar. Kationische Tenside wurden analog zu den Laboruntersuchungen nahezu vollständig zurückgehalten, vgl. Abschnitt 4.3.2. Vermutlich ist die NF<300 im FE Spülwasser, wie auch in der Na_2SO_4-Lösung bei pH = 4 (vgl. Tabelle

26) negativ beladen, so dass die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Membranoberfläche und den kationischen Tensiden im Feed für den verbesserten Rückhalt verantwortlich ist.

Im HC Spülwasser (pH = 6, vgl. Tabelle 26) befindet sich die aktive TiO_2-Schicht der NF<300 in einem pH-Bereich, in dem der IEP auftritt (vgl. Kapitel 4.4.1). Dadurch ist die Oberfläche der Membran bei pH = 6 neutral geladen. Aufgrund geringfügiger Wechselwirkung an der Fest-Flüssig-Grenzfläche wird der Rückhalt von anionischen Tensiden nicht besonders begünstigt, sondern ist ehe durch den MWCO der Membranporen beeinflusst. Ferner scheint dieser Rückhalt aufgrund leichter Messschwankungen der Tensidkonzentration im Medium druckunabhängig zu sein.



	FE Prozessstrom		HC Prozessstrom	
CSB-Konzentration [mg/L]				
Feed	38.038	41.060	5.930	7.519
Permeat	4.255	4.275	1.165	1.047
Tensid-Konzentration [mg/L]				
Feed	2.235	2.640	2.466	2.414
Permeat	35	35	985	859

Abbildung 59: Trennleistung der Membran NF<300

Fallstudie 2 - Parameterstudie mit der Polymermembran AFC80

Mit einem Salzrückhalt von 80 % NaCl gehört die AFC80 zu den dichtesten NF-Membranen. Dementsprechend ist die Wasserpermeabilität der AFC80 vier- bis fünffach geringer als die der NF<300. Hier wurde ein höherer Druckbereich von TMP = 5 bis 20 bar eingesetzt. Wie bei der NF300 tritt eine Abweichung zwischen Wasserfluss und Permeatfluss auf, die mit steigendem TMP zunimmt. Allerdings ist diese Diskrepanz um ein Vielfaches geringer als die bei der NF<300. Dieses Verhalten könnte auf den materialbedingten Membranwiderstand zurückführen sein. Aus diesem Grund entsteht bei

NF<300 eine größere Differenz zwischen Wasserfluss und Permeatfluss. Im Filtrationsbetrieb mit den Prozessströmen ist Fouling trotz Kreislaufführung sowohl bei NF<300 als auch bei AFC80 nicht vermeidbar.

Mit steigender transmembraner Druckdifferenz steigt der Fluss nahezu linear von $J_v = 20$ auf 60 L/(m²·h) (Abbildung 60, links) bzw. auf 80 L/(m²·h) (Abbildung 60, rechts) an. Abgesehen von einer geringfügigen Flussabweichung bei v = 1,5 m/s ist kein signifikanter Einfluss der Überströmung auf den Flux zu beobachten. Dies lässt sich auf das feststofffreie Medium zurückführen.

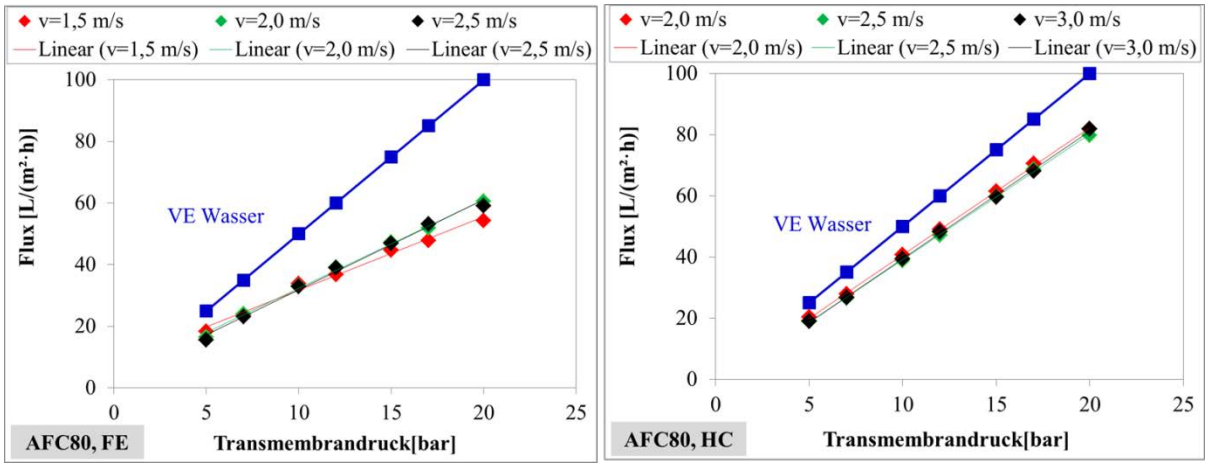
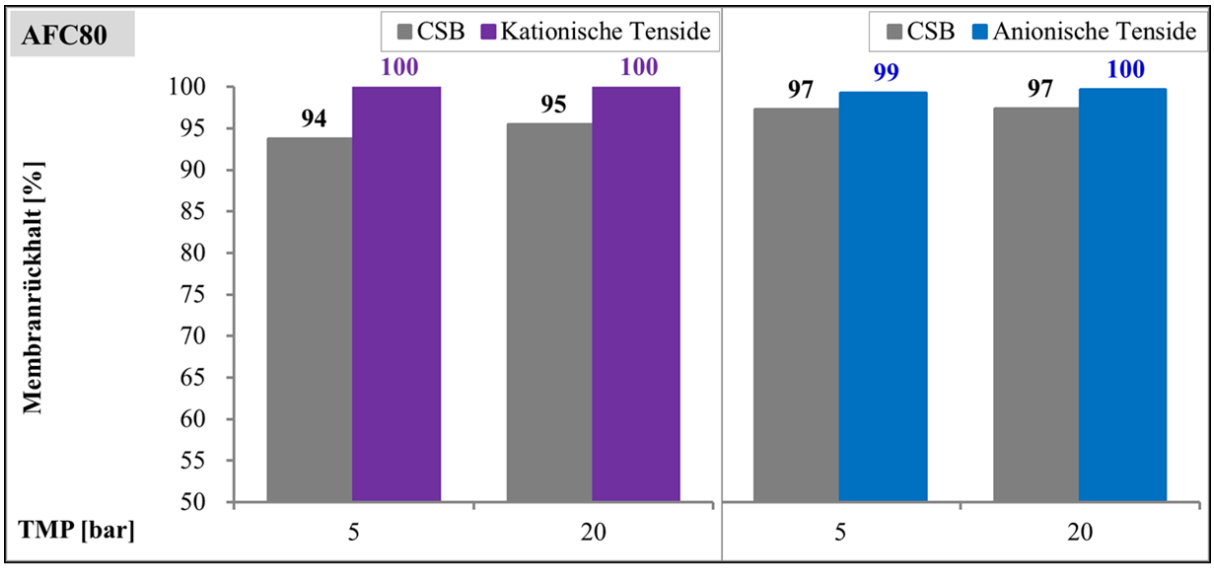


Abbildung 60: Parameterstudie mit der Membran AFC80 bei T=60°C

Abbildung 61 stellt den Membranrückhalt der AFC80 zusammen. Tenside werden vollständig abgetrennt. Der CSB-Rückhalt liegt für den FE Prozessstrom bei 93 – 96 % und für den HC Prozessstrom bei 97 %. Dies stimmt mit den Ergebnissen im Labormaßstab für enge Polymermembranen gut überein.



	FE Prozessstrom		HC Prozessstrom	
CSB-Konzentration [mg/L]				
Feed	7.249	8.150	3.938	4.722
Permeat	451	368	108	124
Tensid-Konzentration [mg/L]				
Feed	321	419	2.720	3.315
Permeat	0,13	0,10	19,57	10,07

Abbildung 61: Trennleistung der Membran AFC80

Unabhängig von den getesteten Prozessströmen zeigt die Keramikmembran NF<300 einen höheren Fluss als die Polymermembran AFC80 unter nahezu gleichen Betriebsbedingungen (TMP = 9 – 10 bar, v = 2,5 m/s). Ein höherer Fluss bedeutet eine hohe Konvektion durch Membranporen, was bei porösen Membranen erreicht werden kann. Es kann gefolgert werden, dass der Stofftransport in NF<300 nicht, wie bei allen polymeren NF-Membranen, vorwiegend aus einem diffusiven Term besteht. Eine Flussabnahme muss sowohl auf Porenverblockung als auch auf Deckschichtbildung, insbesondere bei hohem Transmembrandruck zurückgeführt werden. In dieser Studie mit NF<300 wurden kationische Tenside besser zurückgehalten als anionische Tenside. Aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung führen kationische Tenside zu einem stärkeren Fouling an der Membranoberfläche und einem niedrigeren Fluss.

Diffusion dominiert den Stofftransport durch eine nicht poröse Membran wie AFC80. Daher war der Fluss von AFC80 sowohl mit dem FE als auch dem HC Prozessstrom niedriger als NF<300 (s. Abbildung 60). Mit engem Cut-Off trennt die AFC80 sowohl kationische als auch anionische Tenside in den Spülwässern besser ab, als NF<300. Die Deckschichtbildung mit dem FE scheint aufgrund verstärkter Wechselwirkung zwischen kationischen Tensiden und negativ geladener Membranoberfläche früher als beim HC Prozessstrom zu erfolgen. Zum effektiven Rückhalt anionischer Tenside ist die Polymermembran AFC80 besser geeignet, weil die aktive Schicht aus Polyamid bei pH = 7

negativ geladen ist (Bellona und Drewes, 2005). Weitere Fragenstellungen in Bezug auf Fluss- und Trennleistung in Abhängigkeit der volumetrischen Ausbeute und des Verhaltens im kontinuierlichen Betrieb werden in den Abschnitten 4.4.3 und 4.4.4 dargestellt und diskutiert.

4.4.3 Einfluss der Aufkonzentrierung

Der Filtrationsablauf der Rückgewinnung beinhaltet Stofftrennung und Aufkonzentrierung. Kapitel 2.2.3 beschreibt den Konzentrationsanstieg zurückgehaltener Komponenten als eine der wichtigsten Einflussgrößen auf die Leistung des Filtrationsprozesses. Die Verstärkung des feedseitigen Membranwiderstandes und somit eine Flussminderung durch die Deckschichtbildung sind daher im Ablauf einer Aufkonzentrierung zu berücksichtigen. Das Versuchsziel ist, unter konstanten unterkritischen Betriebsbedingungen (TMP und v), diesen Einfluss auf das Flussverhalten und das Rückhaltevermögen der verwendeten Membranen am Beispiel des alkalischen Prozessstroms aus der Chitin-Produktion genauer zu beobachten.

Abbildung 62 und Abbildung 63 zeigen die Auswirkung der Aufkonzentrierung auf die Permeabilität und die Proteinkonzentration im Konzentrat in der einstufigen Filtration jeweils mit MF0.1, NF450 und NF<300 und der zweiten Filtrationsstufe NF450 der Kombination MF0.1-NF450.

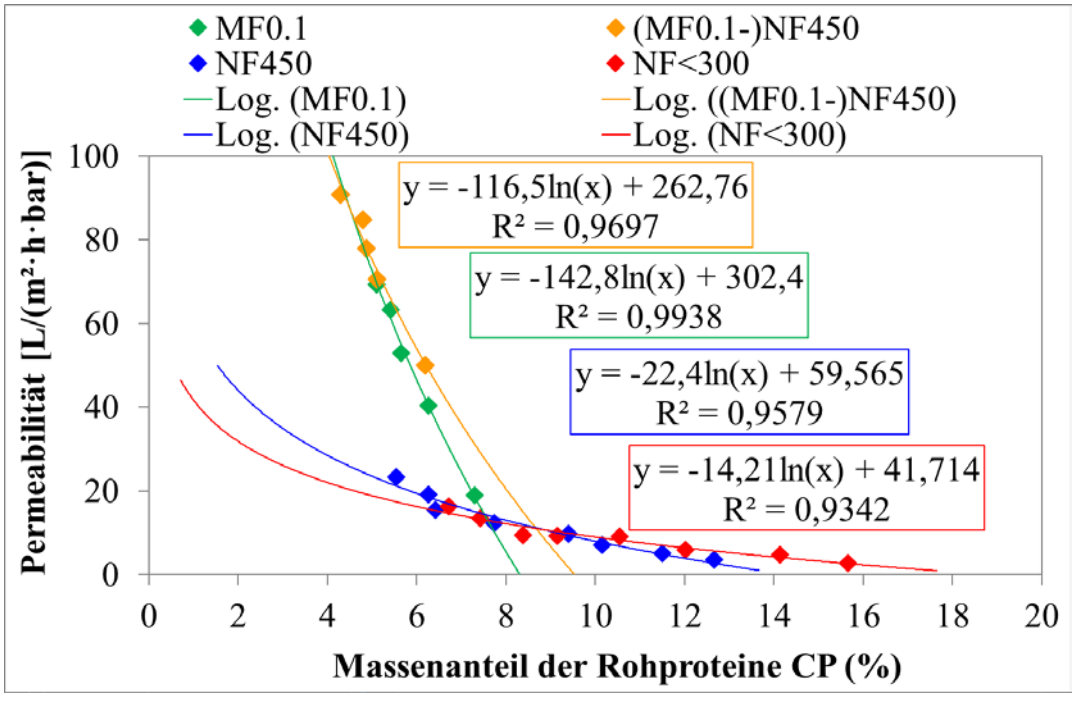


Abbildung 62: Auswirkungen der Aufkonzentrierung auf die Permeabilität

Dargestellt sind die Verläufe der Permeabilität P_v als Funktion des Massenanteils zurückgehaltener Rohproteine, die mit steigender Permeatausbeute kontinuierlich angereichert wurden. Der Anfangproteingehalt des Prozessstroms beträgt zwischen 4 und 5 %,

bei der eine Permeabilität von P_v = 70 L/(m²·h·bar) bei MF0.1, P_v = 25 L/(m²·h·bar) bei NF450 und P_v = 18 L/(m²·h·bar) bei NF<300 aufgenommen wurde. Der Flussverlauf zwischen MF0.1 und den NF-Membranen einstufiger Filtration unterscheidet sich signifikant.

Bei MF0.1 wurde eine Reduktion der Permeabilität von P_v = 70 auf 20 L/(m²·h·bar) beobachtet, während der Proteingehalt vorwiegend in partikulärer Form von 4,5 auf 7,3 % anstieg (s. Abbildung 63). Diese starke Abnahme lässt sich durch die Porenverblockung infolge der Konvektion in die MF erklären. Eine hohe Querstromgeschwindigkeit von v = 3,5 m/s kann die Deckschichtbildung reduzieren, jedoch die Wechselwirkungen von Feststoffen und Kolloiden in offenen Membrankanälen nicht begrenzen. Die Anwesenheit von Partikeln, Makromolekülen und gelösten Stoffen an der Membranoberfläche könnte eine Porenverblockung hervorrufen und die Permeation reduzieren. Ein nahezu identisches Flussverhalten wurde bei einer Edelstahl-UF-Membran Cut-Off 20 kD beobachtet (Zhao und Xia, 2009). Innerhalb von 15 Stunden wurde eine Ausbeute Φ = 80 % erreicht, bei der die UF-Permeabilität um mehr als 50 % ihres Anfangswertes abnahm. Unter den Betriebseinstellungen von TMP = 3 bar, v = 6 m/s und T = 20 °C berichteten Benhabiles et al. (2013), dass die Permeabilität einer keramischen UF 50nm von P_v = 54 auf 23 L/(m²·h) zurückging und bei P_v = 23 L/(m²·h) konstant blieb. Infolge einer irreversiblen Deckschichtbildung auf der Membranoberfläche hat sich die Trennschärfe der UF-Membran verbessert. Eine CSB-Konzentrationsabnahme im Permeat wurde dabei von 1.600 auf 200 mg/L beobachtet.

Bei engporigen Membranen NF450 und NF<300 lag der Flussverlauf deutlich unter dem der MF0.1 und flachte ab einer Ausbeute von Φ = 60 % bis zum Versuchsende ab. Die Permeabilität sank von P_v = 23 auf 3 L/(m²·h·bar), dabei steigt der Proteingehalt im Konzentrat von 4,5 % auf 6,7, 13,7 bzw. 15,8 % an (s. Abbildung 63).

Der Einfluss der Aufkonzentrierung auf die nachfolgende Filtrationsstufe mit NF450 mit dem feststofffreien Permeat aus der ersten Stufe MF0.1 wurde ebenfalls untersucht. Hier konzentrierten sich gelöste Proteine im Zulauf der zweiten Stufe NF450 der Kombination MF0.1-NF450 von 4 auf 6 % (s. Abbildung 63). Somit war der Effekt einer Aufkonzentrierung von gelösten Stickstoffverbindungen minimal. Der Flussverlauf verhält sich dem der einstufigen MF0.1 ähnlich. Eine Abnahme der Permeabilität von P_v = 73 auf 40 L/(m²·h·bar) wurde dabei festgestellt. Im Vergleich zu der einstufigen NF450 lag die Permeabilität der zweiten Stufe NF450 dreifach höher (s. Abbildung 62).

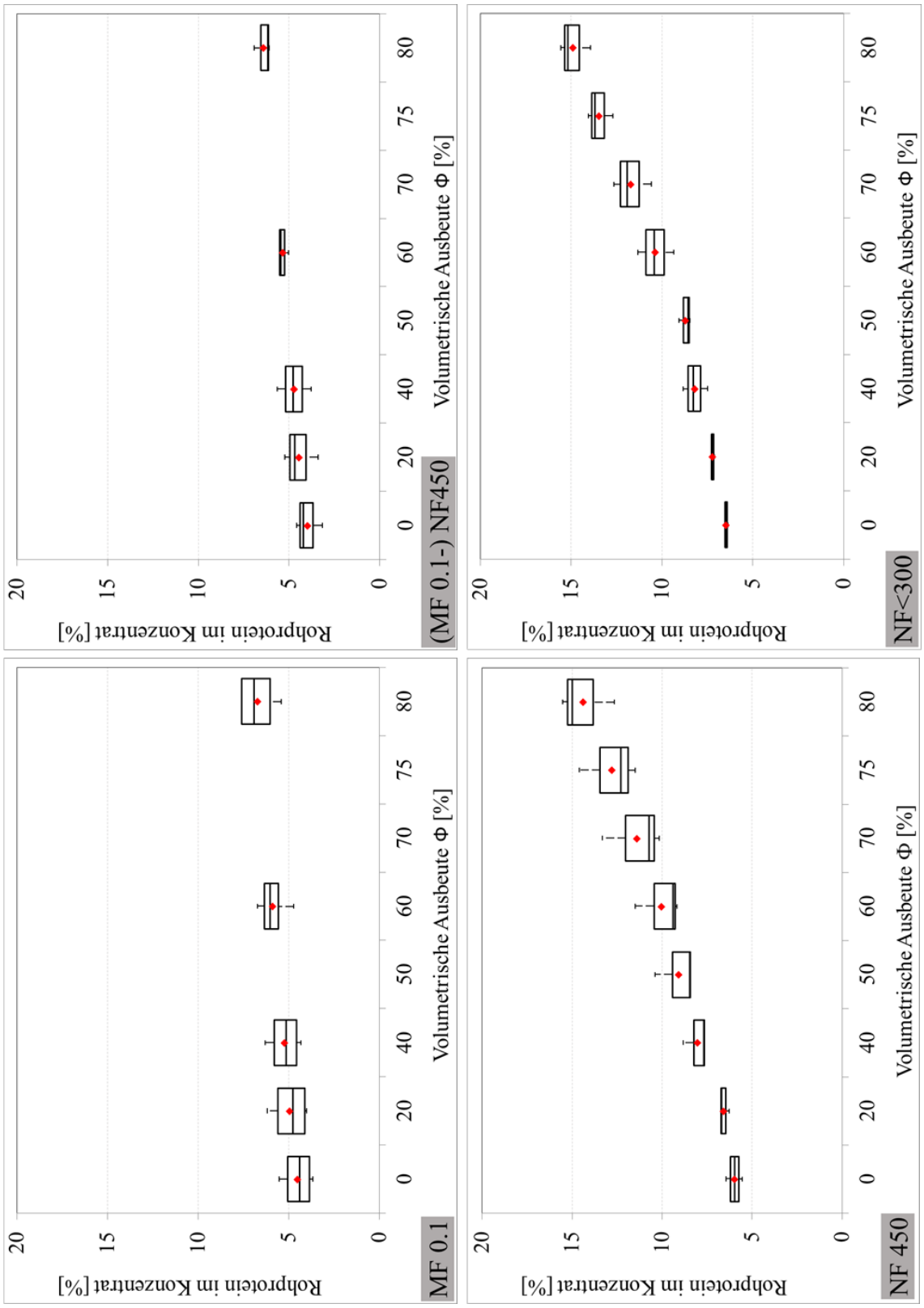


Abbildung 63: Auswirkungen der Aufkonzentrierung auf die Massenkonzentration der Proteine im Konzentrat bei einstufiger und zweistufiger Filtration

Es lässt sich feststellen, dass die Deckschichtbildung durch partikuläre Inhaltstoffe die Trennleistung der verwendeten Membranen maßgeblich bestimmt. Bei dem einstufigen

Prozess verbessert die Deckschicht als zweite Trennschicht die Trennschärfe. Zugleich behindert sie den Fluss über die Membran und führt zu geringeren Permeabilitäten.

Die Ursache der Flussabnahme kann auf die Anreicherung von Feststoffen über den Parameter Trockenrückstand (TR) zurückgeführt werden. Ein Anstieg des Trockenrückstandes wurde bei MF0.1 von 8,2 auf 11,3 %, bei NF450 von 9 auf 19,3 % und bei NF<300 von 10,5 auf 20,3 % festgestellt. Hier tritt eine Deckschichtbildung auf der Membranoberfläche auf, wodurch der Membranrückhalt zunehmend verbessert wird. Abbildung 64 und Abbildung 95 (s. Anhang 8.16) zeigen eine signifikante Korrelation zwischen dem Trockenrückstand TR und der Rohproteinkonzentration bzw. der TN_b-Konzentration. Die engporige NF450 und NF<300 haben hierzu eine bessere Trennschärfe gezeigt, so dass sich mehr Feststoffe anreichern und höhere Rohprotein- bzw. TN_b-Konzentration im Konzentrat vorliegt. Die Regressionsgerade der NF-Membranen liegt auf die gleiche Neigung und ist mit der Steigung der MF0.1 nahezu identisch.

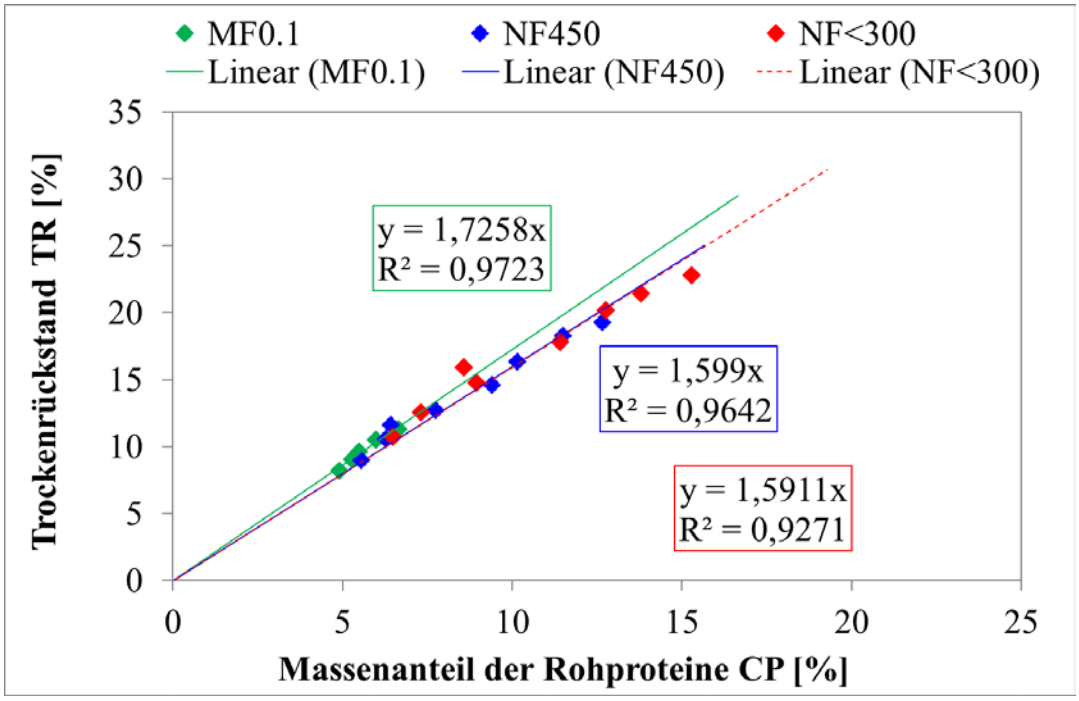


Abbildung 64: Verhältnis CP/TR im homogenisierten Konzentrat

Sobald partikuläre Stoffe vorab zurückgehalten werden, ist eine hohe Permeabilität in der nachfolgenden Filtrationsstufe eines zweistufigen Prozesses realisierbar (vgl. Abbildung 62). Dies spricht für eine kleinere Anlagengröße der zweiten Stufe, die geringe Membranfläche benötigt. Der Rückhalt von gelösten Inhaltstoffen hängt lediglich von den wahren Trenngrenzen der Membran ab. In der Kombination MF0.1-NF450 hat sich gezeigt, dass die zweite Stufe NF450 einen sehr niedrigen Rückhalt von Proteinen leisten konnte (Abbildung 65). Mit der gleichen Fracht im Zulauf hält die einstufige NF450 sowohl partikuläre als auch gelöste Inhaltstoffe zurück, die in einem zweistufigen Prozess durch separate Filtrationseinheit MF0.1 und NF450 abzutrennen sind.

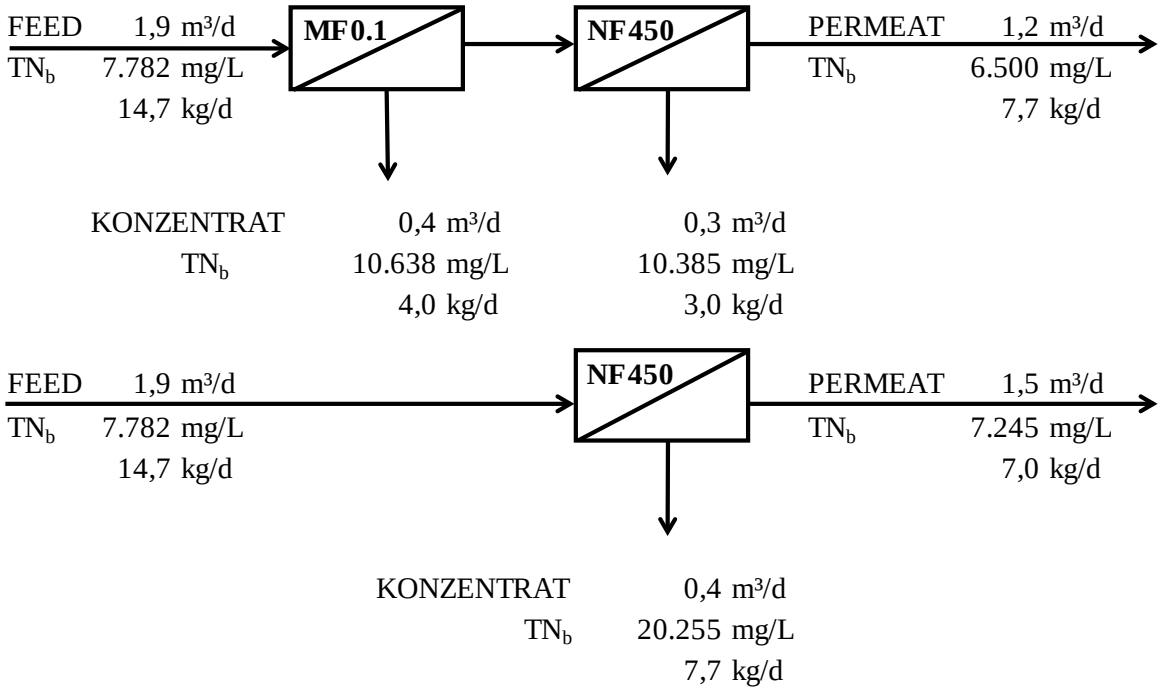


Abbildung 65: Trennleistung der NF450 in einstufiger und zweistufiger Filtration bei Φ=80 %

Eine Korrelation zwischen CSB und TN_b wurde sowohl im Konzentrat als auch im Permeat festgestellt (Abbildung 66). Aufgrund der stofflichen Zusammensetzung unterscheidet sich das CSB/TN_b-Verhältnis in den Ablaufströmen voneinander. Im Permeat liegen die Punkte in einem Konzentrationsbereich von 60.000 bis 90.000 mg/L (CSB) und 4.000 bis 7.500 mg/L (TN_b) nah beieinander. Im Konzentrat verhalten sich die CSB/TN_b-Punkte der NF-Membranen linear. Bei der gleichen TN_b-Konzentration liegt die CSB-Konzentration der ersten Stufe MF0.1 generell höher als die der zweiten Stufe und der einstufigen NF-Membranen (vgl. Abbildung 66, links). Dies kann auf den Feststoffgehalt im Zulauf zurückgeführt werden, der bei der ersten Filtrationsstufe mit MF0.1 höher ist (vgl. Abbildung 64). Aufgrund der Konzentrationserhöhung an der Feedseite verschlechtert sich die Qualität des Permeates mit steigender Ausbeute (vgl. Abbildung 66, rechts).

Mit dem kombinierten Verfahren MF0.1-NF450 liegt die TN_b-Konzentration im homogenisierten Konzentrat bei 10.600 mg/L (erste Stufe MF0.1) und bei 10.400 mg/L (zweite Stufe NF450). Bei der einstufigen Filtration mit NF450 und volumetrischer Ausbeute von Φ = 80 % beträgt die TN_b-Konzentration 20.255 mg/L (vgl. Abbildung 65), wobei 16.000 mg/L durch gelöste Stickstoffverbindungen im Konzentrat verursacht werden.

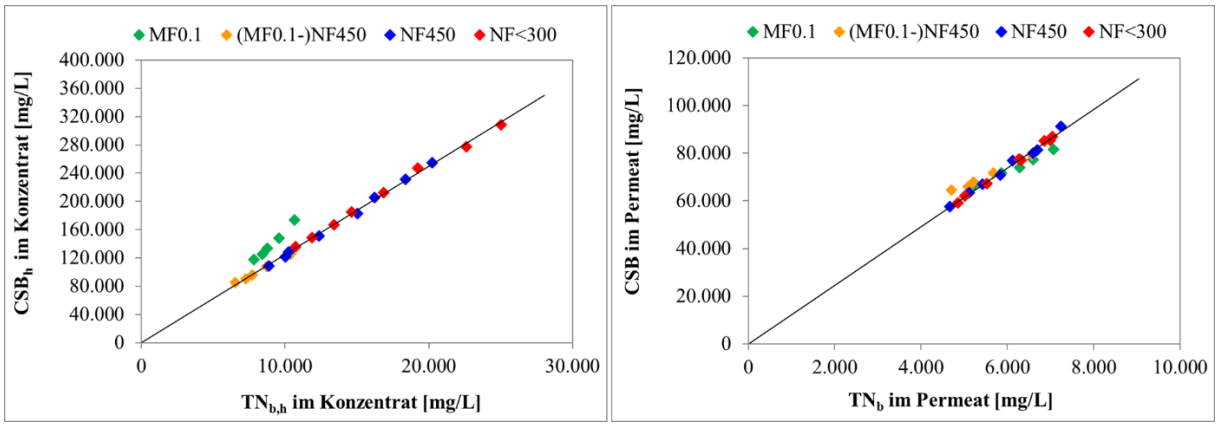


Abbildung 66: Verhältnis CSB/TN$_b$ im homogenisierten Konzentrat und Permeat

Aus den vorliegenden Ergebnissen wurden wichtige Erkenntnisse gewonnen. Ein Profil der Permeabilität wurde bei drei verwendeten Membranen sowohl für einzelne Filtrationsstufen als auch für ein kombiniertes, zweistufiges Verfahren erstellt. Hiermit lässt sich die Abhängigkeit der gemessenen Permeabilität von der erreichbaren Konzentration von Proteinen im Trennprodukt (Konzentrat) erfassen. Die Flussabnahme kann über den Anstieg von Trockenrückstand, CSB, TN$_b$ und deren Korrelation abgeleitet werden (Abbildung 64, Abbildung 66). Aus Abbildung 62 und Abbildung 63 lässt sich je nach zu erzielender Proteinkonzentration ableiten, bei welcher Ausbeute bzw. Permeabilität die Filtration durchgeführt und ein Langzeitprozess untersucht werden soll. Dabei ist die Permeabilität für die Anlagenauslegung der maßgebende Parameter.

4.4.4 Prozessstabilität im Dauerbetrieb

Basierend auf den bereits in Abschnitt 4.4.2 und 4.4.3 dargestellten Ergebnissen wird im folgenden Kapitel untersucht, wie sich der Filtrationsprozess im Dauerbetrieb verhält. Zur Klärung dieser Frage wurden Filtrationsversuche, unter ausgewählten hydrodynamischen Bedingungen bei einer volumetrischen Ausbeute von Φ=80 % (Fallstudie 1) und Φ=90 - 95 % (Fallstudie 2) durchgeführt. Der Fokus liegt auf dem zeitlichen Prozessablauf im Zusammenhang mit den Analysenergebnissen, die sich auf die Filtration auswirken.

Fallstudie 1 - Dauerbetrieb mit dem alkalischen Prozessstrom

Abbildung 67 stellt die Ergebnisse einstufiger Filtration mit den untersuchten Membranen MF0.1, NF450 und NF<300 zusammen. Die schematische Prozessdarstellung bezieht sich auf den zeitlichen Ablauf (links) bzw. das steigende Permeatvolumen (rechts).

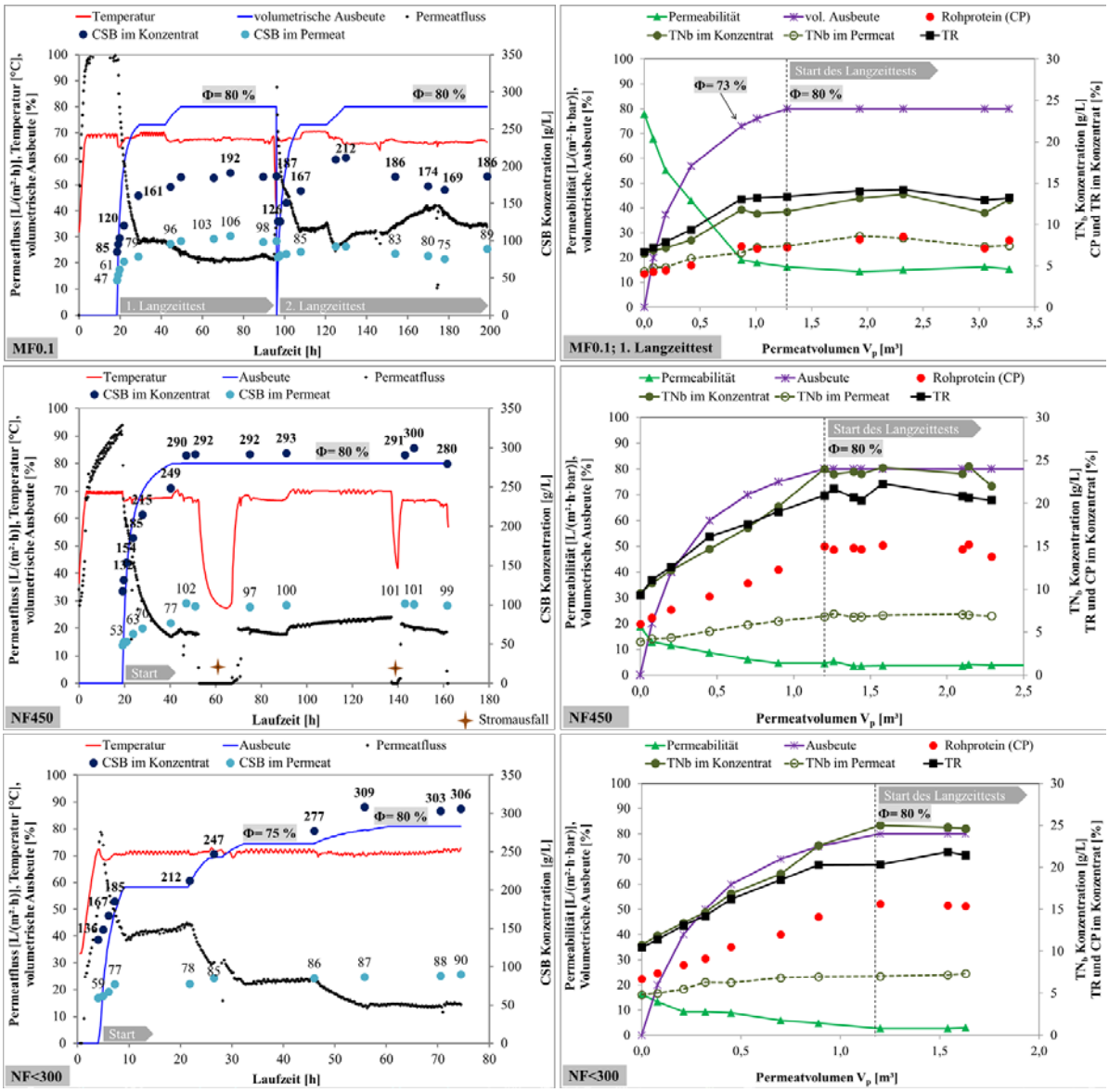


Abbildung 67: Einstufige Filtration im Dauerbetrieb

Der Flussverlauf kann in zwei Phasen beschrieben werden: (1) starke Flussabnahme mit steigender Ausbeute von Φ = 0 auf 80 % und (2) stabilisierte Flussphase mit kleinen Schwankungen bei einer konstanten Ausbeute von Φ = 80 %, die einer fünffachen Aufkonzentrierung entspricht. In der ersten Phase nahm der Fluss bei MF0.1 von J_v = 120 auf 22,5 L/(m²·h), bei NF450 von J_v = 95 auf 20 L/(m²·h) und bei NF<300 von J_v = 80 auf 14 L/(m²·h) ab. Unterbrechungen aufgrund von Stromausfällen am Beispiel NF450 hatten keine negative Auswirkung auf den weiteren Betrieb und den Prozessverlauf. Bei Φ = 70 % (NF<300) oder Φ = 73 % (MF0.1) blieb der Fluss unverändert solange keine Aufkonzentrierung stattfand. Im Dauerbetrieb (Φ = 80 %) lag die Permeabilität mit MF0.1 je nach Langzeittest im Bereich von P_v = 20 – 30 L/(m²·h·bar), mit NF450 bei P_v = 5 L/(m²·h·bar) und mit NF<300 bei P_v = 4 L/(m²·h·bar).

Im Labormaßstab erreichte die polymere Membran UF150 (Trenngrenze 150 kDa) einen annähernd identischen Wert von P_v = 23 L/(m²·h·bar) mit dem modifizierten

NaOH-Aufschlusswasser. Mit dem realen Prozessstrom schwächerer Belastung (CSB im Zulauf der NF-Stufe 2.500 mg/L) wurde bei Φ = 80 %, T = 50 °C und TMP = 30 bar eine niedrigere Permeabilität von P_v = 1 L/(m²·h·bar) mit einem Wickelmodul (MWCO 150 Da) aus Polysulfon gemessen (Zhao und Xia, 2009).

Zur Erläuterung der Flussentwicklung stellt Abbildung 67, rechts den Konzentrationsverlauf der zurückgehaltenen Inhaltstoffe über folgende Analysenparameter dar: Gesamtstickstoffverbindungen TN_b, Rohprotein CP und Trockenrückstand TR. Auswirkungen der Aufkonzentrierung können durch die zunehmende Permeabilitätsabnahme in Korrelation mit dem Konzentrationsanstieg von TN_b, CP und TR im Konzentrat beobachtet werden.

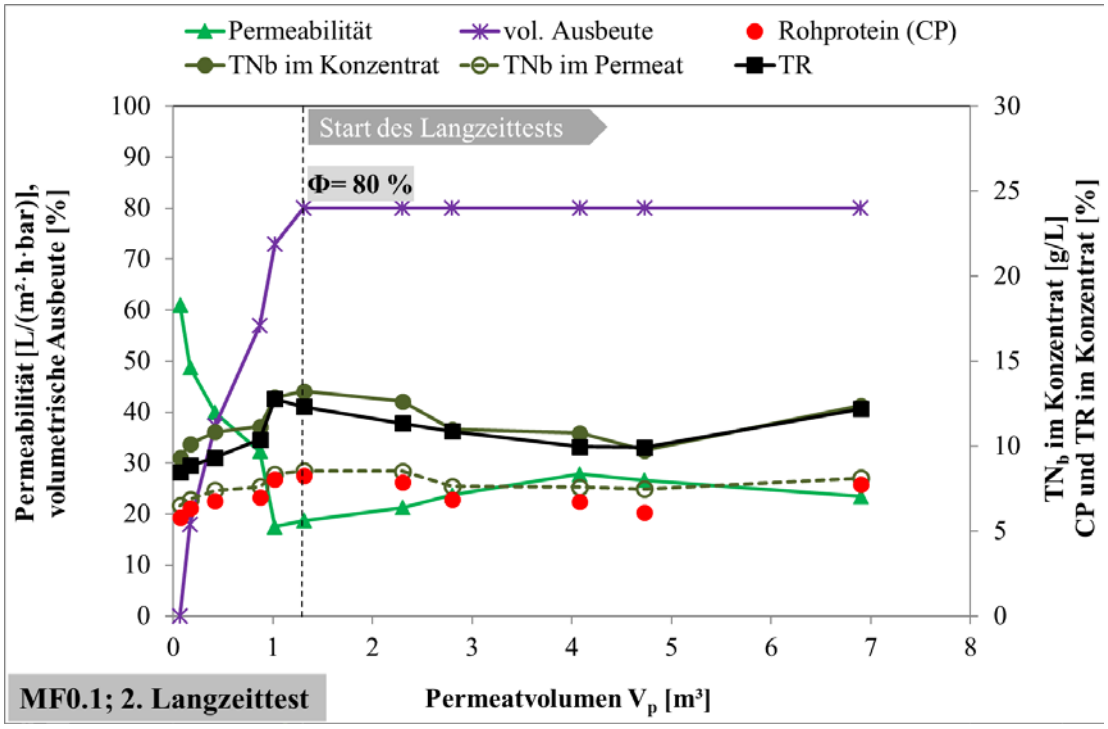


Abbildung 68: Fluss- und Konzentrationsverlauf des zweiten Dauerbetriebes mit MF0.1

Während des ersten Dauerbetriebes mit MF0.1 stabilisiert sich die Permeabilität, wobei im Konzentrat die TN_b-Konzentration zwischen 11 und 14 g/L liegt. Bezüglich des Verhältnisses zwischen Fluss und Feststoffgehalt lässt sich die Flussveränderung mit dem Trockenrückstand TR besser als mit den abfiltrierbaren Stoffen AFS korrelieren. Trotz steigender Ausbeute von Φ = 73 auf 80 % nimmt die Permeabilität durch die Verringerung der Feststoffzunahme leicht zu. Im zweiten Langzeittest mit MF0.1 zeigen sich ähnliche Fluss/Konzentrations-Verhältnisse (Abbildung 68). Flussveränderungen hängen nicht allein von der Ausbeute ab. Im Vergleich zu dem vorherigen Dauerbetrieb reduzierten sich TN_b und TR nach Φ = 80 % gleichmäßig. Dies lässt sich auf den neuen Zulauf der Versuchsanlage mit schwächerer Belastung zurückführen, wodurch sich eine deutliche Auswirkung auf die Permeabilität zeigt.

Sowohl bei NF450 als auch bei NF<300 zeigt sich im Dauertest ein guter Zusammenhang zwischen der Permeabilität, dem zurückgehaltenen Gesamtstickstoff oder der Massenanteil der Rohproteine und dem Trockenrückstand (Abbildung 67). Zu Versuchsbeginn liegt die TN_b-Konzentration im Konzentrat bei 9 g/L (NF450) und 11 g/L (NF<300), höher als die TN_b-Konzentration von 6,5 g/L bei MF0.1. Dies lässt sich auf das bessere Rückhaltevermögen der NF-Membranen zurückführen. Mit steigender Stickstoffkonzentration von 9 auf 24 g/L nimmt der Trockenrückstand von 9 auf 20 % zu und die Permeabilität dabei von P_v = 16 auf 4,5 L/(m²·h·bar) ab (vgl. Abbildung 67, NF450). Der gleiche Trend ist bei NF<300 zu beobachten. Mit steigender Ausbeute tritt im Permeat eine relative Konzentrationszunahme des TN_b bei NF450 um 43 % und bei NF<300 um 31 % auf, während diese bei MF0.1 ca. 50 % beträgt.

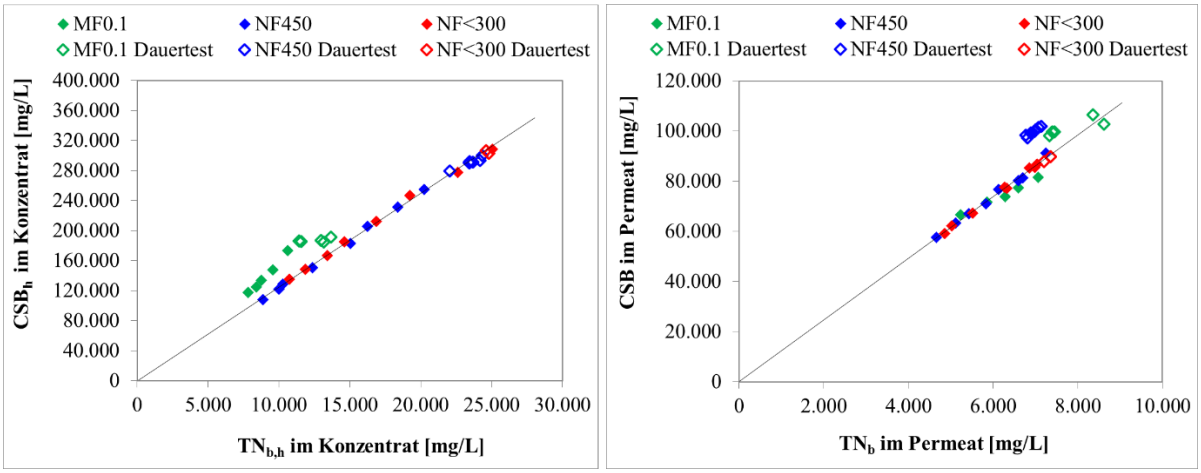


Abbildung 69: Verhältnis CSB/TN_b im homogenisierten Konzentrat und Permeat bei der Aufkonzentrierung und im Dauerbetrieb

Im Dauerbetrieb verhält sich das CSB/TN_b-Verhältnis im Konzentrat bei den NF-Membranen weiterhin linear (Abbildung 69, links). Obwohl der Langzeittest bei unveränderter Ausbeute lief, ist die CSB- und TN_b-Konzentration im Konzentrat und Permeat bei den untersuchten Membranen leicht gestiegen. Bei der NF450 hat sich die CSB-Konzentration im Permeat erhöht, während die TN_b-Konzentration unverändert blieb. Insgesamt liegt die Abweichung bei weniger als 10 %, so dass dies auf die Schwankungen im Zulauf während des Versuchs zurückgeführt werden kann.

Der Proteingehalt im Produktstrom wurde über die Konzentration der gesamten gebundenen Stickstoffverbindungen TN_b der Konzentrat-Probe ermittelt. Unter Anwendung einstufiger Filtrationen MF0.1, NF450 und NF<300 entstand eine Proteinanreicherung von einem Anfangswert des Massenanteils von ca. 4,5 % auf 7,7, 14,7 und 16,8 %. Im Dauerbetrieb schwankte dieser Wert aufgrund des Zuflusses geringfügig. 80 % des gesamten Zulaufvolumens werden als eine klare 1 % NaOH-Lösung im Permeat zurückgewonnen, das für die Wiederverwendung in der Produktionslinie geeignet ist. Im Permeatstrom der Membran NF<300 wurde eine durchschnittliche TN_b-Konzentration von 6.000 mg/L gemessen, die einem Massenanteil der Rohproteine von ca. 4 % entspricht

und verbleibende Stickstoffverbindungen, z.B. Peptide, Aminosäuren und Moleküle kleiner als 300 Da umfasst.

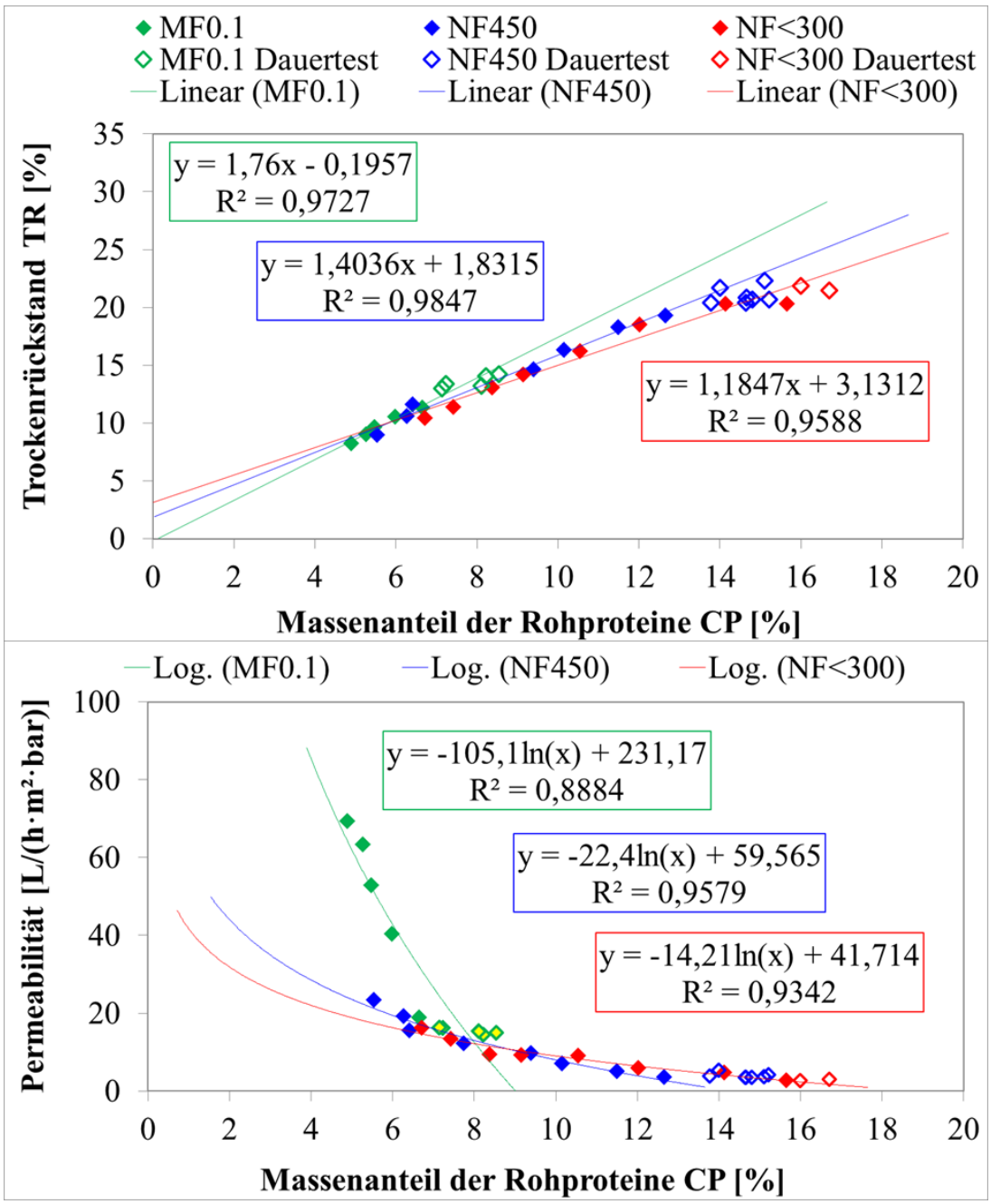


Abbildung 70: Die TR-CP-P_v-Abhängigkeit der einstufigen Filtration bei Aufkonzentrierung und im Dauerbetrieb

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse haben ebenfalls gezeigt, dass das Flussverhalten im Dauerbetrieb durch die Anreicherung von Feststoffen bestimmt wird. Die Abhängigkeit zwischen der Permeabilität, Rohproteinkonzentration und dem Trockenrückstand lässt sich im Dauerbetrieb weiterhin bestätigen. Insbesondere stellt für den alkalischen Aufschlussstrom der Trockenrückstand den einfachsten Kontrollparameter dar, der sich mit geringem Aufwand häufiger messen lässt. Die Rohproteinkonzentration

und die Permeabilität können über die TR-CP-P_v-Korrelation in Abbildung 70 abgeleitet werden.

Die Viskosität von Proteinlösungen ergibt sich aus einer Vielzahl von Wechselwirkungen zwischen Proteinmolekülen und steigt exponentiell mit zunehmender Proteinkonzentration (Hong et al., 2018). Gemäß dem Stofftransport in die Porenmembranen (s. Kapitel 2.2.2) ist die laminare Strömung in den Poren umgekehrt proportional der Viskosität des Mediums η und des Membranwiderstands R_M (vgl. Gleichung 8). Demzufolge nimmt der Permeatfluss mit steigender Porosität zu (vgl. Gleichung 10 und Gleichung 13) und sinkt mit Erhöhung der Rohproteinkonzentration bzw. des Trockenrückstandes. Abbildung 70 beschreibt die exponentielle CP-P_v-Abhängigkeit, die der Theorie des Transportmechanismus entspricht.

Eine hohe Permeabilität der MF0.1 zu Beginn der Filtration kann auf die Membranporengröße und die noch offenen Poren zurückgeführt werden. Während der Aufkonzentrierung verringert sich die Porosität aufgrund der Porenverblockung. Zusätzlich bildet sich eine Deckschicht, so dass der Membranwiderstand signifikant ansteigt. Dies entspricht einer starken Flussabnahme der MF0.1. Bei den NF-Membranen NF450 und NF<300 definiert die Trenngrenze die Permeabilität, die Flussabnahme wird überwiegend durch die Änderung der Viskosität im Medium verursacht.

Durch die Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass der Trockenrückstand im Zulauf stark variiert. Um starke Schwankungen des Permeatflusses im Dauerbetrieb zu vermeiden, wurde die Betriebsführung bezüglich der Befüllung optimiert, indem die Nachfüllung des Arbeitsbehälters in kürzerem Zeitabstand und in kleineren Mengen kontinuierlich stattfindet. Dadurch verlief der Versuch mit beiden NF-Membranen bis zum Filtrationsende stabil und störungsfrei. Zusätzlich wurden während des Langzeitbetriebes Messungen im Zulauf der Filtrationsstufe durchgeführt, um mögliche Konzentrationsschwankungen insbesondere der Feststoffkonzentration zu beobachten.

Fallstudie 2 - Dauerbetrieb mit der keramischen Membran NF<300

Mit ausgewählten Betriebsparametern wurden in der Fallstudie 2 Auswirkungen der Dauerfiltration mittels NF<300 und AFC80 jeweils mit den Spülwässern aus Produktionsanlagen von Shampoo (HC) und Weichspüler (FE) untersucht. Eine Zusammenstellung von Versuchs- und Analysendaten befindet sich in Tabelle 73, Tabelle 74 (s. Anhang 8.17). Im Folgenden werden der Prozessverlauf der NF<300 mit dem FE Prozessstrom und der AFC80 mit dem HC Prozessstrom exemplarisch dargestellt.

Analog zum Fluss-Ausbeute-Verhältnis der Fallstudie 1 wurde ebenfalls in der Fallstudie 2 die Flussabnahme mit steigender Ausbeute festgestellt, vgl. Abbildung 71, Abbildung 73 und Abbildung 74. Allerdings unterscheidet sich die Abnahme zwischen FE Prozessstrom (Abbildung 71) und HC Prozessstrom (Abbildung 73 und Abbildung 74). Ergänzend hilft der Konzentrationsverlauf von CSB und Tensiden in Abhängigkeit der

Permeatausbeute, den Effekt der Aufkonzentrierung darzustellen (vgl. Abbildung 72, Abbildung 75) und den Flussabfall näher zu erläutern. Zur Beurteilung der Trennleistung und zur Prozessüberwachung spielen die CSB-Messwerte eine wichtige Rolle. In diesem Abschnitt wird der Einfluss auf die langfristigen Flussveränderungen in Korrelation mit der CSB-Konzentration bei hoher Ausbeute dargestellt und diskutiert.

Anfangs begann der Versuch mit einer Permeabilität von P_v = 20 L/(m²·h·bar) bevor sie bei einer Ausbeute von Φ = 70 % auf P_v = 11 L/(m²·h·bar) sank und dort konstant blieb. Wurde der Prozess bis Φ = 90 % weitergeführt, nahm der Fluss mit steigender CSB-Konzentration im Konzentrat von 16 auf 240 g/L stetig ab. Bei einer Laufzeit von über 60 Stunden ging die Ausbeute von Φ = 90 auf 87 % zurück, wodurch die CSB-Konzentration von 164 auf 109 g/L fiel. Bis zum Versuchsende reduzierte sich die Permeabilität von P_v = 4 auf 3 L/(m²·h·bar) geringfügig, obwohl die CSB-Konzentration im Konzentrat weiter stieg. Dies kann auf eine elektrostatische Wechselwirkung der negativen geladenen Membranoberfläche mit kationischen Tensiden und deren Effekt auf den Rückhalt zurückgeführt werden. Während des Versuchs gab es keine Stoßbelastung durch den neuen Zulauf.

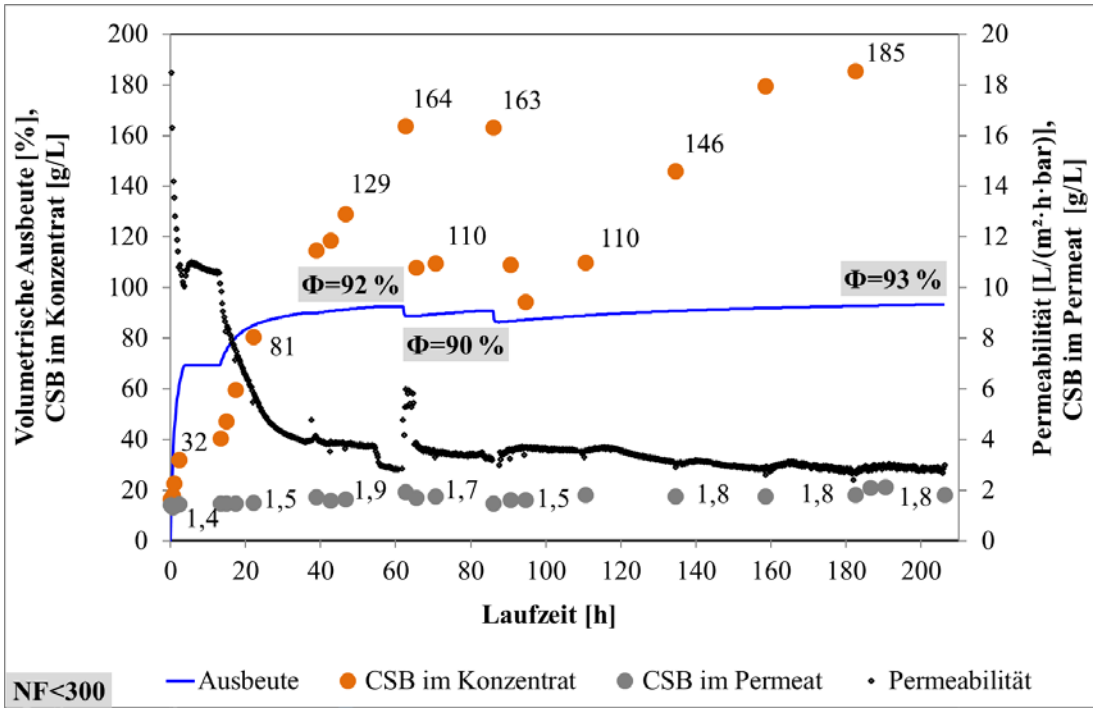


Abbildung 71: Flussverlauf der NF<300 (v=2 m/s, TMP=9 bar, 60°C) mit FE Prozessstrom

Bis zu einer Ausbeute von Φ = 90 % blieb die CSB-Konzentration im Permeat konstant um ca. 1.450 mg/L (Abbildung 72, a). Dies entsprach einem stabilen Anlagenrückhalt von R_A = 88 % (Abbildung 72, b). Bei weiterer Aufkonzentrierung von Φ = 90 auf 93 % erhöhte sich die CSB-Konzentration im Permeat durch zunehmende Konzentrationspo-

larisation. Trotz weiter zunehmendem Membranrückhalt nahm daher der Anlagenrückhalt entsprechend ab (Abbildung 72, b). CSB-Konzentrationen und Konzentration kationischer Tenside zeigten für das Konzentrat eine gute Korrelation, für das Permeat jedoch keinen signifikanten Zusammenhang (Abbildung 72, c und d). Das kann durch einen nahzu vollständigen Rückhalt erklärt werden, so dass kaum kationische Tenside im Ablauf der Filtration vorliegen. Im Permeat wird der CSB-Wert durch andere Hilfsstoffe bestimmt.

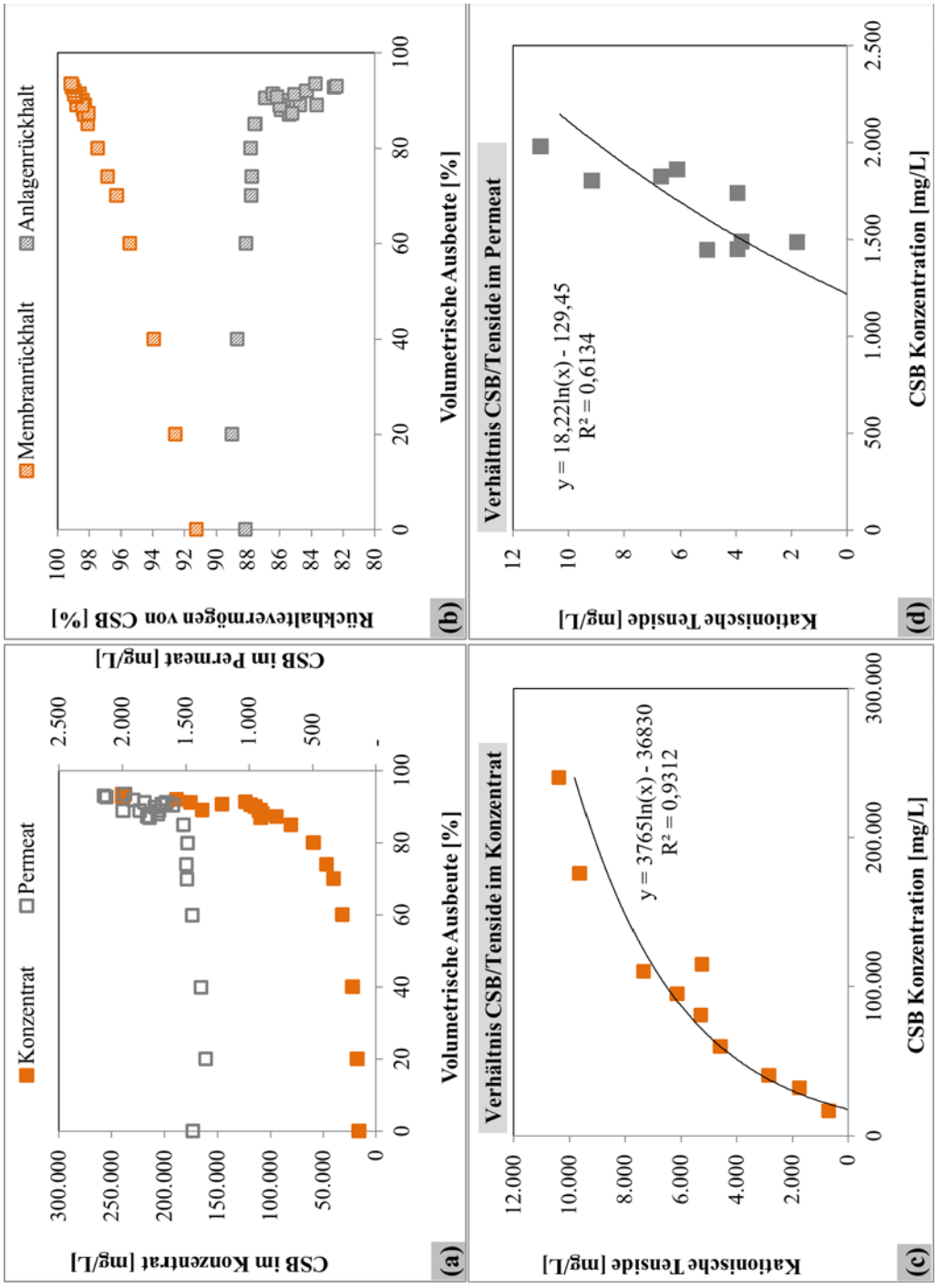


Abbildung 72: Analysendaten und deren Zusammenhang bei der NF<300

Fallstudie 2 - Dauerbetrieb mit der Polymermembran AFC80

Ähnliche Untersuchungen wie bei NF<300 wurden mit der Polymermembran AFC80 durchgeführt. Der Verlauf der Filtration wird in Abbildung 73 und Abbildung 74 schematisch dargestellt. Zur Bewertung des Trennverhaltens folgt Abbildung 75.

Die Filtration mit dem Teilstrom aus der Shampoo-Produktion startet bei einer Permeabilität von P_v = 3 L/(m²·h·bar) und ist dadurch mit dem gemessenen Wert der Parameterstudie (vgl. Abbildung 60, rechts) identisch. Hier wurde TMP = 15 bar und v = 2 m/s eingestellt. Mit steigender Ausbeute von Φ = 80 auf 90 % sinkt der Fluss schnell ab und zeigte ab Φ = 90 % einen abflachenden Rückgang. Bei Versuchsende bei Φ = 93 % liegt die Permeabilität bei P_v = 0,7 L/(m²·h·bar).

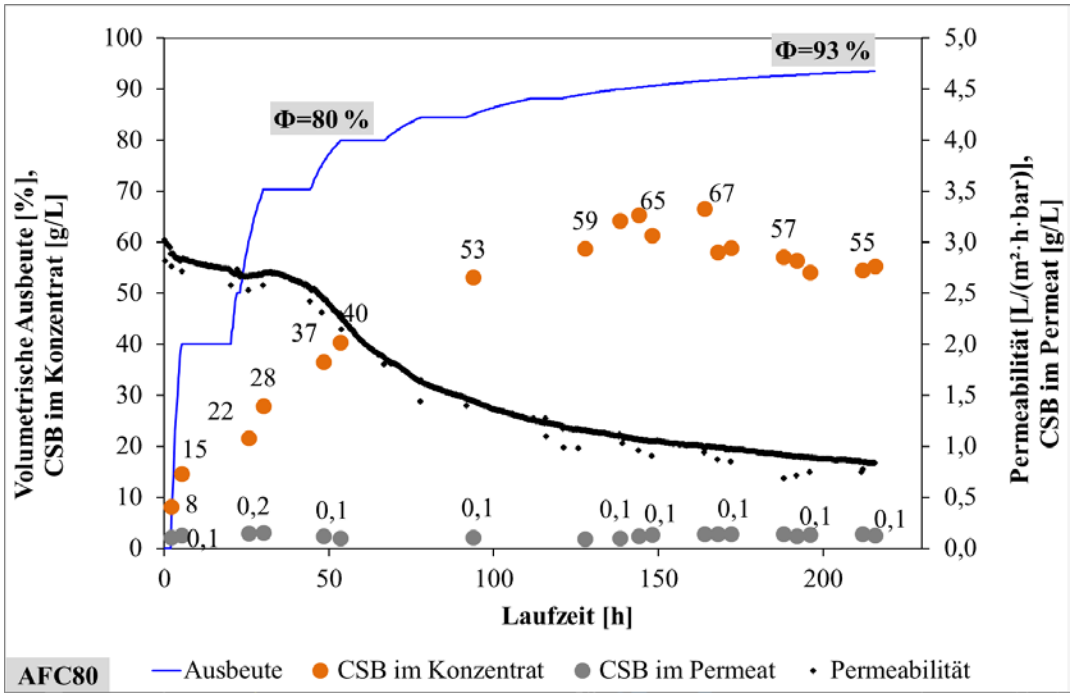


Abbildung 73: Flussverlauf der AFC80 (v=2 m/s, TMP=15 bar, 60°C) mit HC Prozessstrom

In einem weiteren Vergleichsversuch wurden der Transmembrandruck und die Überströmungsgeschwindigkeit (TMP =10 bar, v = 3 m/s) verändert (Abbildung 74). Die Filtration startet bei P_v = 2,5 L/(m²·h·bar) und ist daher vergleichbar mit der des vorherigen Versuchs (Abbildung 73). Zu Versuchsbeginn scheint der Einfluss des Transmembrandrucks auf den Permeatfluss nicht signifikant zu sein. Der Flussverlauf der AFC80 mit dem HC Prozessstrom scheint sowohl bei TMP = 10 bar als auch bei TMP = 15 bar bis einer Ausbeute von Φ = 70 % (Abbildung 73) oder Φ = 75 % (Abbildung 74) identisch. Danach sank der Fluss des zweiten Filtrationsversuchs kontinuierlich und endete bei Φ = 83 % mit P_v = 0,5 L/(m²·h·bar). Unter Einfluss der Einstellung des Transmembrandrucks lag die Permeabilität bei P_v = 1,4 L/(m²·h·bar) bei TMP = 15 bar höher obwohl die CSB-Anreicherung in den zwei Untersuchungen ähnlich lief.

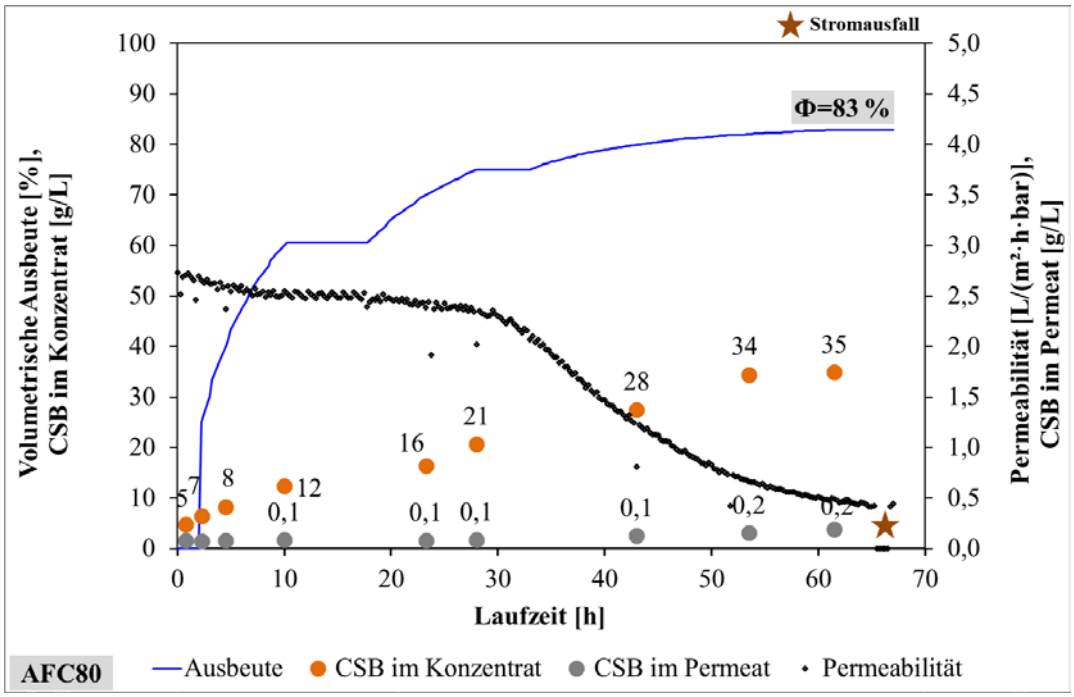


Abbildung 74: Flussverlauf der AFC80 (v=3 m/s, TMP=10 bar, 60°C) mit HC Prozessstrom

Im Vergleich zur höheren Permeabilität der NF<300 von P_v = 13 L/(m²·h·bar) zeigte die AFC80 das bessere Trennergebnis, da sie Inhaltsstoffe des Spülwassers nahezu vollständig zurückhalten konnte. Der CSB-Anlagenrückhalt blieb bei R_A = 98 % konstant (Abbildung 75, b). Somit ist das Ergebnis mit dem im Labormaßstab (Abbildung 47) vergleichbar. Im Permeat liegt die CSB Konzentration unter 200 mg/L (Abbildung 75, a) und damit unter dem geforderten Grenzwert zur Einleitung in das Kanalnetz des Industrieparks. Abbildung 75, c zeigt eine lineare Korrelation zwischen CSB und anionischen Tensiden im Konzentrat. Im Permeat ist der direkte Zusammenhang nicht zu erkennen. Daher scheinen andere Stoffe für den CSB im Permeat maßgeblich zu sein.

Als Schlussfolgerung stellte sich bei den einstufigen Filtrationsuntersuchungen heraus, dass die keramische NF<300 im Vergleich zu AFC80 unabhängig vom Zulauf einen höheren Fluss aufweist. Insbesondere für den Teilstrom der Shampoo-Produktion lag die Permeabilität von P_v=13 L/(m²·h·bar) im Vergleich zu P_v=0,7 L/(m²·h·bar) mit der AFC80 deutlich höher. Bei Versuchen mit dem Teilstrom der Weichspüler-Produktion war die Permeabilität der NF<300 mit P_v=3 L/(m²·h·bar) mehr als doppelt so hoch. Neben dem Vorteil einer besseren Flussleistung können etwa 98 % der kationischen Tenside mittels NF<300 zurückgehalten werden. Anhand der gemessenen Tensidkonzentration im Permeat von <12 mg/L kann die restliche CSB-Konzentration auf nicht Tensid-basierte organische Verbindungen wie zum Beispiel Ethanol, Farbstoff und Duftstoff zurückgeführt werden (Goers et al., 2003). Zur Rückgewinnung von anionischen Tensiden aus der Shampoo-Produktion ist hinsichtlich der Trennleistung die polymere AFC80 zu empfehlen. Das Filtrat aus der AFC80 kann ohne weitere Nachbehandlung abgeleitet werden.

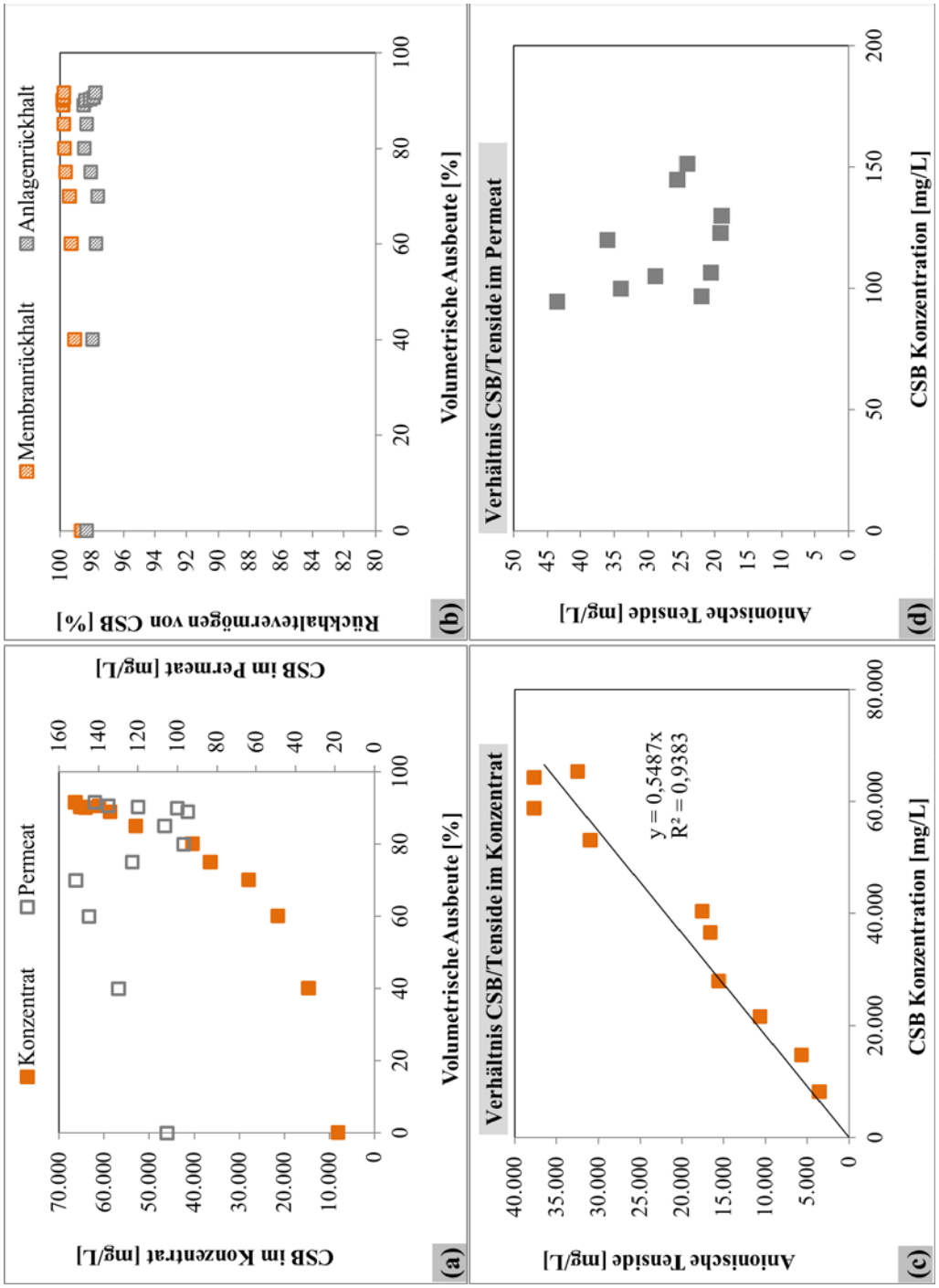


Abbildung 75: Analysendaten und deren Zusammenhang bei der AFC80

4.5 Charakterisierung von Rückgewinnungsprodukten zur Wiederverwendung

4.5.1 Trennprodukt zur Tierfutterergänzung

Ziel der Charakterisierung der im Filtrationsverfahren entstehenden Trennprodukte ist es, die Wiederverwertbarkeit sinnvoll zu prüfen und zu gewährleisten. Entsprechend des Konzepts der Rückgewinnung von Protein aus alkalischem Prozesswasser soll das Konzentrat als alternative Proteinquelle für die Tierfutterherstellung wiederverwendet werden.

Weltweit werden kontinuierlich höhere Mengen an tierischen Eiweißen produziert, um den menschlichen Bedarf zu befriedigen. Von 2010 bis 2050 wird ein jährlicher Anstieg von 1,7 % erwartet. Die FAO und andere Institutionen weisen darauf hin, dass bis 2050 die globale Produktion von Fleisch um 58 %, von Aquakulturprodukten um 90 % und von Milchprodukten um 55 % zunehmen (IFIF, 2015). Asien erlebte die weltweit höchsten Wachstumsraten bei der Produktion und dem Verbrauch von tierischen Erzeugnissen (Fleisch, Milch und Eier) (FAO, 2004, Henderson und Steinfeld, 2012). Der Bedarf an Futtermitteln für die Tierhaltung und die damit einhergehende Futtermittelherstellung nahmen in den letzten Jahren kontinuierlich zu. Über 40 % des Mischfutters werden allein durch China, die USA und Brasilien produziert (s. Abbildung 76, links) (IFIF, 2015). Der Futtermarkt (Abbildung 76, rechts) reflektiert den Futterbedarf in der Tierhaltung. Die Futterherstellung diente überwiegend für die Geflügel-, Schweine- und Wiederkäuerzucht. Für die Aufzucht von Fisch und Garnelen (Aquakultur) lag der Marktanteil bei 4 %.

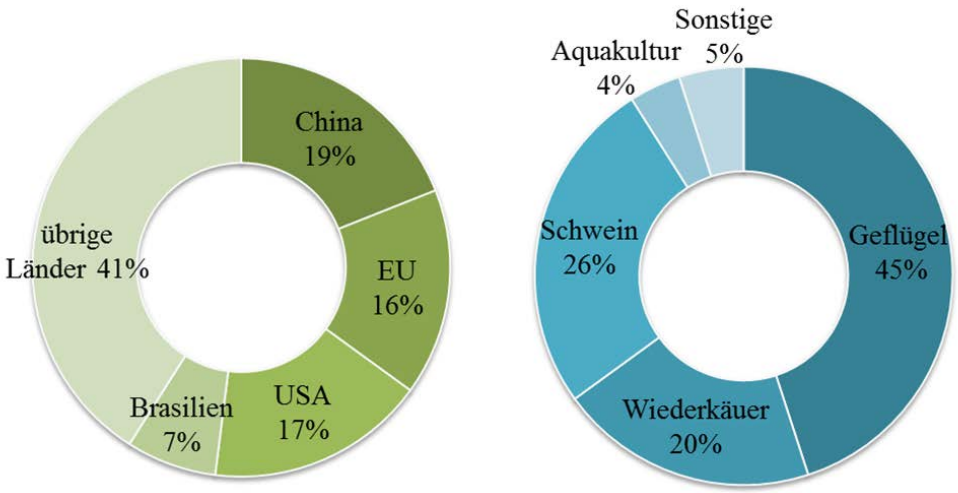


Abbildung 76: Mischfutterproduktion nach Ländern weltweit (links) und der globale Futtermittelmarkt nach Arten (rechts) nach IFIF (2015)

Als Futtermittel wird eine Vielzahl unterschiedlicher Arten von Tiernahrung bezeichnet (Kirchgeßner et al., 2008). Im Wesentlichen sind dies nach Kersten et. al (2010) Grob-,

Einzel- und Mischfuttermittel sowie Zusatzstoffe. Grundlage für die Beurteilung der Preiswürdigkeit von Futtermitteln sind Inhaltsstoffe wie Rohprotein, Aminosäuren oder Mineralstoffe, aber auch ihre Verfügbarkeit (Kersten et. al, 2010). Rohstoffe sind der Schlüssel zur globalen Futtermittelindustrie. Futtermittel sollen grundsätzlich aus Wasser, Eiweiß, Fetten, Kohlenhydraten und Vitaminen bestehen, wie sie auch im Tierkörper vorkommen (Kirchgeßner et al., 2008). Der Einsatz von Futtermitteln soll den Grundbedarf von Tieren mit notwendigen Nährstoffen sicherstellen. Die chemische Zusammensetzung der tierischen Nahrung bzw. die Mengenangaben von Protein im Futter richtet sich nach Tierart, Tieralter und spezifischen Zuständen wie beispielweise Wachstumsphasen, Milchbildung und Eibildung (Beski et al., 2015, Kirchgeßner et al., 2008).

Die Trennprodukte in flüssiger Form aus den Konzentraten der drei verwendeten Membranen MF0.1, NF450 und NF<300 wurden im Hinblick auf eine Einsatzbarkeit als alternative Proteinquelle für die Tierfutterherstellung charakterisiert (s. Tabelle 30). Die hohe Proteinkonzentration lässt sich über die Herkunft des Prozessstroms nachvollziehen. Mit abnehmenden Porengrößen der eingesetzten Membranen stiegen dementsprechend der Feststoffanteil von 12 auf 20 % sowie der Proteingehalt von 7 auf 16 %. In getrockneten Proben betrug der organische Anteil zwischen 75 und 80 %, der wiederum 59 bis 77 % Proteine beinhaltet.

Tabelle 30: Zusammensetzung der Trennprodukte aus den untersuchten Membranen MF0.1, NF450 und NF<300 nach dem Futteranalysensystem

		MF0.1	**NF450**	**NF<300**	**MF0.1**	**NF450**	**NF<300**
Parameter	**Einheit**	flüssige Probe			getrocknete Probe		
Trockenmasse	%	11,89	19,28	20,34	100	100	100
Rohasche	%	2,97	4,54	4,25	25	24	21
Rohprotein (TKN·6,25)	%	7,06	12,66	15,65	59	66	77
Rohfaser NDF	%	0,02	0,04	0,01	0,17	0,19	0,07
Rohfaser ADF	%	Spuren	0,01	0,03	Spuren	0,06	0,15
Rohfett	%	0,66	0,83	0,17	5,55	4,28	0,86
Calcium	%	0,17	0,19	0,38	1,43	0,98	1,85
Phosphate	%	0,23	0,27	0,19	1,93	1,41	0,95
Bruttoenergie (Trockenmasse)	MJ/kg				17,02	18,01	21,32

Der Energiegehalt von Futtermitteln ist ein wesentlicher Aspekt, um diese bewerten und untereinander vergleichen zu können. Jedes Futtermittel hat aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung einen bestimmten Energieinhalt. Die im Kalorimeter gemessene Verbrennungswärme liegt für Proteine im Mittel bei etwa 23,8 MJ/kg (Kersten et al.,

2010). Zum Vergleich liegen Futtercellulose bei 17,8 MJ/kg und Pflanzenöl bei 40,0 MJ/kg. Die Bruttoenergie der getrockneten Konzentrat-Proben lag zwischen 17 und 20 MJ/kg (s. Tabelle 30), die sich an den Literaturwert für Protein annähern.

Proteinquellen für die Tierfutterherstellung

Protein ist einer der wichtigsten und teuersten Bestandteile im Tierfutter, der besondere Aufmerksamkeit erfordert. Es kann Abweichungen bei der Verwendung von Getreide geben, während qualitative Proteine im Futter unverzichtbar und notwendig sind. Für die Tierfutterherstellung werden Eiweiße pflanzlicher und tierischer Herkunft verwendet.

Aus Sicht der Futterbranche sind Ölsamenmehle, tierische Nebenprodukte und Fischmehl die wichtigsten Eiweißquellen (Gilbert, 2004). Innerhalb von Ölsamenmehlen dominieren Sojabohnen. Sojamehl, ein Abfallprodukt aus der Ölextraktion, stellt eine hochwertige pflanzliche Eiweißquelle für die Futterindustrie dar. Sojamehl hat eine Massenanteil von Rohproteinen von ca. 44 bis 50 % und verfügt unter den pflanzlichen Eiweißquellen über ein gut ausgewogenes Profil von Aminosäuren (FAO, 2004, Ravindran, 2013). Der Einsatz von Sojamehl dominierte im Jahr 2000 in der EU, mit ca. 46 % der gesamten verwendeten Proteinquellen in Futtermitteln (Brookes, 2001), wovon 97 % importiert wurden. Weitere Ölsamenmehle kommen aus Rapssaaten, Sonnenblumensaaten oder anderen Saaten nach deren Verarbeitung zur Ölgewinnung. Fischmehl ist eine qualitativ hochwertige Proteinquelle. Neben dem höheren Proteingehalt ist es eine ausgezeichnete Quelle für Calcium und Phosphor (FAO, 2004).

Tabelle 31: Makronährstoffe nach Weender-Analyse in Eiweißfuttermittel (FAO, 1997)

Parameter	Einheit	Reiskleie, entfettet	Sojamehl (*)	Sojamehl (**)	Garnelenmehl (Acetes sp.)	Fischmehl (Weißfische)
Trocken-masse	%	89,9	89,0	89,6	93,1	96,6
Rohasche	%	12,1	6,0	6,0	8,5	20,2
Rohprotein	%	21,7	42,0	44,0	67,2	68,7
Rohfaser NDF	%	8,4	6,5	7,0	4,0	1,5
Rohfett	%	1,8	3,5	0,5	3,7	6,8
Calcium	%	0,0	0,3	0,3	3,2	4,4
Phosphate	%	3,1	0,7	0,6	1,4	3,4
(*) entfettet, ungeschält, mechanischer Extraktionsprozess (**) entfettet, ungeschält, chemischer Extraktionsprozess Acetes sp.: kleine Garnelenspezies in Südostasien						

Tabelle 31 stellt die chemische Zusammensetzung von verschiedenen Eiweißquellen für die Futterherstellung zusammen. Tabelle 30 und Tabelle 31 bestätigen, dass die vorliegenden Trennprodukte aufgrund der Herkunft den tierischen Eiweißgruppen zugeordnet werden können und vergleichbare Zusammensetzungen aufweisen. Im Vergleich zu den Eiweißen pflanzlicher Herkunft, z.B. Reiskleie und Sojamehl, weisen Garnelen und Fischmehl höhere Proteinkonzentration, gut verfügbare Mengen an Calcium und Phosphat sowie einen geringeren Faserbestandteil auf, vgl. Tabelle 30.

Der Einsatz von Proteinquellen für die Futterherstellung unterscheidet sich nach Ländern und hängt von ortsbedingter Verfügbarkeit von Rohrstoffen ab (vgl. Abbildung 77). Beispielsweise kommt das Eiweiß für Hühnerfutter hauptsächlich aus Sojamehl mit einem prozentualen Massenanteil im Futter von 15 bis 30 %. Dies entspricht laut Kirchgeßner et al. (2008) dem Grundbedarf von Tieren an Rohprotein im Futter von 12 bis 20 %. In weniger als 5 % wurden Fischmehle als ergänzende Eiweißquelle lediglich in wenigen Ländern wie Thailand, Mexico, Deutschland, England und Japan eingesetzt. Die üblichen Futtergetreide wie Mais, Hirse und Weizen tragen zusätzlich mit einem geringen Anteil zum Proteingehalt bei. Allerdings ist ein vollständiges Profil von Aminosäuren in pflanzlichen Eiweißen nicht zu erwarten. So fehlen, beispielweise Lysin in Mais oder Methionin und Cystein in Sojabohnen.

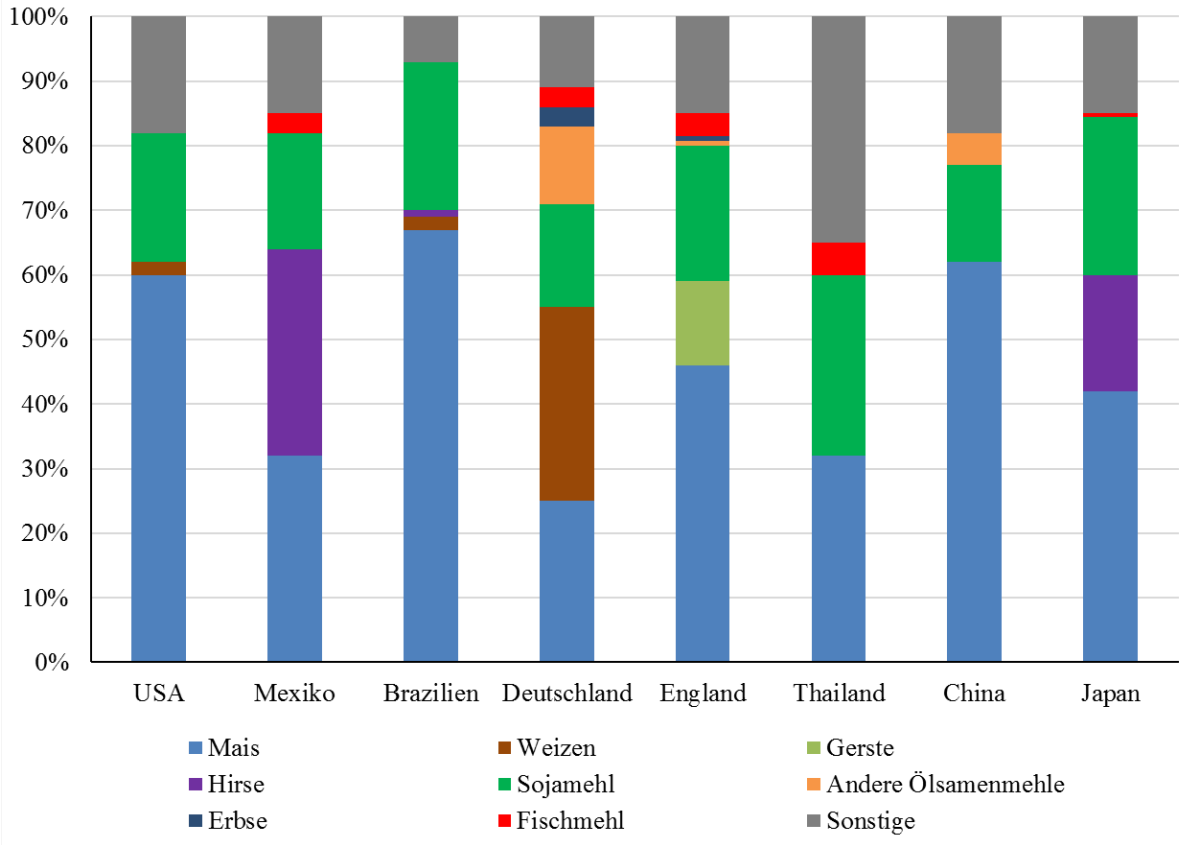


Abbildung 77: Relative Zusammensetzung des Futters für Hühner in Gewichtprozent (nach Steinfeld et al., in FAO 2006)

Die Qualität verwendeter Proteinquellen im Tierfutter hängt von der Zusammensetzung der Aminosäuren, vor allem der essentiellen Aminosäuren (EAS), und deren prozentualen Anteilen ab. Jede Tierart hat unterschiedliche Ansprüche an Aminosäuren. Insbesondere sind monogastrische Tiere, wie Geflügel und Schweine, auf Futterzufuhr durch EAS angewiesen. Für Geflügel ist z.B. Arginin eine essentielle Aminosäure, die über die gesamte Lebensspanne hindurch benötigt wird. Prolin hingegen wird nur von heranwachsenden Kühen und Schweinen benötigt. (Kirchgeßner et al., 2008)

Der Einsatz von Proteinquellen im Futtermittel hängt also von deren verfügbaren Mengen an EAS ab. Das Fehlen einer Aminosäure im Futtermittel kann die biologischen Aktivitäten eines Organismus stark beeinträchtigen. Die Aminosäuren müssen in ausreichender Menge und in einem bestimmten Verhältnis zueinander bereitgestellt werden. Der Begriff „ideales Protein“ beschreibt für den Bedarf einer Tierart oder einen bestimmten Leistungszweck das optimale Verhältnis aller EAS im Futter (Kirchgeßner et al., 2008 und Boisen et al., 2000). Die Proteine im Futter stellen die Aminosäuren bereit, die beispielweise für das Wachstum, den Muskelaufbau und die Eibildung benötigt werden. Je nach Herkunft von Futtereiweißen variiert die Zusammensetzung von Aminosäuren, die einen ganz anderen Ernährungswert abbildet (Kirchgeßner et al., 2008). Von 20 bekannten Aminosäuren sind 9 essentiell (s. Tabelle 32).

Tabelle 32: Essentielle Aminosäuren nach Kirchgeßner et al. (2008)

Valin, Leucin, Isoleucin	Aliphatische, verzweigtkettige Aminosäuren
Phenylalanin, Threonin, Trytophan	Aromatische Aminosäuren
Methionin	Schwefelhaltige Aminosäure
Lysin, Histidin	Basische Aminosäuren

Die essentiellen Aminosäuren (EAS) können vom Organismus nicht selbst synthetisiert werden, sondern müssen dem Tier durch die Nahrungszufuhr bereitgestellt werden. Wiederkäuer können einige EAS durch mikrobiologische Aktivitäten in ihrem Pansen produzieren und sind dadurch weniger stark von der Futterzufuhr abhängig (Boisen et al., 2000) (Kirchgeßner et al., 2008).

Aus diesem Grund ist es wichtig, das Verhältnis aller einzelnen essentiellen Aminosäuren im Futtereiweiß festzustellen. Die Zusammensetzung von essentiellen Aminosäuren in den analysierten Trennprodukten und ihre Darstellung in Bezug auf Lysin sind Tabelle 33 zu entnehmen. In der Forschung wird Lysin als Bezugsbasis genutzt, da es häufig die erstlimitierende Aminosäure in der Ernährung bildet und nicht für die Synthese von anderen N-Verbindungen verwendet wird (Boisen et al., 2000). Diesbezüglich hat es sich gezeigt, dass die Futterqualität mit sinkender Trenngrenze der keramischen Membranen tendentiell zunimmt.

Tabelle 33: Zusammensetzung von essentiellen Aminosäuren in % (g/100g)

Membranen	**MF0.1**	**NF450**	**NF<300**	**MF0.1**	**NF450**	**NF<300**
essentielle Aminosäure	in den Proben			in Bezug auf Lysin		
Valin	2,37	3,09	3,66	45	78	109
Threonin	0,45	0,33	0,87	9	7	25
Leucin-Isoleucin	8,66	8,93	8,99	166	243	269
Methionin	1,26	1,43	1,51	24	37	45
Phenylalanin	3,07	3,36	3,47	59	87	104
Arginine	5,83	6,46	7,29	112	200	214
Trytophan	0,07	0,21	0,41	1	1	12
Lysin	5,21	3,65	3,35	100	100	100
Histidin	1,20	1,14	1,48	23	30	44
Methionin + Cystin	1,26	1,44	1,53	24	36	43
Phenylalanin + Tyrosin	5,57	6,12	6,32	107	153	178
Lysin/Methionin Verhältnis	***4,1***	***2,6***	***2,2***	***4,1***	***2,7***	***2,2***

Im Hinblick auf die Verwertbarkeit als Eiweißzusatz für die Futterherstellung lässt sich anhand der vorliegenden Analysenergebnisse ein Vergleich der Konzentrat-Proben mit den konventionellen Proteinquellen wie Sojamehle und Fischmehle sowie Abfallprodukten aus der Garnelenverarbeitungsindustrie durchführen (Tabelle 34).

Bei den Abfallprodukten der Garnelenverarbeitungsindustrie liegen die Literaturwerte in der gleichen Größenordnung bis zum Verhältnis von Lysin zu Methionin. Die Zusammensetzung der Aminosäuren variiert nach Gattung der Garnelen, insbesondere stark nach Körperteilen (Kopf bzw. Schalen). Eine Verfügbarkeit von Aminosäuren in Garnelenschalen und, insbesondere in Köpfen lässt sich hierdurch nachweisen. (Ngoan et al., 2000, Heu et al., 2003, Ibrahim et al., 1999)

In den Trennprodukten nahm generell bei den einzelnen EAS die Konzentration mit engerer Porengrößen der Membranen zu. Die Messwerte lagen höher als in den Köpfen und Schalen (vgl. Tabelle 34, Spalte 4 und 5). Threonin und Tryptophan befinden sich in den Proben in deutlich geringerem Umfang als in Sojamehl und Fischmehl (vgl. Tabelle 34, Spalte 9 und 10). Des Weiteren verfügen die Trennprodukte über hohe Massenanteile an Methionin, Phenylalanin, Arginin und Valin. Diesbezüglich ergänzen die Trennprodukte mit den genannten Aminosäuren die anderen in Futtermitteln verwendeten Proteinquellen gut. Die restlichen essentiellen Aminosäuren sind mit den traditionellen Eiweißressourcen vergleichbar. Bezüglich des Verhältnisses von Lysin zu Methionin nähern sich die Trennprodukte der NF-Membranen Fischmehl an, während das Konzentrat der MF0.1 eher der Zusammensetzung von Sojamehl ähnlich ist.

Tabelle 34: Zusammensetzung von essentiellen Aminosäuren in verschiedenen Proteinquellen

	Abfallnebenprodukte aus der Garnelenverarbeitungsindustrie				**Trennprodukte**			Konventionelle Proteinquelle	
	Penaeus monodon	Pandalus borealis	Paneaus spp. (Kopf)	Paneaus spp. (Schale)	**MF0.1**	**NF450**	**NF<300**	Sojamehl	Fischmehl (Weißfische)
Rohprotein (%)	*50*	*45*	*48*	*47*	59	66	77	*44*	*69*
Aminosäure in Bezug auf Lysin									
Valin	*84*	*79*	*146*	*84*	45	78	109	*79*	*62*
Threonin	*77*	*55*	*100*	*58*	9	7	25	*67*	*50*
Leucin-Isoleucin	*161*	*128*	*168*	*95*	166	243	269	*203*	*137*
Methionin	*23*	*29*	*88*	*45*	24	37	45	*20*	*38*
Phenylalanin	*84*	*274*	*76*	*54*	59	87	104	*80*	*46*
Arginin	*158*	*98*	*113*	*58*	112	200	214	*111*	*89*
Trytophan	-	-	-	-	1	1	12	*20*	*12*
Lysin	*100*	*100*	*100*	*100*	100	100	100	*100*	*100*
Histidin	*39*	*31*	*112*	*96*	23	30	44	*41*	*26*
Methionin+Cystin	*23*	*29*	*159*	*79*	24	36	43	*38*	*47*
Phenylalanin+Tyrosin	*145*	*310*	*188*	*120*	107	153	178	*142*	*86*
Lysin/Methionin Verhältnis	*4,4*	*3,4*	*1,1*	*2,2*	4,1	2,7	2,2	*5,1*	*2,6*
Quelle	Ngoan et al. (2000)	Heu et al. (2003)	Ibrahim et al. (1999)		Eigene Messung			Vriens et al. (1989)	

Pandalus borealis: einige Arten der Tiefseegarnelen, die auf der Nordsee verbreitet sind.
Penaeus spp. beschreibt eine Gattung der Garnelen, davon penaeus vannamei (white leg shrimp) und *penaeus monodon* (black tiger shirmp) als die wichtigsten Zuchtgarnelen.

Tabelle 35: Profil von Aminosäuren in den Trennprodukten und das ideale Profil von Aminosäuren in Protein nach Tierarten und Wachstumsstadien

essenzielle Aminosäure in Bezug auf Lysin	**Trennprodukte**			**Konventionelle Eiweißquelle**		**Anforderung für**		**"Ideales Protein" für**		
	MF0.1	NF450	NF<300	Sojamehl	Fischmehl (Weißfische)	Hühner	Schweine (Wachstum)	Hühner	Schweine (Grundbedarf)	Schweine (Wachstum)
Valin	45	78	109	*79*	*62*	115	64	115	53	64
Threonin	9	7	25	*67*	*50*	82	74	82	139	74
Leucin-Isoleucin	166	243	269	*203*	*137*	215	170	215	116	170
Methionin	**24**	**37**	**45**	***20***	***38***	**40**	**44**	**40**	**32**	**44**
Phenylalanin	59	87	104	*80*	*46*	69	58	69	63	58
Arginine	112	200	214	*111*	*89*	121	82	121	42	82
Trytophan	1	1	12	*20*	*12*	17	16	17	29	16
Lysin	**100**	**100**	**100**	***100***	***100***	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**
Histidin	23	30	44	*41*	*26*	34	37	34	32	37
Methionin + Cystin	24	36	43	*38*	*47*	94	75	94	147	75
Phenylalanin + Tyrosin	107	153	178	*142*	*86*	150	107	150	124	107
Lysin/Methionin Verhältnis	**4,1**	**2,7**	**2,2**	***5,1***	***2,6***	**2,5**	**2,3**	**2,5**	**3,1**	**2,3**
Referenz				*Vriens et al. (1989)*		*Kirchgeßner et al. (2008)*				

Nach dem Konzept des Idealproteins ist die Zusammensetzung von essentiellen Aminosäuren im Futter am Beispiel für Hühner und Schweine je nach Wachstumsstadium angegeben (Tabelle 35). Die meisten EAS bis zu Threonin und Trytophan können durch das Trennprodukt gut abgedeckt werden. Insbesondere sind in den Proben Arginin und Leucin-Isoleucin in hohem Maß verfügbar. Ebenfalls kann Methionin die Anforderung vollständig erfüllen.

Zur Sicherstellung des Verbraucher- und Gesundheitsschutzes erfolgen die Herstellung und das Inverkehrbringen von Mischfutter auf Basis verschiedener gesetzlicher Regelungen. Wie die meisten gesetzlichen Regelungen basiert das Futtermittelrecht in Deutschland auf europäischen Richtlinien und Verordnungen. Hierzu gehören die Richtlinie Einzelfuttermittel RL 96/25/EG, die Richtlinie Mischfutter RL79/373/EG und die Lebensmittelbasisverordnung Nr. 178/2002, die Verordnung über amtliche Kontrollen zur Überprüfung der Einhaltung des Lebensmittel- und Futtermittelrechts Nr. 882/2004, die Futtermittelhygieneverordnung Nr. 183/2005 und die Zusatzstoffverordnung Nr. 1831/2003. Auf nationaler Ebene wird das Futtermittelrecht durch das Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB), die Futtermittelverordnung (FuttMV), die Futtermittelprobenahme und Analyseverordnung geregelt (Kersten et al., 2010).

Neben den Bestandteilen an verwertbaren Stoffen ist wichtig zu prüfen, ob die proteinreichen Trennprodukte als Futtermittel eingesetzt werden können, ob und welche unerwünschten Stoffe in den Produkten enthalten sind. Dies kann dazu führen, dass eine Verwendung als Futtermittel ausgeschlossen wird.

Stoffe, die als Futtermittel eingesetzt werden sollen, unterliegen in Deutschland der Futtermittelverordnung. Anhang 5 dieser Verordnung enthält eine Liste mit unerwünschten Stoffen, für die Grenzwerte festgelegt sind. Hierzu gehören Arsen, Fluor, Quecksilber, Nitrit, Blausäure, Aflatoxin B1, Dioxin, und andere gesundheitsgefährdende Stoffe, aber auch verschiedene Samen (vgl. Anhang 5 der FuttMV 2011). Kommt es hier zu Überschreitungen, so ist nach §23 FuttMV (2011), durch Mischung mit dem gleichen oder einem anderen Futtermittel die Konzentration an unerwünschten Stoffen unter den erlaubten Höchstwert zu reduzieren.

Unerwünschte Stoffe im Tierfutter, insbesondere Antibiotika, Mikroorganismen und Schwermetalle, sind nach der vietnamesischen Gesetzgebung besonders geregelt. Entsprechend den jeweiligen Tierarten wie Hühner, Enten, Schweine und Rinder gelten beispielweise in Vietnam die nationalen technischen Regelwerke QCVN 01-10:2009/BNNPTNT, QCVN 01-11:2009/BNNPTNT, QCVN 01-12:2009/BNNPTNT und QCVN 01-13:2009/BNNPTNT. Die Grenzwerte einiger Parameter sind für alle Tierarten identisch.

Tabelle 36 vergleicht die ausgewählten Grenzwerte der deutschen Futtermittelverordnung mit jenen der vietnamesischen Regelwerke. Während in der FuttMV (2011) die Grenzwerte einzelner Parameter davon abhängen, aus welchen Quellen das Futter stammt, beziehungsweise ob es sich um Einzelfutter oder um Zusatzstoffe handelt, wird in der vietnamesischen Richtlinie nach den Tierarten unterschieden.

Tabelle 36: Grenzwerte ausgewählter Parameter gemäß FuttMV (2011) und QCVN (2009)

Parameter	**FuttMV 2011 [mg/kg]**	**QCVN 2009 [mg/kg]**
Aflatoxin B1	0,02 (in Einzelfuttermitteln)	0,03 (Hühner), 0,01 (Enten), 0,05 (Schweine), 0,1 (Rinder)
As	25 (aus der Verarbeitung von Fisch/Meerestieren)	2 (für alle Tierarten)
Cd	2 (in Einzelfuttermitteln)	1 (für alle Tierarten)
Hg	0,5 (aus der Verarbeitung von Fisch/Meerestieren)	0,05 (für alle Tierarten)
Pb	10 (in Ergänzungsfuttermitteln)	5 (für alle Tierarten)

Aflatoxin konnte in den Abfallnebenprodukten der Garnelenverarbeitung durch die Untersuchung von Ibrahim et al. (1999) nicht festgestellt werden. Aufgrund des thermischen Aufschlussverfahrens in der Chitin-Produktion ist eine Verseuchung des alkalischen Prozessstroms durch Aflatoxin auszuschließen.

Im Rahmen der mikrobiologischen Untersuchungen, exemplarisch bei der Probe MF0.1, konnte E. Coli, Coliforme, Salmonella spp, Staphylococcus aureus und Streptococcus spp nicht nachgewiesen werden (s. Tabelle 37 und Abbildung 96 im Anhang). Diese Ergebnisse sind aufgrund des chemischen Aufschlussprozesses nachvollziehbar.

Tabelle 37: Anzahl der Bakterienkolonien von verschiedenen Stämmen sowie Verfahren zur Bestimmung

Parameter	Messmethode	Ergebnis [CFU/g]
Gesamtbakterien (Klebsiella, Shigella, Proteus, Enterobacter)	TCVN 5165-90	0
Coliforme	ISO 4882:2007	0
E.Coli	ISO 07251: 2005	0
Salmonellen	ISO 6579	0
Stapylococus aureus	ISO 06888:1983	0

4.5.2 Trennprodukt als organischen Dünger

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit der Trennprodukte als Düngemittel wurde für Blattgemüse untersucht. Als Versuchslösungen dienten Konzentrate aus der ersten Filtrationsstufe mit MF0.1 und der zweiten mit NF450 (erste Versuchsreihe) sowie Konzentrate und Permeate aus der einstufigen Filtration mit NF450 (zweite und dritte Versuchsreihe), die in verschiedenen Verhältnissen verdünnt wurden.

Als Referenzlösungen diente Leitungswasser und eine Düngerlösung mit 1 g/L aus einem handelsüblichen NPK-Düngemittel, die entsprechend keine bzw. eine definierte Nährstoffkonzentration aufwiesen und pH neutral waren. Die Zusammensetzung der verwendeten Lösungen ist in Tabelle 38 und Tabelle 39 dargestellt.

Tabelle 38: Zusammensetzung von Versuchs- und Referenzlösungen

Lösungen	**Verdünnungs-faktor**	**LF**	**pH**	**T**	**CSB**	**TN_b**	**NH_4-N**	**TP**
		mS/cm	-	°C	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Versuchsreihe 1								
MF0.1-K	10	3,0	9,7	22	15.587	1.204	77	104
	50	0,7	9,4	22	3.147	172	36	25
	100	0,7	9,0	24	1.577	108	34	13
	200	0,3	8,8	22	804	58	31	6
NF450-K	10	3,8	9,7	23	13.858	1.057	43	102
	50	0,9	9,2	25	2.854	176	15	22
	200	0,3	8,8	25	722	65	22	6
Wasser		*0,1*	*7,2*	*30*	*<100*	*2*	*0,1*	*2,0*
NPK Dünger 1g/L		*1,0*	*7,1*	*26*	*431*	*24*	*5,8*	*4,6*
Versuchsreihe 2								
NF450-P	10	3,2	9,5	26	10.448	856	71	53
	50	0,7	9,0	27	2.076	165	30	23
	100	0,2	8,7	27	1.065	88	13	19
NF450-K	10	2,5	9,7	26	28.452	2.231	64	653
	50	0,5	9,2	27	5.495	451	16	91
	100	0,1	8,8	27	2.820	224	9	81
Wasser		*0,2*	*7,1*	*30*	*<100*	*2*	*0,1*	*2,1*
NPK Dünger 1g/L		*1,0*	*7,1*	*27*	*318*	*26*	*7,5*	*11,0*
Versuchsreihe 3								
NF450-P	10	4,4	10,4	28	8.410	714	2	28
NF450-K	10	4,5	10,6	28	24.743	2.141	52	73
Wasser		*0,1*	*6,8*	*29*	*<100*	*3,1*	*0,1*	*1,4*
NPK Dünger 1g/L		*1,0*	*7,1*	*29*	*215*	*17*	*1,3*	*2,7*

Tabelle 39: Metallgehalt in Versuchs- und Referenzlösungen

Lösungen	**Faktor**	**As**	**K**	**Ca**	**Cd**	**Cu**	**Hg**	**Pb**
		mg/kg	mg/kg	mg/g	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Versuchsreihe 1								
MF0.1-K	10	0,0	61,5	82,5	0,0	0,9	0,0	0,0
	50	0,0	10,5	18,7	0,0	0,3	0,0	0,0
	100	0,0	6,6	8,33	0,0	0,1	0,0	0,0
	200	0,0	2,9	5,9	0,0	0,1	0,0	0,0
NF450-K	10	0,0	107,4	5,4	0,0	0,8	0,0	0,0
	50	0,0	16,4	5,2	0,0	0,2	0,0	0,0
	200	0,0	4,0	3,6	0,0	0,1	0,0	0,0
Wasser		*0,0*	*1,1*	*13,6*	*0,0*	*0,0*	*0,0*	*0,0*
NPK Dünger 1g/L		*0,0*	*87,5*	*4,8*	*0,0*	*0,2*	*0,0*	*0,0*
Versuchsreihe 2								
NF450-P	10	0,0	86,6	8,9	0,0	0,1	0,0	0,0
	50	0,0	15,2	7,5	0,0	0,0	0,0	0,0
	100	0,0	7,6	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0
NF450-K	10	0,0	108,7	226,3	0,0	1,1	0,0	0,0
	50	0,0	16,3	41,5	0,0	0,5	0,0	0,0
	100	0,0	8,4	25,0	0,0	0,3	0,0	0,0
Wasser		*0,0*	0,0	*13,2*	*0,0*	0,0	*0,0*	*0,0*
NPK Dünger 1g/L		*0,0*	*0,0*	*6,5*	*0,0*	*0,0*	*0,0*	*0,0*
Versuchsreihe 3								
NF450-P	10	0,0	25,0	5,24	0,0	0,0	0,0	0,0
NF450-K	10	0,0	26,9	168,3	0,0	0,8	0,0	0,0
Wasser		*0,0*	*0,7*	*12,5*	*0,0*	*0,0*	*0,0*	*0,0*
NPK Dünger 1g/L		*0,0*	*55,3*	*13,7*	*0,0*	*0,0*	*0,0*	*0,0*

Die Versuchslösungen, die ursprünglich aus den Trennprodukten des alkalischen Aufschlussstroms stammen, zeichnen sich durch einen höheren pH-Wert und eine höhere Konzentration von CSB, Stickstoff- und Phosphorverbindungen aus. Hinsichtlich des Schwermetallgehalts waren die Versuchslösungen frei von As, Cd, Hg und Pb. Die höchste Cu-Konzentration wurde mit 1 mg/kg gemessen.

Das Leitungswasser wies K-Konzentration zwischen 0,7 und 1,17 mg/kg, Ca-Konzentration zwischen 12,5 und 13,6 mg/kg auf. Lediglich in Versuchsreihe 3 konnte 0,08 mg/kg Cu im Leitungswasser nachgewiesen werden. Die Düngelösungen variierten hinsichtlich der Konzentrationen an Gesamtphosphat, Kalium und Calcium. Dies kann auf die Inhomogenität des verwendeten NPK Düngers zurückgeführt werden. Die organische Belastung mit den Kohlenstoffverbindungen in den verdünnten Trennprodukten wurde im Rahmen dieser Untersuchung nicht berücksichtigt.

Die Düngewirksamkeit kann über die Wachstumsrate der untersuchten Gemüsepflanzen beobachtet werden. Zu den am meisten verbreiteten Blattgemüsen im feuchtwarmen Tropenklima, insbesondere in Südostasien zählen Indischer Spinat, Wasserspinat, Senfgemüse und Blätterkohl. Sie gehören zur Pflanzengruppe, deren Wachstum auf stickstoffhaltigen Nährstoffverbindungen basiert. Im Rahmen der Untersuchung erwies sich eine Erntezeit von 30 bis 45 Tage als gut geeignet.

In der ersten und zweiten Versuchsreihe wurde die Düngewirksamkeit des Rückgewinnungsproduktes in verschiedenen Verdünnungsfaktoren unter Beobachtung der Wachstumsrate von Indischem Spinat untersucht. Der Einfluss der Versuchslösungen auf weitere Gemüsepflanzen wie Wasserspinat, Senfgemüse und Blätterkohl wurde in der dritten Versuchsreihe untersucht.

Tabelle 40: Düngewirksamkeit unter Beobachtung des Wachstums von Indischen Spinat

Straße	**Lösungen**	**Faktor**	**Größe [cm/VE]**					**Gewicht [g/VE]**				
			N1	N2	N3	N4	**MW**	N1	N2	N3	N4	**MW**
Versuchsreihe 1												
E1	MF0.1-K	10	33	34	31	34	**33**	30	31	41	45	**37**
E2		50	25	28	27	29	**27**	30	32	35	35	**33**
E3		100	30	45	47	53	**44**	37	52	45	76	**52**
E4		200	29	28	27	28	**28**	36	38	31	29	**33**
E5	NF450-K	10	60	64	58	63	**61**	84	75	75	81	**79**
E6		50	46	40	30	50	**42**	66	61	37	91	**64**
E7		200	46	36	30	32	**36**	76	63	47	51	**59**
R8	*Wasser*		*30*	*28*	*22*	*22*	***26***	*42*	*38*	*23*	*22*	***31***
R9	*NPK Dünger 1g/L*		*39*	*39*	*51*	*41*	***43***	*53*	*52*	*70*	*46*	***55***
Versuchsreihe 2												
E1	NF450-P	10	54	49	62	51	**54**	62	53	55	58	**57**
E2		50	58	48	61	46	**53**	38	40	57	50	**46**
E3		100	32	38	32	33	**34**	41	36	30	40	**37**
E4	NF450-K	10	91	53	54	74	**68**	67	53	44	60	**56**
E5		50	35	33	52	34	**39**	45	39	43	35	**41**
E6		100	29	36	33	34	**33**	27	36	35	32	**32**
R7	*Wasser*		*21*	*31*	*28*	*26*	***27***	*20*	*6*	*29*	*25*	***20***
R8	*NPK Dünger 1g/L*		*41*	*42*	*55*	*43*	***45***	*48*	*54*	*36*	*44*	***46***

VE: Versuchseinheit

Die Wachstumsrate des Indischen Spinats ist hinsichtlich der Größe und des Gewichtes pro Versuchseinheit (N_i) nach Versuchs- (E_i) und Referenzstraßen (R_i) in Tabelle 40 zusammengestellt. Jede Straße besteht aus vier Versuchseinheiten (vgl. Abbildung 31). Der Messwert pro Versuchseinheit errechnet sich aus den Messwerten der zwei größten

Pflanzen im Anzuchtstopf. Aus den vier Versuchseinheiten lässt sich der Mittelwert einer Straße berechnen. Die Düngewirksamkeit der untersuchten Lösungen gegenüber den Referenzlösungen kann dadurch vergleichend bewertet werden.

In der Referenzstraße R8 der VR1 und R7 der VR2, die ohne Zugabe von Nährstoffen lediglich mit Wasser bewässert wurden, zeigte der Indische Spinat die niedrigste Wachstumsrate. Die Größe lag durchschnittlich bei 26 – 27 cm/VE und das Gewicht bei 20 – 31 g/VE. Die höheren Messwerte in den anderen Versuchsstraßen lassen auf ein verbessertes Pflanzenwachstum durch Nährstoffe schließen. Je nach Verdünnungsfaktoren unterschieden sich die Düngeauswirkungen auf die Größe und das Gewicht des Spinats. In der ersten Versuchsreihe schien die Verdünnung des Konzentrats der ersten Filtrationsstufe MF0.1 in einem Verhältnis von 1:100 am besten geeignet zu sein. Nach den Messergebnissen zeigte die Versuchslösung eine vergleichbare Düngewirksamkeit wie die NPK Düngerlösung. Die beste Wachstumsrate lag jedoch in dieser Versuchsreihe bei einem zehnfach verdünnten Konzentrat aus der zweiten Filtrationsstufe mit der Membran NF450 (s. Tabelle 40, Versuchsstraße E5 der VR 1), in dem die höchste Konzentration von Stickstoff, Phosphat und Kalium in der Lösung gemessen wurde (vgl. Tabelle 38 und Tabelle 39). Der erntereife Spinat war durchschnittlich 61 cm/VE lang und 79 g/VE schwer.

Mit dem gleichen Konzept lassen sich in der zweiten Versuchsreihe die Auswirkungen der Trennprodukte einstufiger Filtration mit NF450 untereinander bzw. gegenüber Wasser und praxisüblicher NPK Düngelösung beobachten und vergleichen. Mit dem niedrigen Verdünnungsfaktor von 1:10 hatten die Versuchslösungen eine bessere Düngeeigenschaft als die kommerzielle NPK Düngelösung von 1 g/L. Die beste Wachstumsrate wurde mit dem Konzentrat erzielt. Der erntereife Spinat war durchschnittlich 61 cm groß und 79 g schwer. Wie in der ersten Versuchsreihe zeigte die Referenzstraße R7 bei einer Bewässerung mit Leitungswasser das langsamste Wachstum von Spinat.

Pathogene Mikroorganismen konnten bei Analysen von Stichproben des frischen Spinats nicht nachgewiesen werden. Die Metallkonzentrationen in den Versuchs- und Referenzstraßen lagen in der gleichen Größenordnung. Eine Anreicherung von Schwermetallen (As, Hg, Pd, Cd, Cu) konnte in den untersuchten Pflanzen somit nicht festgestellt werden (s. Tabelle 41).

Tabelle 41: Metallgehalt und pathogene Mikroorganismen

Straße	**As, Hg, Pb** mg/kg	**K** mg/kg	**Ca** mg/g	**Cd** mg/kg	**Cu** mg/kg	**Coliform** [CFU/g]	**E-coli** [CFU/g]	**Salmonellen** [-/25g]	**NO_3** mg/g
Versuchsreihe 1									
E1	0,0	56,9	9,0	0,6	10,3	1 x 10^3	< 10	k. B.	
E2	0,0	67,9	7,3	0,8	10,4				
E3	0,0	72,5	7,8	0,7	11,3				
E4	0,0	81,6	8,7	0,8	12,7				
E5	0,0	83,8	6,0	0,6	9,8	3 x 10^1	< 10	k. B.	
E6	0,0	77,6	8,7	0,6	10,7				
E7	0,0	82,9	8,4	0,7	9,2				
R8	*0,0*	*89,9*	*6,9*	*0,77*	*10,0*	*2 x 10^3*	*< 10*	*k. B.*	
R9	*0,0*	*72,6*	*7,9*	*0,78*	*11,6*				
Versuchsreihe 2									
E1	0,0	43,9	14,7	0,6	16,2	< 10	< 10	k. B.	0,1
E2	0,0	41,0	17,2	0,5	15,8	0,0	0,0	0,0	0,0
E3	0,0	58,5	14,9	0,4	14,1	0,0	0,0	0,0	0,0
E4	0,0	56,0	13,9	0,5	16,5	< 10	< 10	k. B.	0,1
E5	0,0	47,0	13,6	0,4	13,6	0,0	0,0	0,0	0,0
E6	0,0	57,6	13,4	0,4	13,5	0,0	0,0	0,0	0,0
R7	*0,0*	*49,6*	*15,5*	*0,4*	*13,6*	*< 10*	*< 10*	*k. B.*	*4,9*
R8	*0,0*	*59,7*	*15,8*	*0,6*	*15,4*	*< 10*	*< 10*	*k. B.*	*k. B.*

k. B.: kein Befund

Am Beispiel des Indischen Spinats lässt sich aus den Ergebnissen der ersten und zweiten Versuchsreihe ableiten, dass die Rückgewinnungsprodukte für die Landwirtschaft ein attraktives und einsetzbares Düngemittel darstellen können. Die Übertragbarkeit der Düngewirkung auf weitere Gemüsepflanzen wurde in der dritten Versuchsreihe untersucht. Hier wurden Trennprodukte aus der einstufigen Filtration mit NF450 mit einem konstanten Verdünnungsfaktor 1:10 verwendet.

In dieser Versuchsreihe wurden gleichzeitig vier unterschiedliche Gemüsearten angebaut. Jede Versuchs- und Referenzstraße besteht aus zwei Versuchseinheiten. Die Messwerte pro Versuchseinheit werden nach dem gleichen Prinzip wie in der ersten und zweiten Versuchsreihe ermittelt. Die zwei größten Pflanzen pro Topf wurden für die Messungen ausgewählt. Bei den Wasserspinaten wurden abweichend vom bisherigen Verfahren pro Versuchseinheit die zehn größten Pflanzen untersucht.

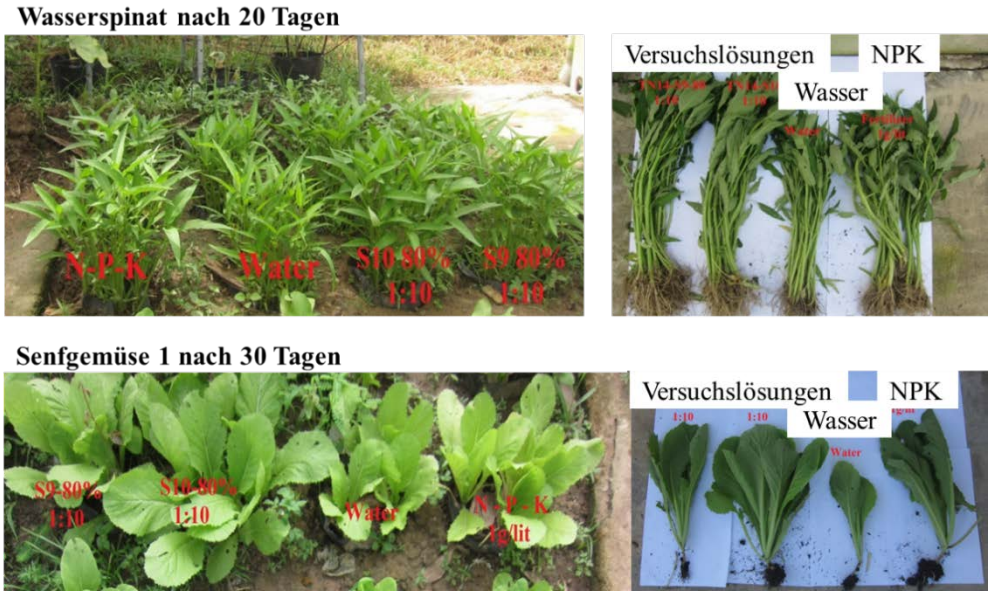


Abbildung 78: Wachstumsphase (links) und geernte Gemüsepflanzen (rechts)

Tabelle 42: Düngewirksamkeit auf weitere Gemüsepflanzen

Straße	Lösungen	Faktor	Größe [cm/VE]			Gewicht [g/VE]		
			N1	N2	**MW**	N1	N2	**MW**
Wasserspinat (Ipomoea aquatica)								
E1	NF450-P	10	53	54	**54**	122	123	**123**
E2	NF450-K	10	53	52	**53**	112	109	**111**
R3	*Wasser*		*39*	*40*	***40***	*48*	*46*	***47***
R4	*NPK Dünger 1g/L*		*44*	*44*	***45***	*45*	*95*	***94***
Senfgemüse 1 (Brassica juncea L.)								
E5	NF450-P	10	40	38	**39**	38	39	**38**
E6	NF450-K	10	38	39	**39**	55	50	**52**
R7	*Wasser*		*26*	*24*	***25***	*15*	*14*	***14***
R8	*NPK Dünger 1g/L*		*37*	*39*	***38***	*43*	*43*	***43***
Senfgemüse 2 (Brassica integrifolia)								
E9	NF450-P	10	35	32	**34**	24	23	23
E10	NF450-K	10	38	39	**39**	23	25	24
R11	*Wasser*		*30*	*28*	***29***	*12*	*14*	*13*
R12	*NPK Dünger 1g/L*		*34*	*27*	***31***	*23*	*24*	*24*
Senfgemüse 3 (Brassica chinensis L)								
E13	NF450-P	10	30	28	**29**	23	25	**24**
E14	NF450-K	10	28	32	**30**	25	29	**27**
R15	*Wasser*		*26*	*25*	***26***	*16*	*12*	***14***
R16	*NPK Dünger 1g/L*		*29*	*29*	***29***	*19*	*20*	***19***
Blätterkohl (Brassica alboglabra)								
E17	NF450-P	10	20	20	**20**	10	10	**10**
E18	NF450-K	10	16	16	**16**	4	3	**4**
R19	*Wasser*		*9*	*9*	***9***	*1*	*1*	***1***
R20	*NPK Dünger 1g/L*		*17*	*16*	***17***	*4*	*4*	***4***

Es konnte ein positiver Einfluss auf den Wasserspinat festgestellt werden. Beide Versuchslösungen waren für die Wachstumsphase besonders geeignet (s. Abbildung 78, Tabelle 42). Die Messwerte in den Versuchsstraßen waren deutlich höher als die in den Referenzstraßen. Durch die höhere Stickstoff- und Phosphorkonzentration scheint bei allen Senfgemüsen die Versuchslösung aus dem Konzentrat effizienter zu sein als aus dem Permeat und somit mit der NPK-Düngelösung vergleichbar zu sein. In dieser Versuchsreihe hat der Blätterkohl die geringste Entwicklung gezeigt. Sowohl mit nährstoffhaltigen Lösungen als auch mit Wasser war das Wachstum der Biomasse im Gegensatz zu anderen Pflanzengemüsen minimal.

Die Metallkonzentrationen in den Versuchs- und Referenzstraßen weicht nicht voneinander ab (s. Tabelle 43). Daraus lässt sich nachvollziehen, dass der Metallbefund nicht aus den Düngemitteln bzw. Versuchslösungen stammt. Wie beim Indischen Spinat wurde hier ebenfalls keine Anreicherung von Schwermetallen wie As, Hg und Pb festgestellt. Darüber hinaus war in Senfgemüse kein Cadmium nachweisbar.

Tabelle 43: Metallgehalt in Pflanzengemüsen

Straße	**Lösungen**	As, Hg, Pb mg/kg	K mg/kg	Ca mg/g	Cd mg/kg	Cu mg/kg
Wasserspinat						
E1	NF450-P	0,0	26	13	0,4	32,4
E2	NF450-K	0,0	22	13	0,4	32,8
R3	*Wasser*	*0,0*	*23*	*15*	*0,4*	*38,8*
R4	*NPK Dünger 1g/L*	*0,0*	*25*	*15*	*0,6*	*30,8*
Senfgemüse 1						
E5	NF450-P	0,0	29	28	0,0	22,7
E6	NF450-K	0,0	30	29	0,0	24,2
R7	*Wasser*	*0,0*	*34*	*31*	*0,0*	*20,9*
R8	*NPK Dünger 1g/L*	*0,0*	*35*	*27*	*0,0*	*18,3*
Senfgemüse 2						
E9	NF450-P	0,0	33	27	0,0	17,4
E10	NF450-K	0,0	35	31	0,0	20,3
R11	*Wasser*	*0,0*	*40*	*29*	*0,0*	*19,2*
R12	*NPK Dünger 1g/L*	*0,0*	*38*	*28*	*0,0*	*17,2*
Senfgemüse 3						
E13	NF450-P	0,0	30	30	0,0	16,7
E14	NF450-K	0,0	29	30	0,0	13,1
R15	*Wasser*	*0,0*	*26*	*33*	*0,0*	*13,5*
R16	*NPK Dünger 1g/L*	*0,0*	*23*	*27*	*0,0*	*11,5*
Blätterkohl						
E17	NF450-P	0,0	22	28	0,7	14,5
E18	NF450-K	0,0	18	39	0,7	14,9
R19	*Wasser*	*0,0*	*20*	*42*	*1,0*	*23,1*
R20	*NPK Dünger 1g/L*	*0,0*	*20*	*40*	*0,6*	*16,7*

Anhand der vorliegenden Versuchsergebnisse kann die Eignung der Trennprodukte als Dünger für Blattgemüse, insbesondere bei den Spinatgruppen, positiv bewertet werden. Die Untersuchungen mit allen ausgewählten Versuchspflanzen wurden jedoch mit einer Ernte und ohne Bodenuntersuchungen durchgeführt, so dass der Einfluss der Düngerausbringung auf den Boden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden konnte. Für eine abschließende Bewertung der agronomischen Düngerwirkung sind weitere Versuche notwendig. Zur Produktplatzierung sind sogenannte On-Farm-Versuche in einem Praxisbetrieb, auch mit anderen Versuchspflanzen mit mehrfachen Ernten über einige Vegetationsperioden durchzuführen.

Die in Kapitel 4.5 dargestellten Untersuchungen lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Trennprodukte aus alkalischem Prozesswasser der Chitin-Produktion sowohl als alternative Proteinquelle für die Tierfutterherstellung als auch als Dünger für die Landwirtschaft geeignet sind. Die vorliegenden Ergebnisse müssen vor einer Marktzulassung weiter vertieft werden; das Potential zur Wiederverwendung wird jedoch bestätigt. Aufgrund steigender Nachfrage an Futtermitteln für die Tierhaltung (IFIF, 2015) ist der Einsatz der Trennprodukte auf dem bestehenden Futtermarkt für Aquakulturen, z.B. im Mekong Delta, vorteilhaft. Den hier dargestellten Untersuchungen folgen in Kapitel 5.3 noch wirtschaftliche Betrachtungen

5 Ganzheitliche Betrachtung

Zur umfassenden Effizienzeinschätzung und –bewertung des integrierten Rückgewinnungskonzepts, insbesondere des Einsatzes der Filtrationsstufe, ist eine wirtschaftliche Bewertung eine unabdingbare Grundlage. Bei der Kostenabschätzung sollen die Ausgaben für die Anschaffung und den Betrieb der Filtrationsanlage, der mögliche Erlös aus den gewonnenen Trennprodukten sowie die potentielle Ersparnis für die gesamte Abwasserbehandlungsanlage durch die Teilstrombehandlung berücksichtigt und gegenübergestellt werden. Vor diesem Hintergrund wurden basierend auf den Pilotuntersuchungen geeignete Trenngrenzen von Membranen und optimale Betriebseinstellungen für die Prozessströme entsprechend der jeweiligen Fallstudien ausgewählt. Aufgrund ihres scharfen Trennvermögens ist es sinnvoll, NF – Membranen NF<300 und AFC80 einzusetzen. Folgende wesentliche Ergebnisse lassen sich aus den Fallstudien zusammenfassen:

- Beim Filtrationsprozess, beispielweise mit NF<300, darf der Transmembrandruck aufgrund des kritischen Fluxes nicht an der Obergrenze von TMP = 7 bar eingestellt werden. Die Filtration sollte bei hoher Überströmungsgeschwindigkeit zwischen v = 2,5 und 3,5 m/s durchgeführt werden.
- Um eine irreversible Deckschichtbildung infolge der Konzentrationserhöhung zu vermeiden, ist es sinnvoll, die gezielte Aufkonzentrierung des Trennproduktes in Korrelation mit den volumetrischen Ausbeuten, dem Flussverlauf und dem Feststoffgehalt einzustellen.
- Beim Einsatz der Membran AFC80 mit linearem Druck-Fluss-Verhältnis und vernachlässigbarem Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit hat sich gezeigt, dass sich die Einstellung des Transmembrandrucks signifikant auf den Stromverbrauch auswirkt.

Basierend auf den im Pilotmaßstab gewonnenen Erkenntnissen, wird in Kapitel 5.1 die Stoffflussbilanz dargestellt. In Kapitel 5.2 wird die Kostenabschätzung einer entsprechenden Membrananlage erarbeitet und in Kapitel 5.3 werden die wirtschaftlichen Vor- und Nachteile des vorliegenden Konzepts gegenübergestellt.

5.1 Bilanzierung

Die Stoffflussbilanz zu dem Verfahrenskonzept stellt den Zusammenhang im Hinblick auf den Verbrauch an Betriebsmitteln, den Volumenstrom, die Konzentration und die Fracht im Teilstrom vor und nach der Filtrationsstufe dar. Dieses stoffstromspezifische Verhältnis wird in den zwei Fallstudien für insgesamt drei Prozessströme mit der bestgeeigneten Membran detailliert betrachtet und graphisch abgebildet.

5.1.1 Fallstudie 1 – Chitinproduktion

Von den vorliegenden Ergebnissen zeigte die keramische NF-Membran NF<300 die beste Trennleistung hinsichtlich des CSB- und TN_b-Rückhaltes (Abbildung 79). Das Konzentrat der NF<300 wies im Vergleich zu den untersuchten Membranen MF0.1 und NF450 die höchste Konzentration an Rohprotein und die optimale Zusammensetzung von essentiellen Aminosäuren auf (vgl. Tabelle 33).

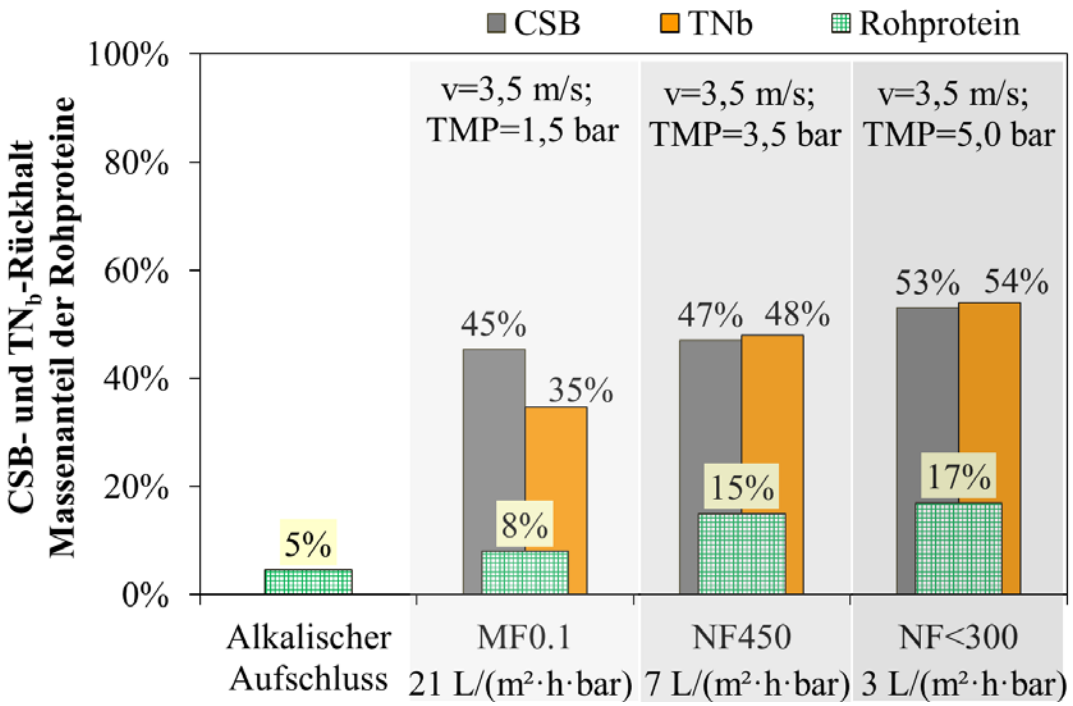


Abbildung 79: Trennleistung der untersuchten Membranen, Mittelwerte aus den verschiedenen Testläufen

Abbildung 80 stellt die Trennleistung für die einstufige Filtration mit NF<300 dar. Während der Betriebszeit der Versuchsanlage wurde im Zulauf durchschnittlich 8.343 mg/L TN_b und 116.800 mg/L CSB gemessen (vgl. Tabelle 24). Bei einer Ausbeute von Φ = 80 % wurde der Zulaufvolumenstrom von Q_A = 59 m³/d in 47 m³/d Permeat (mit ca. 1 % NaOH) und 12 m³/d Konzentrat (mit etwa 16,5 % Rohproteinen) aufgetrennt.

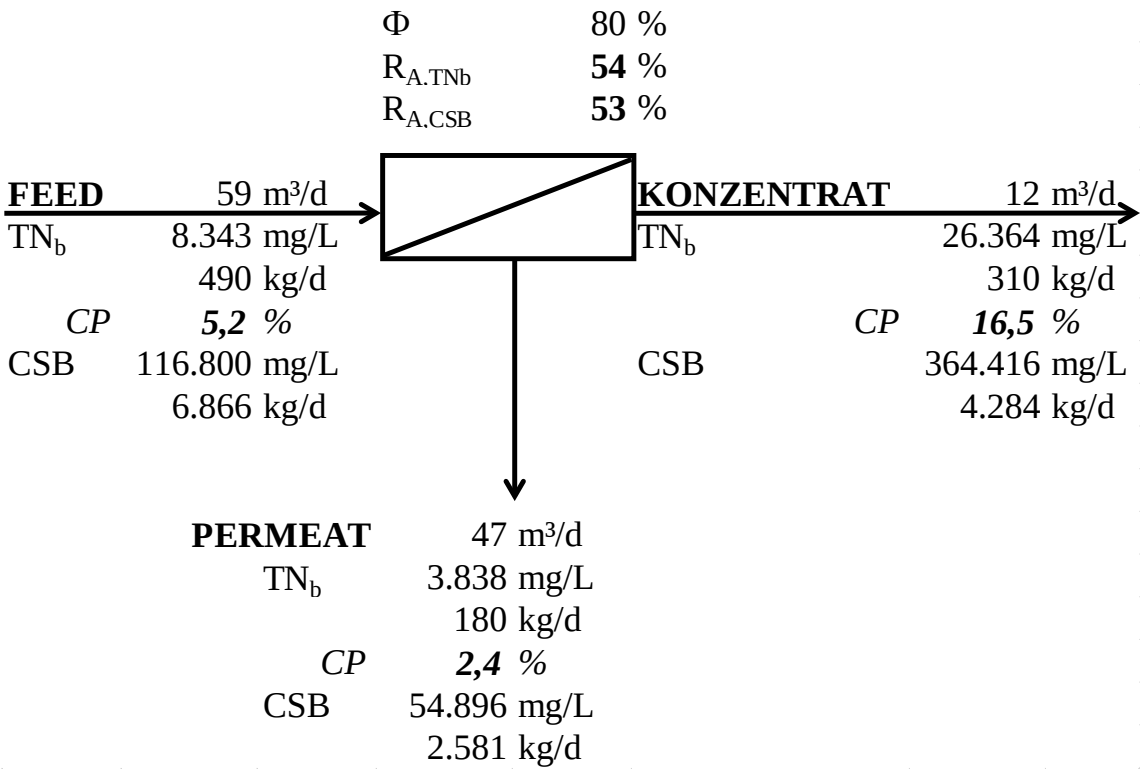


Abbildung 80: Stoffflussbilanz mit NF<300 bei der Filtration des alkalischen Aufschlussstroms

Mit der integrierten Teilstrombehandlung zur Rückgewinnung von Protein und Lauge, wurde der alkalische Aufschluss erneut abgebildet und bilanziert (Abbildung 81). Die Variable n steht für die Anzahl der Kreislaufführungen. Bei jeder Rückführung des Filtrats in den Aufschlussprozess wird der Verbrauch an NaOH-Flakes von 2,4 auf 1,9 Tonnen/d reduziert. Basierend auf der Stickstoffbilanz (vgl. Abbildung 35) kann die Einsatzmenge von NaOH-Flakes berechnet werden. Dabei werden 41 m³/d Frischwasser und ca. 5.500 kg/d Heißdampf aufgrund der hohen Rücklauftemperatur eingespart. Aus dem Teilprozess soll kein Abwasser entnommen werden. Findet eine Kreislaufführung statt, steigert sich die Stickstoffkonzentration stetig im Untersuchungssystem, hier im Aufschlussreaktor und im Zulauf der Filtrationsanlage. Ab der zehnten Rückführung (n = 10) befindet sich die Stickstofffracht im Gleichgewicht und verbleibt bei einem Wert von 776 kg/d. Bei einem unveränderten Anlagenrückhalt von $R_{A,TNb}$ = 54 %, wurde ein Anstieg von Rohprotein im Konzentrat auf 26,1 % berechnet. Die TN_b-Konzentration im Permeat hat sich um mehr als das 1,5-fache erhöht. Ob die Konzentrationsänderung im zurückgeführten Teilstrom einen Einfluss auf den Aufschlussprozess hat, steht im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen noch offen. Ein Vergleich der Konzentrationsänderung zwischen dem Ausgangszustand n = 0 und dem stationären Zustand (steady state) n = 10 ist in Abbildung 81 dargestellt. Die zugehörige Berechnungstabelle (Tabelle 75) befindet sich im Anhang 8.19.

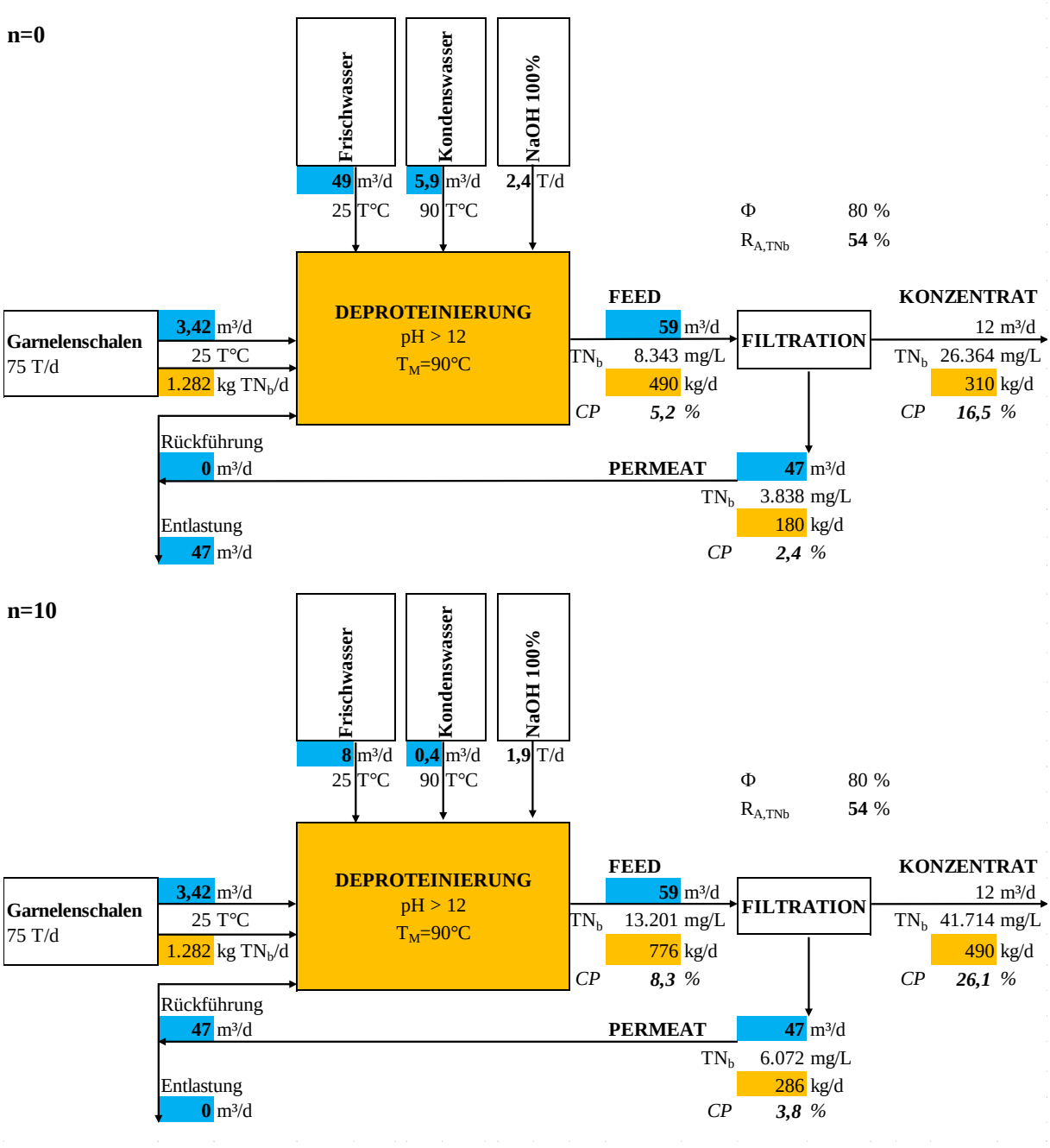


Abbildung 81: Einsparungs- und Wiederverwendungspotential durch die Aufbereitung des alkalischen Prozessstroms

5.1.2 Fallstudie 2 – Haar- und Textilpflegeproduktion

In der zweiten Fallstudie hat die Membran NF<300 einen vollständigen Rückhalt von kationischen Tensiden erreicht, während AFC80 sowohl für kationische als auch für anionische Tenside geeignet ist. Bezüglich des CSB-Rückhalts eignete sich die keramische NF<300 für den Teilstrom aus der Weichspüler-Produktion, während die polymere

Rohrmembran AFC80 für den Teilstrom aus der Haarpflegeherstellung einen Anlagenrückhalt $R_{A,CSB}$ = 98 % (vgl. Abbildung 82) (vgl. Tabelle 75 im Anhang) erreicht.

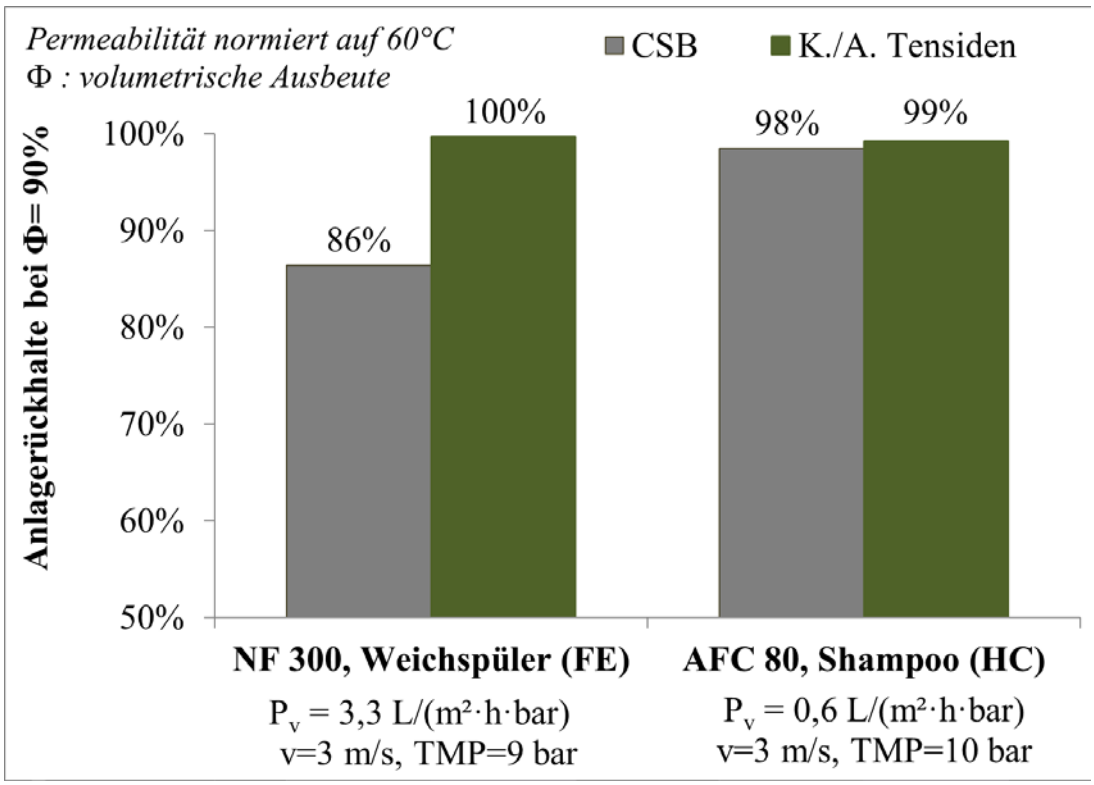


Abbildung 82: Trennleistung der untersuchten Membranen bei diversen Betriebsbedingungen

Abbildung 83 und Abbildung 84 stellen die Massenbilanz mit dem Teilstrom aus der Produktion von Weichspüler ($Q_{d,FE}$ = 85 m³/d) und Shampoo ($Q_{d,HC}$ = 100 m³/d) dar. Mithilfe des hohen Rückhaltevermögens der verwendeten Membranen lassen sich die in Spülwässern ausgewaschenen Wirkstoffe, insbesondere kationische und anionische Tenside, in dem jeweiligen separierten Konzentrat nahezu vollständig abtrennen und aufkonzentrieren. Die Qualität des Konzentrats nähert sich nach dem Wasserentzug an die der herkömmlichen Produkte an. Dieses lässt sich über die CSB Konzentration und die Tensid-Fracht in den Teilströmen Permeat und Konzentrat bestätigen. Eine interne Rückführung zur Wiederverwendung in der Produktion ist vorstellbar, wird jedoch bisher nicht durchgeführt (Abbildung 85). Optional wird eine Verwendung als Sekundärprodukt in Spülprozessen oder anderen Reinigungsvorgängen angestrebt.

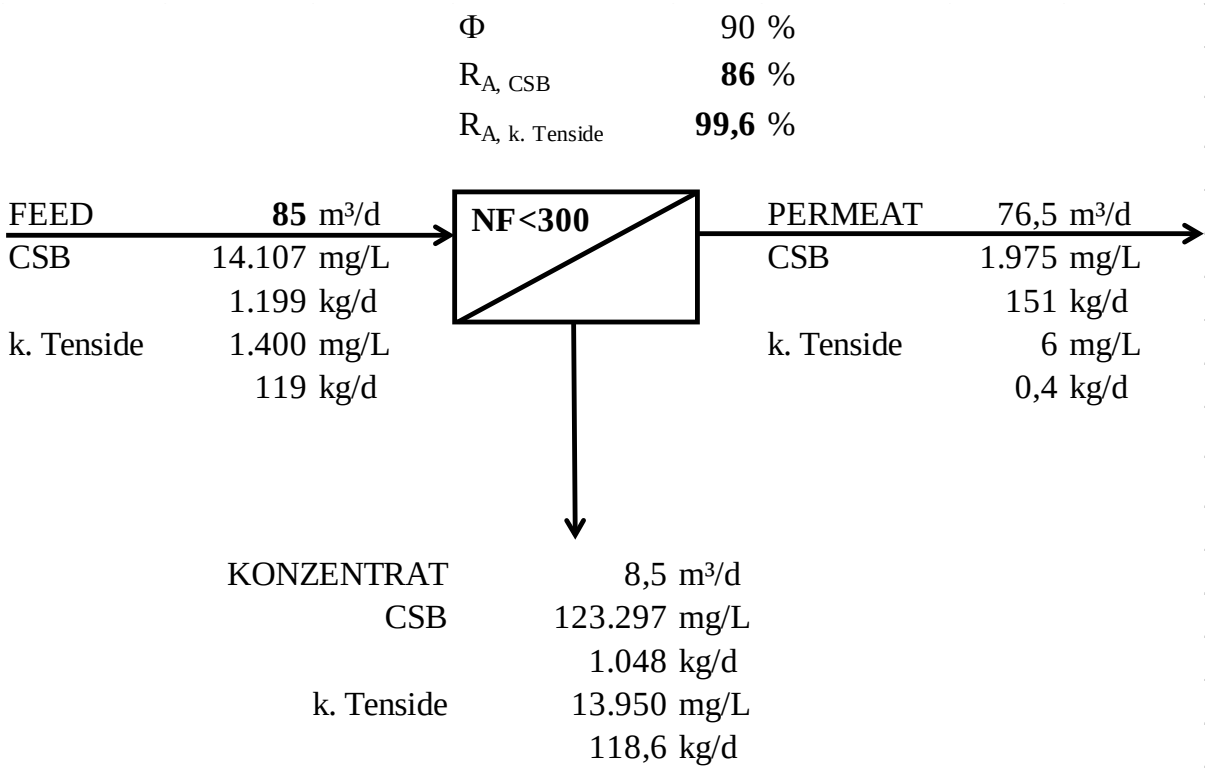


Abbildung 83: Stoffflussbilanz mit NF<300 bei der Filtration des Spülwassers aus der Weichspüler-Produktion

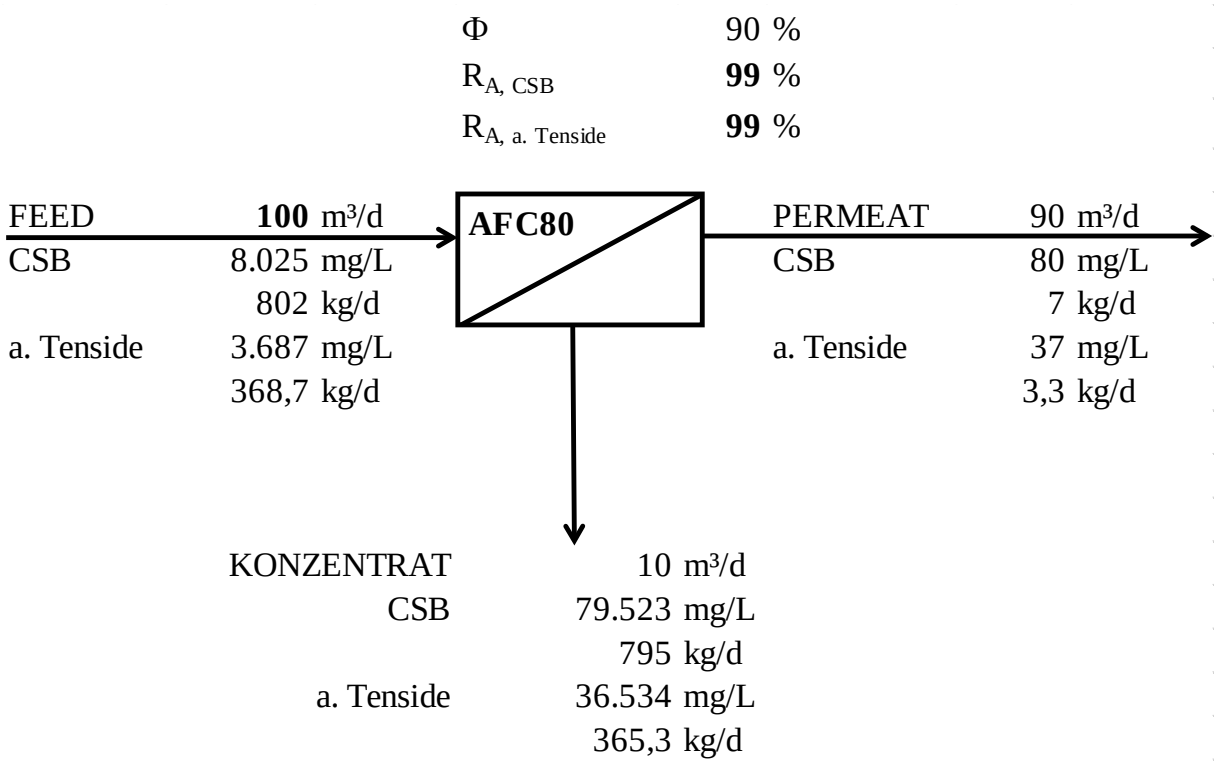


Abbildung 84: Stoffflussbilanz mit AFC80 bei der Filtration des Prozessstroms aus der Shampoo-Produktion

Die erreichbare volumetrische Ausbeute bei beiden eingesetzten Membranen betrug Φ = 90 %. Die schwache Belastung im Permeatstrom von 76,5 m³/d und 90 m³/d wird in die betriebseigene Kläranlage eingeleitet und behandelt.

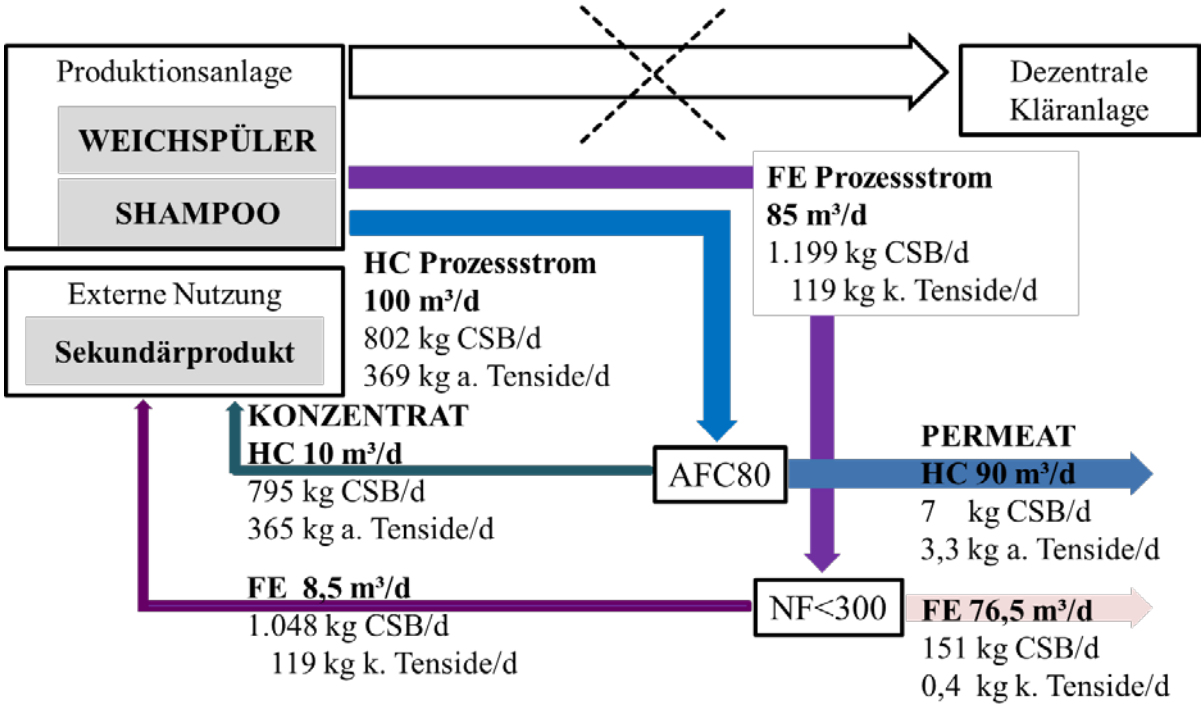


Abbildung 85: Rückführungsmöglichkeit separierter Konzentrat-Teilströme

5.2 Beispielhafte Kostenschätzung einer Filtrationsanlage

Die Kosten für Installation und Betrieb einer Filtrationsanlage ergeben sich aus den Investitions- und den Betriebskosten. Die Investitionskosten setzen sich aus den Kosten für den Anlagenbau und für die eingesetzten Membranmodule zusammen. Zu den Betriebskosten gehören Stromkosten, Kosten für den Membranersatz und für die Membranreinigung sowie für die hierzu benötigen Chemikalien, Wasserkosten, Personalkosten, Wartungskosten sowie Kosten für die Abschreibung und Zinsen. Exemplarisch wird die Kostenschätzung für das erste Fallbeispiel mit der Membran NF<300 zur Aufbereitung des alkalischen Teilstroms aus der Chitin-Produktion unter lokalen Bedingungen (u. a. Preisangaben von Wasser, Strom und Chemikalien) erarbeitet und im Folgenden dargestellt. Verwendete Ergebnisse und Annahmen für die Berechnung sind Tabelle 44 zu entnehmen.

Tabelle 44: Eingangsdaten für die Kostenschätzung der Nanofiltration NF<300

1. Ergebnisse der Versuchsanlage		
Permeabilität	2,68	L/(h·m²·bar)
Überströmung	3,5	m/s
Transmembrandruck	5	bar
Volumetrische Ausbeute	80	%
2. Ergebnisse der Bestandsaufnahme		
Zulauf der Anlage	59	m³/d
Strompreis in Vietnam (*)	0,1	€/kWh
Wasserpreis in Vietnam (*)	0,3	€/m³
3. Annahmen		
Betriebszeit der Anlage	360	Tage im Jahr
Abschreibungszeitraum der Anlage	10	Jahre
Instandhaltung	1	% der Investitionskosten
Jährlicher Zinssatz	5	%
Personal an der Anlage	2	Personen
Monatliches Bruttogehalt	1.440	€/Monat
Reinigungsstunden im Jahr (1 Mal pro Woche)	416	h/a
4. Sonstiges		
Alkalischer Reiniger Ultrasil 10 (*)	4,75	€/kg
Saurer Reiniger Ultrasil 75 (*)	3,39	€/kg
* Preisanfrage aus dem Jahr 2015		

Investitionskosten (Anlagenbau und Membranmodule)

Die Kostenschätzung für den Bau einer Filtrationsanlage erfolgt unter Verwendung der vom Anlagenbauer EnviroChemie zur Verfügung gestellten Informationen (EnviroChemie, 2016). Für die Kostenberechnung der Membranmodule wurde der spezifische Membranpreis (€/m²) über die in Abbildung 86 dargestellte Korrelation entnommen, die sich aus den Herstellerinformationen ergibt. Der Membranpreis hängt von der eingesetzten Filterfläche und der ausgewählten Geometrie eines Membranelements ab. Der Marktpreis sinkt mit steigender Membranfläche. Von den zwei verfügbaren Geometrien scheint Typ B mit einem 61-Kanal-Design kostengünstiger.

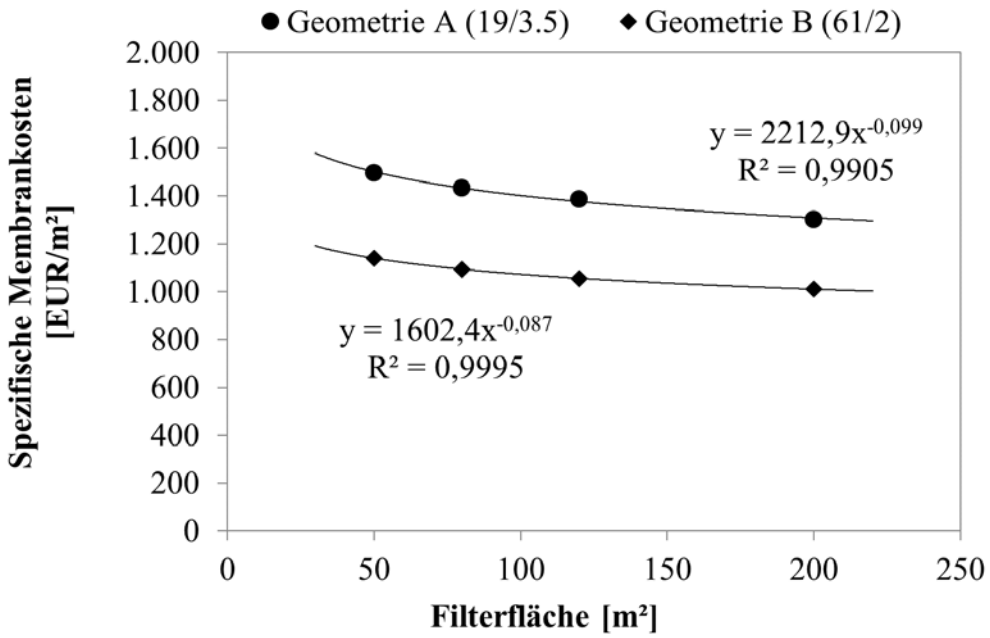


Abbildung 86: Spezifischer Membranpreis in Abhängigkeit von Flächen und Geometrien (Inopor, 2016)

Betriebskosten

Bezüglich der Energiekosten überwiegt der Stromverbrauch aus dem Betrieb der Druck- und Überströmungspumpe, der sich über die Nennleistung der eingesetzten Pumpen berechnen lässt. Für gewerbliche Nutzungen lag 2015 der Strompreis in Vietnam bei 0,1 €/kWh (MOIT, 2015). Für die chemische Reinigung werden der alkalische Reiniger Ultrasil 10 und der saure Reiniger Ultrasil 75 (Firma Ecolab) vorgesehen. Zusätzlich werden Frischwasser für die Vor-, Nach- und Zwischenspülung sowie Strom für eine effektive Heißreinigung benötigt. Der für die Berechnung verwendete Reinigungszyklus wurde mit einer Reinigung pro Woche häufiger als im Betrieb der Versuchsanlage angesetzt. Für den Betrieb der Anlage werden zwei Mitarbeiter eingestellt.

Realisierbare Anlagengröße

Zur Dimensionierung der Membrananlage wurde ein Volumenstrom von 59 m³/d angesetzt, welcher der maximalen Produktionskapazität der lokalen Fabrik von 3 Tonnen Chitin pro Tag entspricht. Hierfür werden, basierend auf dem Verhältnis von 25 kg Garnelenschalen zur Produktion von 1 kg Chitin, ca. 27.000 Tonnen Garnelenabfall pro Jahr verarbeitet.

Bei einer jährlichen Exportquote von 488.000 Tonnen Garnelen (Vietfish International, 2014) beläuft sich vietnamweit eine zu erwartende Menge an abfallartigen Nebenprodukten (Schalen, Kopf und Schwänze) auf mehr als 200.000 Tonnen pro Jahr (Trung und Phuong, 2012). Dies ermöglicht den Ausbau der Chitin-Produktion, die mit einer höheren Abwassermenge und somit einem erhöhten alkalischen Prozessstrom einhergeht. Auf Basis der Tabelle 18 lässt sich der Volumenstrom des Aufschlusswassers in Abhängigkeit der Verfügbarkeit vom Garnelenabfall und der Kapazität der Chitin-Produktion rechnerisch abschätzen (s. Tabelle 45).

Tabelle 45: Theoretischer Volumenstrom des alkalischen Aufschlussstroms aus der Chitin-Produktion

Chitin	kg	1	1.525	3.000	3.050	4.066	5.083	6.099
Nebenprodukt	kg	25	38.119	75.000	76.239	101.652	127.065	152.478
Aufschluss-strom	m³	0,02	30	59	60	80	100	120

Um den Effekt der Anlagengröße auf die Gesamtkosten der Anlage einzuschätzen, wurde daher die Berechnung für beide Typen der Membrangeometrie bei verschiedenen Zulaufvolumenströmen von 30 bis 120 m³/d durchgeführt, vgl. Abbildung 86.

Je größer die betrachtete Anlage, desto geringer ist der spezifische Aufbereitungspreis. Dies liegt an den abnehmenden Kosten für Anlagenbau, Instandhaltung, Abschreibung und Stromversorgung. Unabhängig von den Geometrien unterscheiden sich die Behandlungskosten pro m³ Filtrat zwischen der kleinsten (Q = 30 m³/d) und größten Anlage (Q = 120 m³/d) um mehr als 50 %. Der Unterschied zwischen den Dimensionen 80, 100 und 120 m³/d ist geringfügig.

Es hat sich gezeigt, dass die Kostensituation mit der Geometrie B bei allen Dimensionierungsgrößen günstiger wird. Die Behandlungskosten variieren unter den getroffenen Annahmen von 23 bis 9 €/m³ Filtrat, wobei die Betriebskosten einen 3 bis 4-fach höheren Beitrag für die spezifischen Kosten aufweisen als für die Investitionskosten. Die Eignung der Geometrie B ist noch zu prüfen.

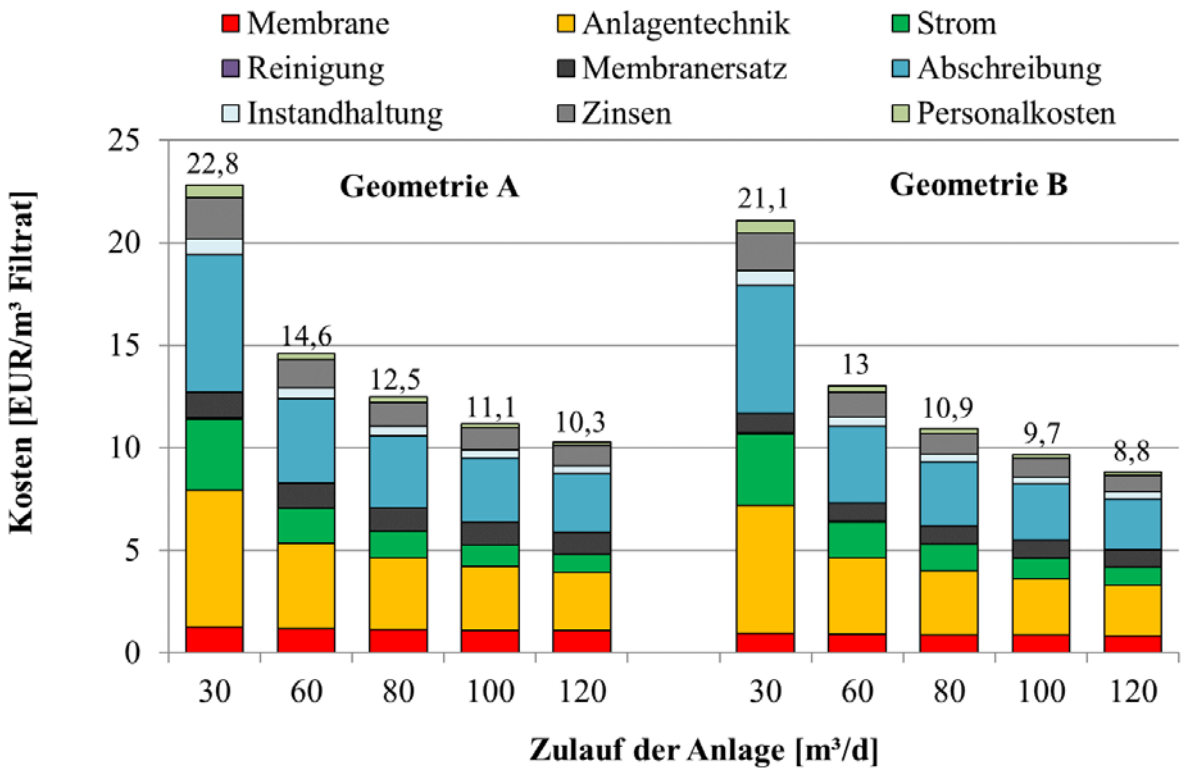


Abbildung 87: Kostenschätzung für eine Filtrationsanlage mit NF<300

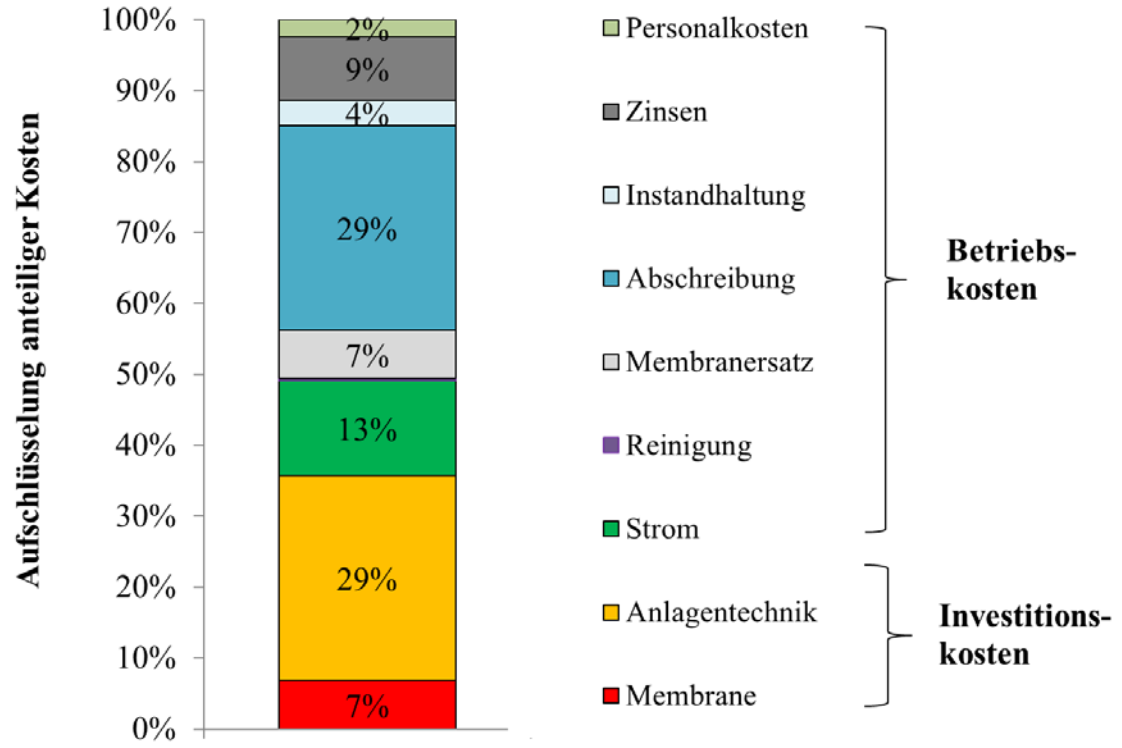


Abbildung 88: Prozentualer Kostenanteil einer Filtrationsanlage mit NF<300, Geometrie B

Die Aufschlüsselung der anteiligen Kosten lässt sich Abbildung 88 entnehmen. Sie setzt sich für den Anlagenzulauf von 59 m³/d aus 36 % Investitionskosten und 64 % Betriebskosten über eine Lebensdauer der Anlage von 10 Jahren zusammen.

Die maßgebenden Kostenstellen liegen bei der Anlagentechnik mit 29 % (Investitionskosten) und der Abschreibung mit 29 % (Betriebskosten). Die Stromkosten machen etwa 13 % an den Gesamtkosten aus. Es ist daher darauf zu achten, den Transmembrandruck und die Überströmungsgeschwindigkeit im optimalen Bereich einzustellen.

5.3 Gegenüberstellung

Für eine Abschätzung der Wirtschaftlichkeit werden gegenübergestellt: die Ausgaben durch die produktionsintegrierte Filtrationsanlage zur Wertstoffrückgewinnung und die Rückführung der filtrierten Lauge in den Aufschlussprozess und zuletzt die Erträge aus dem marktfähigen Konzentrat.

Bei der Wasserwiederverwendung in der Produktion aus Abwasser ist der Umgang mit den zurückbleibenden Konzentraten bezüglich des Entsorgungsweges besonders zu beachten. In dem ersten Fallbeispiel sind die beiden getrennten Teilströme für eine Wiederverwendung geeignet. Dies wurde im Kapitel 4.5 zum Teil experimentell nachgewiesen.

Potentieller Erlös aus den Trennprodukten

Die prinzipielle Eignung des Konzentrats aus der ersten Fallstudie für Tierfutter oder als organischer Düngerzusatz wurde in Zusatzanalysen (Kapitel 4.5.1) und experimentellen Untersuchungen (Kapitel 4.5.2) bestätigt. Die Qualität des Konzentrats genügt den Anforderungen für eine direkte Einführung in den Prozessschritt der Hydrolyse zur Produktion von SSE (Shrimp Solubles Extract) (VNF, 2015). Die Firma Vietnam Food (VNF), der größte Chitin-Produzent in Vietnam mit Sitz in der Provinz Ca Mau, produziert aus den Nebenprodukten der Seafood-Verarbeitung Proteinextrakte, die an Tierfutterproduzenten weiterverkauft werden. Für externe Proteinquellen hat die Firma VNF den Kaufpreis in Abhängigkeit von der Rohproteinkonzentration in Tabelle 46 genannt. Der spezifische Preis steigt mit der zunehmenden Konzentration der Proteine in der Lösung.

Tabelle 46: Spezifischer Kaufpreis in Abhängigkeit der Konzentration von Rohproteinen

Konzentration von Rohproteinen (CP)	Einzelpreis	
	VND/L	EUR/L
5 %	2.000	0,08
7 – 8 %	3.000	0,12
10 %	5.000	0,2

Damit das Konzept sich als wirtschaftlich und realistisch darstellt, sollten die ermittelten Gesamtkosten bzw. die auf das Filtrat bezogenen Behandlungskosten nicht höher, im Idealfall niedriger, liegen als der Erlös durch die Wiederverwendung von Permeat- und Konzentratstrom.

Tabelle 47: Ersparnis und Erlös durch Wiederverwendung der Trennprodukte

1. Eingangsdaten			
Kapazität der Chitin-Produktion		3.000	kg/d
Zu behandelnder Aufschlussstrom			
bzw. Zulauf der Filtrationsanlage		59	m³/d
Ablauf der Filtrationsanlage			
	Permeatstrom	47	m³/d
	Konzentratstrom	12	m³/d
Preisinformationen			
	NaOH-Flakes	11.000	VND/kg
	Leitungswasser	7.800	VND/m³
	Proteinreiches Konzentrat	5.000	VND/L
Wechselkurs 2015		25.000	VND/€
2. Ersparnis vom Permeat			
	NaOH	470	kg/d
		4,4	€/m³ Filtrat
	Wasser	47	m³/d
		0,3	€/m³ Filtrat
	Zwischensumme	*4,7*	*€/m³ Filtrat*
3. Erlös vom Konzentrat			
	Zwischensumme	*50*	*€/m³ Filtrat*
Summe (gerundet)		*54,7*	*€/m³ Filtrat*

Tabelle 47 stellt die Einsparungen durch die Wiederverwendung des Permeats sowie den Erlös durch den Verkauf des Konzentrats zusammen. Durch Rückführung des Permeatstroms werden im Idealfall täglich 47 m³ Frischwasser und 470 kg NaOH-Flakes eingespart. Die Ersparnis durch das Permeat ergibt sich folglich zu 4,7 €/m³ Filtrat. Mit einem Preis von 0,2 €/L könnte das Konzentrat an den Abnehmer Vietnam Food verkauft werden, obwohl die Rohproteinkonzentration (vgl. Abbildung 79) über dem vorgegebenen Kriterium liegt. Mit dem Erlös durch den Verkauf des Konzentrats in Höhe von 50 €/m³ Filtrat und einem Gesamterlös von 55 €/m³ Filtrat können die Behandlungskosten (13,1 bzw. 14,6 €/m³ Filtrat) der betrachteten Membrananlage mit einem

Durchsatz von 59 m³/d nicht nur vollständig abgedeckt werden, sondern es kann ein Gewinn von 42 €/m³ Filtrat erwirtschaftet werden.

Die Qualität des Konzentrats ist stark von den Eigenschaften des alkalischen Teilstroms aus der Produktion und dadurch von der Produktionskette abhängig. Die Aufbereitungskosten pro m³ behandeltes Permeat sind mit dem Betrieb und den Eigenschaften des Zuflusses verbunden. Beispielweise muss bei hohem Feststoffgehalt im Zulauf die Filtrationsstufe mit einer effizienten vorgeschalteten Abscheideeinrichtung vor Verblockungen geschützt werden. Ein standardisierter Prozessablauf in der Chitin-Produktion unter Berücksichtigung von hygienischen Bedingungen kann ein großes Potential für die Kreislaufschließung, Energie- und Ressourceneinsparung sowie für verbesserte Trennprodukte bieten.

Eine weitere Kostenersparnis, beispielweise für den Betrieb der dezentralen Kläranlage, wurde im Rahmen der Arbeit nicht berücksichtigt. Nach dem nationalen vietnamesischen Standard QCVN 40:2011/BTNMT Typ B für industrielle Indirekteinleiter sind neben dem Kohlenstoffabbau eine Stickstoff- und Phosphorelimination durchzuführen. Laut den Ergebnissen der Teilstromanalyse (Kapitel 4.1.1) ist eine erhebliche Frachtreduktion durch die Abtrennung des alkalischen Prozessstroms aus dem gesamten Abwasserstrom ersichtlich, vgl. Abbildung 34. Sie entspricht einer potentiellen Entlastung von 53 % der CSB-Fracht, 50 % der Gesamtstickstoff- und 36 % der Gesamtphosphorfracht. Dies hat einen enormen Einfluss auf den Stromverbrauch, den Verbrauch von Fällmitteln, die Schlammentsorgung und die Baugröße der Abwasserbehandlungsanlage.

6 Zusammenfassung

Mit dem Ziel einer maximalen Wertschöpfung bei minimalem Ressourceneinsatz und neutraler Emission gewinnen prozessintegrierte Umweltschutzmaßnahmen zur Rückgewinnung und Mehrfachnutzung von Ressourcen neben innovativen Ansätzen in Herstellungstechnologien zunehmend an Bedeutung. Das Element Wasser ist in der Produktion sowohl Rohstoff als auch Betriebsmittel, Transportmittel und ein Bestandteil des Produktes. Dabei trägt Wasser andere Ressourcen mit sich. Aus industriellen Produktionsanlagen fallen Prozessteilströme an, die in ihrer Zusammensetzung je nach Industriebranche sehr spezifisch und unterschiedlich sind.

Die vorliegende Arbeit knüpft an die Teilstrombehandlung durch Membranfiltration an, wobei der Fokus auf der Wertstoffrückgewinnung als abwassertechnisches Konzept zur Steigerung einer ressourcenschonenden und umweltverträglichen Produktion liegt. Ziele sind die Maximierung des zu generierenden Wertstoffes, die Minimierung des Energieeinsatzes und des Einsatzes von Hilfsstoffen sowie des Anfalls von Reststoffen. Dieses Konzept wird gerade in Schwellenländern wie Vietnam, der Fokusregion dieser Arbeit, immer wichtiger.

Die Teilstrombehandlung gehört zu dem Konzept des produktionsintegrierten Umweltschutzes und weist gegenüber End-of-Pipe-Lösungen wesentliche Vorteile auf. Sinnvollerweise setzen Rückgewinnungsmaßnahmen in hochkonzentrierten Teilströmen bei Industrieprozessen an. Diese Teilströme bedürfen einer spezifischen Vorbehandlung, bevor sie mit anderen Abwässern in zentralen Industriekläranlagen vermischt werden. So handelt es sich bei Maßnahmen zur Wertstoffrückgewinnung meist um produktionsnahe bzw. produktionsintegrierte Verfahren. Entscheidende Voraussetzungen zur Rückgewinnung von Wertstoffen aus Produktionsprozessströmen sind eine detaillierte innerbetriebliche Bestands- und Stoffstromanalyse.

Membranverfahren weisen durch die Möglichkeit einer schonenden und selektiven Stofftrennung vielseitige Vorteile gegenüber chemischen und thermischen Trennprozessen auf. Insbesondere als integrierte Maßnahme in der Produktion zur Produktanreicherung, Kreislaufschließung, Einsparung von Verbrauchsmitteln und Entlastung nachgeschalteter Kläranlagen werden Membranverfahren häufig eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurde eine konzeptionelle Wertstoffrückgewinnung mittels Membranfiltration in zwei Fallstudien unter tropischen Bedingungen in Vietnam entwickelt, erprobt und umgesetzt. Es handelt sich um die Proteinrückgewinnung aus alkalischem Aufschlussstrom der Chitin-Herstellung (Fallstudie 1) und um die Rückgewinnung der Restprodukte aus Spülwässern der Haar- und Textilpflegemittelproduktion (Fallstudie 2).

Zur Feststellung von Trenngrenzen der Membranen waren Screeningversuche mit Modelllösungen und realen Teilströmen erforderlich. Die Auswahl der Betriebsparameter wie Transmembrandruck, Überströmungsgeschwindigkeit und die Einstellung der

Rückspülung wurden ermittelt, um über den stabilen Betriebspunkt für einen nachhaltigen Betrieb zu entscheiden.

In Fallstudie 1 war der Vorteil der Teilstrombehandlung besonders offensichtlich. Der alkalische Aufschlussstrom der Chitin-Produktion, der 6 % des Volumenstroms der gesamten Abwassermenge ausmacht, ist sonderlich hochbelastet hinsichtlich des frachtbezogenen CSB- und TN_b-Anteils von 53 % und 50 %. Der anfängkiche Massenanteil von Proteinen lag bei ca. 4,5 %. Mit dem Einsatz von keramischen Membranen MF0.1, NF450 und NF<300 wurde eine Anreicherung der Rohproteine auf 8 bis 17 %, gemessen als TN_b, erzielt. Der höchste TN_b-Anlagenrückhalt mit NF<300 betrug 54 %. Anhand der Zusammensetzung essentieller Aminosäuren ist der gewonnene Konzentrat-Strom mit handelsüblichen Proteinquellen in Tierfutter wie Soja- und Fischmehl vergleichbar. Die gereinigte Natronlauge mit einer Konzentration von 1 % kann in den Aufschlussprozess zurückgeführt werden. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass dieser Teilstrom (Permeat) auch für Applikationen in der Landwirtschaft als ein attraktives und z. B. für Blattgemüse einsetzbares Düngemittel gut geeignet ist. Die Aufbereitungskosten lassen sich durch den Erlös des Konzentrats und die Einsparung an Chemikalien abdecken. Hinsichtlich der Teilstromabtrennung ist eine erhebliche Frachtreduktion für die anschließende betriebseigene Kläranlage ersichtlich. Es ergeben sich dadurch weitere wirtschaftliche Vorteile, wie zum Beispiel durch das Einsparpotential an Baukosten der Belebungsanlage und an Betriebskosten der Kläranlage.

Anlass zur Fallstudie 2, bei der es um die Behandlung von Abwässern aus der Produktion von Weichspülern und Shampoos geht, waren die unvermeidbaren Spülwässer mit verdünnten Originalprodukten. Sie enthalten ca. 5 % der Originalprodukte und sind für eine durchschnittliche CSB-Konzentration von 15.000 mg/L im Mischstrom zur dezentralen Kläranlage des Produktionsbetriebs verantwortlich. Im Labormaßstab wurde ein CSB-Anlagenrückhalt von 98 – 99 % in synthetischen Spülwässern mit NF-Membranen nachgewiesen. Die Untersuchung im Pilotmaßstab zeigte eine gute Trennleistung der keramischen NF<300 Membran mit dem Spülwasser aus der Weichspüler-Produktion, die eine 85 % CSB-Reduktion und einen vollständigen Rückhalt von kationischen Tensiden aufwies. Eine 98 %ige CSB-Reduktion und ein fast vollständiger Rückhalt von anionischen Tensiden im Spülwasser aus der Shampoo-Produktion konnten mit der Polymermembran AFC80 erzielt werden. Der CSB im Ablauf liegt unter dem Grenzwert zur Indirekteinleitung in die zentrale Industriekläranlage (CSB: 400 mg/L). In dieser Fallstudie zeigen sich die Membranverfahren zu den üblich verwendeten Fällungs- und Oxidationsverfahren als potentiell konkurrenzfähig dar. Sofern das Produktkonzentrat wiederverwendet werden kann, reduzieren sich die Abfallmenge und die gesamten Entsorgungskosten signifikant.

In dieser Arbeit wurde die praktische Umsetzung der Membrantechnik mit dem Ziel der Wertstoffrückgewinnung an zwei exemplarischen Anwendungen aufgezeigt. Wertvolle Inhaltstoffe, die sich in spezifischen Teilströmen aus der Produktion befinden, können

durch geeignete Maßnahmen aufbereitet und in die Produktion zurückgeführt werden. Mit Blick auf die steigenden Rohstoff- und Energiepreise sowie auf die Kosten für die Wasserversorgung und Abwasserbehandlung werden produktionsintegrierte Maßnahmen zur stofflichen Gewinnung und Rückgewinnung besonders attraktiv. Eine interne Rückführung von getrennten Teilströmen kann dem Anlagenbetreiber deutliche wirtschaftliche Vorteile erbringen. Für eine Wiederverwendung außerhalb der Produktion muss das Potential für die Vermarktung der Trennprodukte noch detaillierter hinsichtlich der Produktbewertung und Marktanalyse geprüft werden.

Aus den Erfahrungen der Betriebsphase in Vietnam zeigte sich heraus, dass Online-Datentransfer und Fernüberwachung für die Betriebsführung in fernen Ländern unerlässlich sind. Nach einer Einarbeitungsphase waren die vietnamesischen Kollegen in der Lage, die Untersuchungen eigenständig durchzuführen. Für den Anlagenbetrieb parallel zu einer laufenden Produktion waren regelmäßige Absprachen mit den Entscheidungsträgern der kooperierenden Betriebe wichtig, die durch häufige Anwesenheit vor Ort deutlich verbessert werden konnten. Die modulare Bauweise der Versuchsanlage zeigte sich als sehr vorteilhaft bei einem Standortwechsel und ermöglichte eine problemlose Wiederinbetriebnahme.

Auf Basis dieser Arbeit entstand ein Leitfaden zur Entkoppelung von verbessertem Umweltschutz durch Reduzierung der Gewässerbelastungen und zusätzlichen Kosten für den Produzenten. Als Schlüssel hierzu erwies sich die zielgerichtete Anwendung und Weiterentwicklung der Membranfiltration im Kontext der dezentralen Abwasserbehandlung. Diese Verfahren wurden unter den spezifischen Bedingungen zweier Fallstudien abgeleitet, sie sind jedoch für weitere Produktionsprozesse bereits angepasst und dementsprechend übertragbar.

7 Literaturverzeichnis

Aam, B.B., Heggset, E.B., Norberg, A.L., Sørlie, M., Vârum, K.M., Eijsink, V.G.H (2010) Production of chitooligosaccharides and their potential applications in medicine, Mar. Drugs 2010, 8, 1482–1517.

Aboulhassan, M. A., Souabi, S., Yaacoubi, A. and Baudu, M. (2006) Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process, Journal of Environmental Science and Technology 3 (4) 327-332, 2006

AbwAG (2016) Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabegesetz - AbwAG), zuletzt geändert am 11.04.2016

Akay, G., Wakeman, R. J. (1993) Ultrafiltration and microfiltration of surfactant dispersions: an evaluation of published research: Particle processing, Chemical engineering research and design 1993, 71, 411-420,

Amoudi, A.S. (2010) Factors affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: a review. Desalination 259, 1–10.

Anchisi, C., Meloni, M.C., Maccioni, A.M. (2006) Chitosan beads loaded with essential oils in cosmetic formulations. J. Cosmet. Sci. 2006, 57, 205–214.

Aroon, M.A., Ismail, A.F., Matsuura, T., Montazer-Rahmati, M.M. (2010) Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: a review. Separation and Purification Technology 75 (3), 229–242

Árki P., Tomandl G. (2004) Electrochemical and electrokinetic aspects of ceramic nanofiltration membranes, Proceedings in 67th Annual session of the Indian Ceramic Society and International Ceramic Congress, Chennai, India, January 9 – 11, 2004.

Asano, T., Burton, F. L., Leverenz, H. L., Tsuchihashi, R. und Tchobanoglous, G. (2007) Water reuse: issues, technologies, and applications, McGraw-Hill Professional, New York, USA.

ATV-A 131 (2000) ATV-Arbeitsblatt 131, Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen, Hennef, Mai 2000

Aygun, A. and Yilmaz, T. (2010) Improvement of coagulation-flocculation process for treatment of detergent wastewaters using coagulant aids, International Journal of Chemical and Environmental Engineering 1 (2) 97 - 101

Bacchin P., Aimar P., Field R.W. (2006) Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications, Journal of Membrane Science 281 (2006) 42–69

Baker, R.W. (2004) Membrane Technology and Applications, 2nd Edition. John Wiley and Sons, Ltd., England.

Barel, A., Paye, M., Maibach, H. (2009) Handbook of cosmetic science and technology, ISBN-13: 978-1-4200-6963-1

Bautista, J., Jover, M., Gutiérrez, J.F., Corpas, R., Cremades, O., Fontiveros, E., Iglesias, F., Vega, J. (2001) Preparation of crayfish chitin by in situ lactic acid production, Process Biochem. 2001, 37, 229–234.

Beski S., Swick R., Iji P. (2015) Specialized protein products in broiler chicken nutrition: A review, Animal Nutrition 1 (2015) 47 – 53

Bellona, C., Drewes, J. (2005) The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes, Journal of Membrane Science 249 (2005) 227–234

Benhabiles M.S., A. N., Drouiche N., Lounici H., Pauss A., Goosen M.F.A., Mameri N. (2013). Protein recovery by ultrafiltration during isolation of chitin from shrimp shells Parapenaeus longirostris. Food Hydrocolloids, 28-34.

Berg, P. (2002) Rückhaltung von in der Trinkwasseraufbereitung relevanten organischen Spurenstoffen durch Nanofiltrationsmembranen, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg

Boisen S., Hvelplund T., Weisbjerg M.R. (2000) Ideal amino acid profiles as a basis for feed protein evaluation, Livestock Production Science 64 (2000) 239–251

Braeken, L., van der Bruggen, B., Vandecasteele, C. (2004) Regeneration of brewery wastewater using nanofiltration,Water Res. 38 (13) (2004) 3075–3082.

Braha, A., Groza, G. (2006) Moderne Abwassertechnik, ISBN 3-527-31270-6

Brans, G., Schröen, C.G.P.H., van der Sman, R.G.M., Boom, R.M. (2004) Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges, Journal of Membrane Science 243 (2004) 263–272.

Brinkmeyer, J. (2008) Membranbioreaktoren mit organischen und anorganischen getauchten Niederdruckmembranen, Dissertation, Leibniz Universität Hannover

Brookes G. (2001) The EU animal feed sector: protein ingredient use and implications of the ban on use of meat and bonemeal, Internetzugriff am 22.03.2017 www.pgeconomics.co.uk/pdf/mbmbanimpactjan2001.pdf

Bruin, S., Kikkert, A., Weldring J. A. G., Hiddink, J. (1980) Overview of concentration polarization in ultrafiltration, Desalination 35, 223-242.

Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) (2014) Forschungsagenda Green Economy

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMU) (2015) Deutsches Ressourceneffizienz-programm (ProgRess) - Programm zur nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen, veröffentlicht am 02.2015, Berlin

Campaniello, D., Bevilacqua, A., Sinigaglia, M., Corbo, M.R. (2008) Chitosan: Antimicrobial activity and potential applications for preserving minimally processed strawberries, Food Microbiol. 2008, 25, 992–1000.

Cassano, A., Adzet, J., Molinari, R., Buonomennac, M.G., Roig, J.,Drioli, E. (2003) Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry, Water Research 37 (10), 2426–2434.

Cauwenberg, P., Linclau, E. (2015) Recuperation of detergents from rinsing water by nanofiltration in an industrial environment, Tagungsbeitrag an der IWA Resource Recovery Conference 31.08. – 02.09.2015

Chang, I.-S., Le Clech, P., Jefferson, B., Judd, S. (2002) Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment, Journal of Environmental Engineering 128 (11) 1018 - 1029

Chen, V., Fane, A.G., Madaeni, S., Wenten, I.G. (1997) Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation. Journal of Membrane Science, 125, 109-122.

Cheryan, M. (1990) Handbuch Ultrafiltration, ISBN 978-3925673870

Cordaro, B. (2015) Opportunities in the Middle Eastern and Turkish hair care market. In-Cosmetics 2015, http://www.in-cosmetics.com/RXUK/RXUK_InCosmetics/2015-Website/Documents/in-cos15,%20D2,%20Opportunities%20in%20the%20Middle%20Eastern%20and%20Turkish%20hair%20care%20market,%20Benedetta%20Cordaro.pdf?v=635651380061715191, Zugriff am 07.07.2016

Cosgrove T. (2009) Colloid Science: Principles, methods and applications, ISBN 9781405126731.

Cros, S., Lignot, B., Jaouen, P., Bourseau, P. (2006) Technical and economical evaluation of an integrated membrane process capable both to produce an aroma concentrate and to reject clean water from shrimp cooking juices. Journal of Food Engineering 77, 697–707.

DECHEMA (2014) Trends und Perspektiven in der industriellen Wassertechnik, Rohwasser-Prozess-Abwasser, ISBN 978-3-89746-153-6

DESTATIS (2012) Verteilung des Wassereinsatzes im verarbeitenden Gewerbe in Deutschland nach Branche im Jahr 2010, veröffentlicht im November 2012, Online-Zugriff am 21.09.2016

DESTATIS (2013a) Entnommene Wassermenge in Deutschland nach Wirtschaftszweig im Jahr 2010, veröffentlicht im September 2013, Online-Zugriff am 21.09.2016

DESTATIS (2013b) Entnommene Wassermenge der deutschen Industrie nach Verwendungszweck im Jahr 2010, veröffentlicht im September 2013, Online-Zugriff am 21.09.2016

DESTATIS (2016a) Umweltnutzung und Wirtschaft, Tabellen zu den Umweltökonomischen Gesamtrechnungen, Teil 4: Rohstoffe, Wassereinsatz, Abwasser, Abfall, erschienen am 08.12.2015, aktualisiert am 08.03.2016, Wiesbaden

DESTATIS (2016b) Entnommene Wassermenge der deutschen Industrie nach Verwendungszweck im Jahr 2013, veröffentlicht im Oktober 2016, Online-Zugriff am 30.10.2018

Dhouib, A., Hamad, N., Hassaïri, I., Sayadi, S., (2003) Degradation of anionic surfactants by Citrobacter braakii, Process Biochemistry 38 (2003), 1245-1250.

Dıaz-Rojas E. I., Arguelles-Monal W. M., Higuera-Ciapara I., Hernandez J., Lizardi-Mendoza J., Goycoolea F. M. (2006) Determination of chitin and protein contents

during the isolation of chitin from shrimp waste, Macromolecular Bioscience (2006) Vol. 6, 340 – 347, DOI: 10.1002/mabi.200500233

DIN EN 12260:2003-12 (2003) Bestimmung von Stickstoff - Bestimmung von gebundenem Stickstoff (TNb) nach Oxidation zu Stickstoffoxiden

DIN EN 25663:1993-11 (1993) Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs, Verfahren nach Aufschluß mit Selen

Drioli, E., Giorno L. (2016) Encyclopedia of Membranes, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, DOI 10.1007/978-3-662-44324-8

DWA (2007) DWA Themen „Aufbereitung von Industrieabwasser und Prozesswasser mit Membranverfahren und Membranbelebungsverfahren“ November 2007, ISBN 978-3-940173-28-7, Hennef

DWA (2009) Industrieabwasserbehandlung, ISBN 3-957-73153-4, Hennef

DWA (2013a) Merkblatt DWA-M 229-1 Systeme zur Belüftung und Durchmischung von Belebungsanlagen Teil 1: Planung, Ausschreibung und Ausführung, Hennef, Mai 2013

DWA (2013b) Arbeitsblatt DWA-A 216 Energiecheck und Energieanalyse – Instrumente zur Energieoptimierung von Abwasseranlagen, Hennef, Juli 2013

El-Gohary, F., Tawfik A., Mahmoud U. (2010) Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater, Desalination 252 (2010) 106–112

Ellouze E., Tahri N., and Amar R. B. (2012), Enhancement of textile wastewater treatment process using Nanofiltration, Desalination 286 (2012) 16–23

Englisch, R. (2006) Treatment of wastewater from a brewery to reusability, Dissertation, RWTH Aachen, 2006.

EnviroChemie (2016) Informationsaustausch im Rahmen des Forschungsprojektes A-KIZ – TP4

Espinasse B., Bacchin P., Aimar P. (2002) On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, Desalination 146 (2002) 91 – 96

European Ecolabel (2011) Revision of Ecolabel Criteria for Laundry Detergents 2008 – 2010, Background Report, http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/documents/Laundry%20Detergents%20technical%20report.pdf, Zugriff am 07.07.2016

Exportorientierte Forschung und Entwicklung auf dem GEbiet der Wasserver- und –entsorgung (EXPOVAL) (2010) Leitfaden zur Abwassertechnologie in anderen Ländern, ISBN 3-9810255-5-5

Fajardo, P.; Martins, J.T.; Fuciños, C.; Pastrana, L.; Teixeira, J.A.; Vicente, A.A. Evaluation of a chitosan-based edible film as carrier of natamycin to improve the storability of Saloio cheese. J. Food Eng. 2010, 101, 349–356.

Falbe, J. (1987) Surfactants in consumer products – Theory, Technology and Application, ISBN 0-387-17019-7, Springer-Verlag Heidelberg 1987

Fernández E., Benito J. M., Pazos C., & Coca J. (2005). Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions. Journal of Membrane Science, 246, 1-6.

Field R. W., Wu D., Howell J. A., Gupta B. B. (1995), Critical flux concept for microfiltration fouling, Journal of Membrane Science 100, 259–272

Filipkowska, U. and Rodziewicz, J. (2011) Cyclic sorption and desorption of reactive dyes onto chitosan beads, Progress on chemistry and application of chitin and its derivatives, Polish Chitin Society, Vol. XVI, 71 – 78, 2011, ISSN 1896 – 5644

Fitzke, B. Weissroth, M. (2011) Technischer Anwendung der Nanofiltration zur Laugenrückgewinnung in der Zuckerindustrie, in Dechema Tagungsband Industrietage Wassertechnik - Management und Behandlung industrieller Roh-, Prozess- und Abwässer, 11.2011, Frankfurt

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) (1997) Aquaculture Feed and Fertilizer Resource Atlas of the Philippines by Philip S. Cruz in Fisheries Technical Paper 366, Rome, Italy, ISBN 92-5-104044-3.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) (2004) Protein sources for the animal feed industry, Rome, Italy, ISBN 92-5-105012-0.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) (2006) Livestock's long shadow: environmental issues and options, by H. Steinfeld, P. Gerber, T. Wassenaar, V. Castel, M. Rosales & C. de Haan. Rome

Food and agriculture organization of the United Nations (FAO) (2012) The state of world fisheries and aquaculture 2012, ISBN 978-92-5-107225-7

Förster, J. (2014) Cooling for electricity production dominates water use in industry, Eurostat Statistics in focus 14/2014, ISSN 2314-9647, Catalogue number KS-SF-14-014-EN-N

Futtermittelverordnung FuttMV (2011) letzte Änderung am 27.07.2011, Internetzugriff am 07.07.2012 https://www.gesetze-im-internet.de/futtmv_1981/index.html

Judd, S. (2010) The MBR book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment, ISBN 9781843395188

Gallenkemper, M. (2005) Verhalten endokrin wirksamer Substanzen bei der Nanofiltration von wässrigen Medien, Dissertation, RWTH Aachen

General Statistic Office of Vietnam (GSO) (2018) National Accounts and State Budget, https://www.gso.gov.vn/default_en.aspx?tabid=775, Zugriff vom 03.11.2018

Germany Trade and Invest GmbH (GTAI) (2018) Wirtschaftsstruktur Vietnam, Vietnams Unternehmen müssen in die Zukunft investieren, Online am 11.01.2018, https://www.gtai.de/GTAI/Navigation/DE/Trade/Maerkte/Geschaeftspraxis/wirtschaftsstruktur-und-chancen,t=wirtschaftsstruktur--vietnam,did=1846738.html, Zugriff vom 03.11.2018

Gilbert R. (2004) The world animal feed industry in FAO proceedings “Protein sources for the animal feed industry”, ISBN 92-5-105012-0.

Gildberg A., Stenberg E. (2001) A new process for advanced utilization of shrimp waste. Process Biochem. 2001, 36, 809–812. Doi: 10.1016/S0032-9592(00)00278-8

Global Aquaculture Alliance (GAA) (2016) GOAL Shrimp Production Survey: Recovery coming - Report forecasts global production rebound through 2017, http://advocate.gaalliance.org/goal-shrimp-production-survey-recovery-coming/, Zugriff vom 07.03.2016

Goers B., Wozny G. (2000). Flexible design and operation of a two-step UF/NF system for product recovery from rinsing waters in batch production. Water Science & Technology, 41(10-11), 93-100.

Goers B., Mey J., Wozny G. (2000) Optimised product and water recovery from batch-production rinsing waters, Waste Management (20) 651-658.

Goers B., Forstmeier M., Wendler B. and Wozny G. (2003) A systematic approach for water network optimisation with membrane processes, Resources, Conservation and Recycling (37) 217-226

Greenlee, L.F., Lawler, D.F., Freeman, B.D., Marrot, B., Moulin, P. (2009) Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today’s challenges. Water Research 43 (9), 2317–2348.

Gu, T., Zhu, B.-Y. (1990) The S-type isotherm equation for adsorption of nonionic surfactants at the silica gel-water interface, Colloids Surf. 44 (1990) 81–87

Hamburgisches WeltWirtschaftsInstitut (HWWI) (2005) Strategie 2030 - Ernährung und Wasser, November 2005, Hamburg

Handbook of Green Chemicals (2004) 2nd Edition, Synapse Information Resources Inc., ISBN 1-890595-79-9

Henderson, B., Steinfeld, H. (2012) Livestock resources and environmental issues in Asia. FAO proceeding Asian livestock: Challenges, opportunities and the response, August 2012, ISBN 978-92-5-107454-1.

Hilala, N., Al-Abria, M., Al-Hinaib, H., Abu-Arabic, M. (2008) Characterization and retention of NF membranes using PEG, HS and polyelectrolytes, Desalination 221 (2008) 284–293

Hillenbrand, T., Sartorius, C., Walz, R. (2008) Technische Trends der industriellen Wassernutzung – Arbeitspapier, Fraunhofer Institut System- und Innovationsforschung (ISI), Karlsruhe, Oktober 2008.

Hochstrat, R., Wintgens, T., Melin, T. (2008) Development of integrated water reuse strategies, Desalination 218 (1-3) 208-217

Holmberg, K., Bo, J., Kronberg, B., Lindman, B. (2002) Surfactants and polymers in aqueous solution, John Wiley and Sons Ltd., ISBN-10 0471498831.

Hong, T., Iwashita, K., Shiraki, K. (2018) Viscosity Control of Protein Solution by Small Solutes: A Review, Current Protein and Peptide Science, 2018, 19, 746-758

Huang, D., Wang, W., Kang, Y., Wang, A. (2012) Chitin and chitosan as multipurpose natural polymers for groundwater arsenic removal and As2O3 delivery in tumor therapy, J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. 2012, 49, 971–979.

Ibrahim, H. M., Salama, M. F., El-Banna, H. A. (1999) Shrimp's waste: Chemical composition, nutritional value and utilization, Nahrung 43 (1999) Nr. 6, 418 – 423

International Feed Industry Federation (IFIF) (2015) Annual Report 2014/2015, Internetzugriff am 30.03.2017 http://annualreport.ifif.org/

Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW) (2015) Jahresbericht 2015, http://www.ikw.org/fileadmin/content/downloads/IKW-Allgemein/IKW_Jahresbericht_2015_2016.pdf, Zugriff am 15.10.2016

Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW) (2018) Präsentation Geschäftsführer des IKW an der Wirtschaftspressekonferenz „die Entwicklung der Schönheits- und Haushaltspflegemittel-Industrie 2018“ am 06.12.2018 in Frankfurt

Inopor (2016) Persönliche Mitteilung über die Richtpreise nach Membranen, Geometrien und Filterfläche, Email vom 27.04.2016

IWA Resource Recovery Cluster (2016) State of the Art Compendium Report on Resource Recovery from Water

Jegatheesan, V., Pramanik, B. K., Chen, J., Navaratna, D., Chang, C., Shu, L. (2016) Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review, Bioresource Technology 204 (2016) 202–212

Jayakumar, R., Menon, D., Manzoor, K., Nair, S.V., Tamura, H. (2010) Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials—A short review. Carbohydr. Polym. 2010, 82, 227–232.

Jiao, B., Cassano, A., Drioli, E. (2004) Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. Journal of Food Engineering 63, 303–324

Jo, G.H., Jung, W.J., Kuk, J.H., Oh, K.T., Kim, Y.J., Park, R.D. (2008) Screening of protease-producing Serratia marcescens FS-3 and its application to deproteinization of crab shell waste for chitin extraction. Carbohydr. Polym. 2008, 74, 504–508.

Jung, W.J., Jo, G.H., Kuk, J.H., Kim, Y.J., Oh, K.T., Park, R.D. (2007) Production of chitin from red crab shell waste by successive fermentation with Lactobacillus paracasei KCTC-3074 and Serratia marcescens FS-3. Carbohydr. Polym. 2007, 68, 746–750.

Kaya Y., Barlas H., & Arayici S. (2009). Nanofiltration of Cleaning-in-Place (CIP) wastewater in a detergent plant: Effects of pH, temperature and transmembrane pressure on flux behavior. Separation and Purification Technology, 65, 117-129.

Kersten J., Rohde H.-R., Nef E. (2010) Mischfutterherstellung: Rohware, Prozesse, Technologie, Ausgabe Oktober 2010, ISBN 978-3862630011

Kessler, H. G. (2002) Food and Bio Process Engineering - Dairy Technology, Verlag A. Kessler, ISBN 3-9802378-5-0

Korzenowski C., B.O. Martins M., Moura Bernardes A., Zoppas Ferreira J., C.N.F. Duarte E., & Norberta De Pinho M. (2012) Removal of anionic surfactants by nanofiltration. Desalination and Water Treatment, 44, 269-275.

Koros W. J., Ma Y. H. und Shimidzu T. (1996) Terminology for membranes and membrane processes, Pure & Appl. Chem., Vol. 68, No. 7, 1479-1489

Kowalska I. und Klimonda A. (2017) Application of nanofiltration membranes for removal of surfactants from water solutions, E3S Web of Conferences 17, 00044, DOI: 10.1051/e3sconf/20171700044

Kirchgeßner, M., Roth, F. X., Schwarz, F. J., Stangl, G. I. (2008) Tierernährung, DLG-Verlag GmbH, Frankfurt

KrWG (2012) Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz – KrWG)

Lau, W. J., Ismail, A. F., Misdan, N., Kassim, M. A. (2012) A recent progress in thin film composite membrane: a review. Desalination 287 (15), 190–199.

Lee, P. O. (2005) Water management issues in Singapore, Water in mainland Southeast Asia, Siem Reap, Cambodia

Lertsutthiwong, P., How, N. C., Chandrkrachang, S., Stevens, W. F. (2002) Effect of Chemical Treatment on the Characteristics of Shrimp Chitosan, Journal of Metals, Materials and Minerals (2002) Vol. 12 No. 1 pp. 11-18, 2002

Letterman, R. D. (1999) Water quality and treatment: A handbook of community water supplies (R. D. Lettermann Ed. Vol. Fifth Edition): McGRAW-HILL, INC.

Lewis, M. A. (1991) Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: A review and risk assessment, Water Research (1991) Vol. 25, Issue 1, 101-113

Li, X. H., Li, J. X., Wang, J., Wang, H., He B. Q., Zhang H. W. (2013) Ultrasonic visualization of sub-critical flux fouling in the double-end submerged hollow fiber membrane module. Journal of Membrane Science 444 (2013) 394–401

Lin, S. H., Lin, C. M., Leu, H. G. (1999) Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by fenton oxidation, Water Research 33 (7) 1735 – 1741, 1999

Lin, H. J., Gao, W. J., Meng, F., Liao, B., Leung, K., Zhao, L., Chen, J., Hong, H. (2012) Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment: A Critical Review, Environmental Science and Technology 42(7) 677-740

Linclau, E., Ceulemans, J., De Sitter, K., Cauwenberg, P. (2016) Water and detergent recovery from rinsing water in an industrial environment, Water Resources and Industry 14 (2016) 3–10

Linn, T. (1998) Möglichkeiten und Grenzen der Behandlung von hochbelasteten Abwässern durch Umkehrosmose, Hochdruck-Umkehrosmose und Nanofiltration, Dissertation, RWTH Aachen

Lipnizki, F. (2010) Membrane Technology, Volume 3: Membranes for Food Applications. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

L´Oréal (2017) Registration Document, Annual Financial Report – Integrated Report Corporate and Social Responsability

Macedonio, F., Curcio, E., Drioli, E. (2007) Integrated membrane systems for seawater desalination: energetic and exergetic analysis, economic evaluation, experimental study. Desalination 203, 260–276.

Mahmoud, N. S., Ghaly, A. E., Arab, F. (2007) Unconventional approach for demineralization of deproteinized crustacean shells for chitin production, Amer. J. Biochem. Biotech. 3 (1), 1-9.

Manni, L., Ghorbel-Bellaaj, O., Jellouli, K., Younes, I., Nasri, M. (2010) Extraction and characterization of chitin, chitosan, and protein hydrolysates prepared from shrimp waste by treatment with crude protease from Bacillus cereus SV1, Appl. Biochem. Biotechnol. 2010, 162, 345–357.

Madaeni, S. S., Fane, A. G., Wiley, D. E. (1999) Factors influencing critical flux in membrane filtration of biomass. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74, 539-543

Massard G., Leuenberger H., Tran D. D. (2018) Standards requirements and a roadmap for developing eco-industrial parks in Vietnam, Journal of Cleaner Production 188 (2018), 80-91

Mänttäri M., Nyström M. (2000) Critical flux in NF of high molar mass polysaccharides and effluents from the paper industry, Journal of Membrane Science 170 (2000) 257–273

Melin, T., Rautenbach, R. (2007) Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg

Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV) (2003) Abwasserreinigung mit Membrantechnik - Membraneinsatz im kommunalen und industriellen Bereich, ISBN 3-9808617-0-8, Düsseldorf, 2003

Modrzejewska, Z. (2011) Characterization of water state in chitosan hydrogel membranes. Progress on chemistry and application of chitin and its derivatives, Polish Chitin Society, Vol. XVI, 49 –59, 2011, ISSN 1896 – 5644

Ministry of Industry and Trade (MOIT) (2015) Vorschrift über den Strompreis (Quyet dinh – Quy dinh ve gia ban dien Nr. 2256/QD-BCT) vom 12.03.2015

Mulder, M. (1991) Basic principles of membrane technology, 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers, 1991

Mullet, M., Fievet, P., Reggiani, J. C., Pagetti, J. (1997) Surface electrochemical properties of mixed oxide ceramic membranes: Zeta-potential and surface charge density, Journal of Membrane Science 123 (1997) 255-256

Myers, D. (2006) Surfactant science and technology, 3. Ed., John Wiley & Sons, Inc., ISBN: 978-0-471-68024-6.

Nabetani, H., 1996. Development of a membrane system for highly concentrated fruit juice. Journal of Membrane (Japanese) 21 (2), 102–108.

Narkis, N., Weinberg, H. (1989) Removal of surfactants from effluents, Journal of Tenside, Surfactants, Detergents 26 (1989) 6, 400 – 405.

Niewersch, C. (2013) Nanofiltration for Phosphorus Recycling from Sewage Sludge, Dissertation, RWTH Aachen

Nilson, J.A., DiGiano, F.A. (1996), Influence of NOM composition on Nanofiltration. Journal of the American Water Works Association 88 (5), 53–66.

Ng, W. J. (2006) Industrial Wastewater Treatment, ISBN 1-86094-580-5, London, 2006

Ngoan, L.D, Lindberg, J.E, Ogle, B., Thomke, S. (2000) Anatomical proportions and chemical and amino acid composition of common shrimp species in central Vietnam, Asian-Australasian Journal of animal sciences (2000) Vol. 13, No. 13, pp 1422-1428

Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) (2012) OECD Environmental Outlook to 2050, ISBN 978-92-64-12224-6, Online-Zugriff am 20.09.2016

Paphane, B. D., Ramirez, L. L. Z. (2013) Chemical pre-treatment of anionic surfactants contaminated waste water at Enaspol A. S. using H2O2/UV Light Waste Water Pretreatment method, Journal Environmental Analytical Toxicology 3 (4), 2013

Parthiban, F., Balasundari S., Gopalakannan A., Rathnakumar K. und Felix, S. (2017) Comparison of the Quality of Chitin and Chitosan from Shrimp, Crab and Squilla Waste, Current World Environment, Vol. 12, No. (3) 2017, 672-679

Peinemann, K.-V., Nunes, S. P. (2006) Polymermembranen 1 – 18, in Ohlrogge K., Ebert K. (206) Membranen - Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, Wiley-VCH Verlag, ISBN 978-3-527-66033-9

Persönliche Mitteilung (2014) Statistische Betriebsdaten von dem lokalen Chitin-Hersteller im Mekong-Delta, Vietnam, Dezember 2014

Pontalier P., Ismail A., Ghoul M. (1997) Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes, Separation and Purification Technology 12 (1997) 175 – 181

Puhlfürß, P., Voigt, A., Weber, R., Morbé, M. (2000) Microporous TiO2 membranes with a cut off <500 Da, Journal of Membrane Science 174 (2000) 123–133

QCVN 01-10: 2009/BNNPTNT (2009) National technical regulation Animal feeding stuffs – Maximum level of antibiotics, microorganism ad heavy metals in completed feeds for chickens, Hanoi, Vietnam

QCVN 01-11: 2009/BNNPTNT (2009) National technical regulation Animal feeding stuffs – Maximum level of antibiotics, microorganism ad heavy metals in completed feeds for ducks, Hanoi, Vietnam

QCVN 01-12: 2009/BNNPTNT (2009) National technical regulation Animal feeding stuffs – Maximum level of antibiotics, microorganism ad heavy metals in completed feeds for pigs, Hanoi, Vietnam

QCVN 01-13: 2009/BNNPTNT (2009) National technical regulation Animal feeding stuffs – Maximum level of antibiotics, microorganism ad heavy metals in completed feeds for calves and beef cattle, Hanoi, Vietnam

QCVN 40:2011/BTNMT (2011) National Technical Regulation on Industrial Wastewater, 28.12.2011

Ravindran, V. (2013) Poultry feed availability and nutrition in developing countries: main ingredients used in poultry feed formulations, FAO Poultry development review 2013, Rome, Italy, ISBN 978-92-5-108067-2

Ravanchi, M.T., Kaghazchi, T., Kargari, A. (2009) Application ofmembrane separation processes in petrochemical industry: a review, Desalination 235 (1–3), 199–244

Rayess Y. El, Albasia C., Bacchin P., Taillandier P., Mietton-Peuchot M., and Devatine A. (2011), Cross-flow microfiltration of wine: Effect of colloids on critical fouling conditions, Journal of Membrane Science 385– 386 (2011) 177– 186

Roberts, G. A. F. (2008) Thirty years of progress in chitin and chitosan, Progress on chemistry and application of chitin and its derivatives, Polish Chitin Society, Vol. XIII, 7 – 15, 2008, ISSN 1896 – 5644

Rosenwinkel, K.-H. (2002) Kreislaufführung und Ressourcenschonung, in ATV-DVWK Behandlung von Industrie- und Gewerbeabwasser, ISBN 3-935 669-88-7, März 2002, Kassel

Rott, U., Minke, R. (2002) Teilstrombehandlung in der Textilveredelungsindustrie, in ATV-DVWK Behandlung von Industrie- und Gewerbeabwasser, ISBN 3-935 669-88-7, März 2002, Kassel

Rögener, F., Ban, A., Buchloh, D., Reichardt, T. (2011) Rückgewinnung von Wertmetall aus Abwässern und Abfällen von Edelstahlkaltwalzwerken, in Dechema Tagungsband Industrietage Wassertechnik - Management und Behandlung industrieller Roh-, Prozess- und Abwässer, 11.2011, Frankfurt

Sánchez, R., Stringari, G.B., Franco, J.M., Valencia, C., Gallegos, C. (2011) Use of chitin, chitosan and acylated derivatives as thickener agents of vegetable oils for bio-lubricant applications, Carbohydr. Polym. 2011, 85, 705–714

Salehi, F. (2008) Untersuchungen zu Stofftransportphänomenen bei der Nanofiltration organischer Spurenstoffe am Beispiel endokrin wirksamer Substanzen, Dissertation, RWTH Aachen

Salehi, F. (2014) Review - Current and future applications for nanofiltration technology in the food processing, Food and Bioproducts processing 92 (2014) 161–177

Shahidi, F., Arachchi, J. K. V., Jeon Y.-J. (1999) Food applications of chitin and chitosan, Trends in Food Science and Technology 10 (1999) 37 – 51

Schneider, G. (1993) Trennverfahren von Nanofiltrationsmembranen, Dissertation, RWTH Aachen

Schrader, K. (1989) Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, ISBN 3-7785-1491-1, Verlag Heidelberg

Schramm, L.L., E.N. Stasiuk, D.G. Marangoni (2003) Surfactants and their applications, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C Phys. Chem. 99 (2003) 3–48.

Schriftliche Mitteilung (2015) Mindestanforderung zur Einleitung in die zentrale Kläranlage des Industrieparks Dong An, Binh Duong Provinz, Anlagebetreiber, Email vom 10.02., 27.02, 06.03.2015

Sim, S.T.V., Taheri, A.H., Chong, T.H., Krantz, W.B., Fane, A.G. (2014), Colloidal metastability and membrane fouling – Effects of crossflow velocity, flux, salinity and colloid concentration, Journal of Membrane Science 469 (2014) 174–187

Simon, A., Penpenic, L, Gondrexon, N., Taha, S., Dorange, G. (2000) A comparative study between classical stirred and ultrasonically assisted dead-end ultrafiltration Ultrasonics Sonochemistry 7 (2000) 183 – 186

Smulders, E. (2012) Laundry Detergents, ISBN 3-527-30520-3, Weinheim, 2002

Sparks, T., & Chase, G. (2011) Filters and filtration handbook (Vol. 6th Edition), Oxford: Butterworth-Heinemann.

Statista Consumer Market Outlook (2017) Home and Laundry Care Report 2017 - Laundry Care

Statista Consumer Market Outlook (2018) Cosmetics & Personal Care Report 2018 – Hair Care

Statista (2018a) Statista Consumer Market Outlook – Alles über Konsumgütermärkte, Marktverzeichnis Waschmittel nach Regionen, https://de.statista.com/outlook/60010000/137/waschmittel/deutschland, Zugriff vom 12.12.2018

Statista (2018b) Statista Consumer Market Outlook – Alles über Konsumgütermärkte, Marktverzeichnis Haarpflege nach Regionen, https://de.statista.com/outlook/70040000/137/haarpflege/deutschland, Zugriff vom 12.12.2018

Súarez, L., Díez, M. A., García, R., Riera, F. A. (2012) Membran Technology for the recovery of detergent compounds: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18 (2012) 1859 – 1873

Sutzkover-Gutman, I., Hasson, D., Semiat, R. (2010) Humic substances fouling in ultrafiltration processes, Desalination 261, 218–231.

Synowiecki, J., Al-Khateeb, N.A (2003) Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2003, 43, 145–171.

Tchobanoglous, G., Stensel, D., Tsuchihashi, R., Burton, F., Abu-Orf, M., Bowden, G., et al. (2014). Wastewater engineering: Treatment and Resource recovery (Vol. Fifth Edition). New York: McGraw-Hill Education.

Tolaimate, A., Desbrières, J., Rhazi, M., Alagui, A. (2003) Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties, Polymers 2003, 44, 7939–7952.

Trang, S. T., Pham, T. D. P., Nguyen, C. M., Ngo, T. L. (2009) Improving the efficiency of the chitin production process from shrimp waste by using formic acid einsilage, Tap chi Khoa Hoc Cong Nghe Thuy San (4), 34-38 (in Vietnamesisch)

Trang, S. T., Pham, T. D. P (2012) Bioactive Compounds from By-Products of Shrimp Processing Industry in Vietnam Journal of Food and Drug Analysis, 20(1), 194-197.

Trüeb, R. M. (2007) Shampoos: Inhaltsstoffe, Wirkungen und Nebenwirkungen. Journal der Deutschen Dermatologischen, 5(5), 356 - 366.

Umbach, W. (2004) Kosmetik und Hygiene - von Kopf bis Fuß, 3. Auflage, Wiley-VHC Verlag, Weinheim, ISBN 3-527-30996-9

Umweltbundesamt (UBA) (2007) Umweltdaten Deutschland 2007, Nachhaltig wirtschaften - Natürliche Ressourcen und Umwelt schonen, Umweltbundesamt, https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/umweltdaten-deutschland-2007, veröffentlich vom 11. 2007, Online-Zugriff vom 26.09.2016

Umweltbundesamt (UBA) (2010) Rohstoffeffizienz Wirtschaft entlasten, Umwelt schonen, http://www.myreach.eu/images/cis_herzog/download/Rohstoff-BMU.pdf, veröffentlich vom 11. 2010, Online-Zugriff vom 26.09.2016

Umweltbundesamt (UBA) (2015) Maßnahmen der Ressourceneffizienzpolitik, https://www.umweltbundesamt.de/daten/rohstoffe-als-ressource/massnahmen-der-ressourceneffizienzpolitik, veröffentlich vom 15.06.2015, Online-Zugriff vom 20.09.2016

United Nations Environment Programme (UNEP) (2011), Decoupling Natural Resource Use and Environmental Impacts from Economic Growth, ISBN 978-92-807-3167-5

United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) (2016) Eco-industrial park initiative for sustainable industrial zones in Vietnam, https://eipvn.org/gioi-thieu-du-an/, Zugriff vom 06.12.2018

Vázquez, J. A., Rodríguez-Amado, I., Montemayor, M. I., Fraguas, J., González, M., Murado, M. A. (2013) Chondroitin sulfate, hyaluronic acid and chitin/chitosan production using marine waste sources: Characteristics, Applications and Eco-Friendly Processes: A Review, Marine Drugs 2013, 11, 747-774, doi:10.3390/md11030747

Van den Berg, G. B., Racz, I. G., Smolders, C. A. (1989) Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration. Journal of Membrane Science, 47, 25-51.

Van der Bruggen, B., Mänttäri, M., Nyström, M. (2008) Drawbacksof applying nanofiltration and how to avoid them: a review.Separation and Purification Technology 63, 251–263

Vandanjon, L., Cros, S., Jaouen, P., Quéméneur, F., Bourseau, P. (2002) Recovery by nanofiltration and reverse osmosis of marine flavours from seafood cooking waters. Desalination144, 379–385.

Van Duijn, A. P., Beukers, R., van der Pijl, W. (2012) The Vietnamese seafood sector - A value chain analysis, http://edepot.wur.nl/237935, Online-Zugriff vom 16.04.2014

Verein Deutscher Ingenieure (VDI) (2014) Trends und Perspektiven in der industriellen Wassertechnik Rohwasser – Prozess - Abwasser, Positionspaper der Prozess-Net-Fachgruppe „Produktionsintegrierte Wasser- und Abwassertechnik", VDI, Dechema, Frankfurt, März 2014

Vietfish International (2014) Article APA13 addresses broad aspects of aquaculture in Asia – Pacific, Vol. 11, Issue 01 (57) Jan – Feb 2014, 9 – 11, ISSN 1859 – 1183

Vietnam Association of Seafood Exporters and Producers (VASEP) (2016a) Report on Vietnam Seafood export in 2015, Ausgabe am 29.01.2016, in Vietnamesisch

Vietnam Association of Seafood Exporters and Producers (VASEP) (2016b) Seadfood Export Statistics, http://seafood.vasep.com.vn/50/statistics/shrimp.htm, Online-Zugriff vom 07.03.2016

Vietnam Food (VNF) (2015) SSE Manufacturing Process, Firma Broschüre und Präsentation, 11.2015

Vith, C., Fischer, P., Köppl, S. (2011) Stoffliche und energetische Verwertung von Molke im Spannungsfeld von wirtschaftlicher und technologischer Machbarkeit, in Dechema Tagungsband Industrietage Wassertechnik - Management und Behandlung industrieller Roh-, Prozess- und Abwässer, 11.2011, Frankfurt

Voigt, I., Tudyka, S. (2006) Keramische Membranen und Hohlfasern 103 - 145, in Ohlrogge K., Ebert K. (206) Membranen - Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, Wiley-VCH Verlag, ISBN 978-3-527-66033-9

Voigt, I., Adler, J., Weyd, M., Kriegel, R. (2013) Ceramic Filters and Membranes in Ceramics Science and Technology, Volume 4, Applications, 1st Edition von Ralf Riedel, R. und Chen I. W. (Editor), ISBN 978-3527311491

Vriens, L, Nihoul, R., Verachtert, H. (1989) Activated sludge as animal feed, Biological Wastes 27 (3) 161-207

Wagner, G. (2010) Waschmittel: Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit (Vol. 4. Auflage) Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Wang, X., Song, Y. and Mai, J. (2008) Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulphate, Journal of Hazardous Materials 160, 344–348, 2008

Wasserhaushaltsgesetz (WHG) (2009) Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts

Weber, R. (2001) Charakterisierung, Stofftransport und Einsatz keramischer Nanofiltrationsmembranen, Dissertation, Universität des Saarlandes Saarbrücken

Weber, R., Chmiel, H., Mavrov, V. (2003) Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membranes, Desalination 157 (2003) 113-125

Wendler B., Kozariszczuk M. (2015) Stahlindustrie: Abwasservermeidung und Wasserkreislaufführung, wwt-online.de, Ausgabe 09/2015, S. 15-18

Wied, T., Brüggemann, A. (2009) KfW-Research, Perspektive Zukunftsfähigkeit – Steigerung der Rohstoff- und Materialeffizienz, Beitrag Material- und Rohstoffeffizienz in Unternehmen, KfW Bankengruppe, Frankfurt

Wu, D.X., Howell, J.A., Field, R.W. (1999) Critical flux measurement for model colloids. Journal of Membrane Science, 152, 89-98

Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S. A., Wert, E. C. (2006) Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products, Journal of Membrane Science 270 (2006) 88–100

Zhang, J., Xia, W., Liu, P., Cheng, Q., Tahirou, T., Gu, W., Li, B. (2010) Chitosan modification and pharmaceutical/biomedical applications. Mar. Drugs 2010, 8, 1962–1987.

Zhao, L., Xia, W. (2009). Stainless steel membrane UF coupled with NF process for the recovery of sodium hydroxide from alkaline wastewater in chitin processing. Desalination, 249, 774-780

8 Anhang

8.1 Ergänzung zu Kapitel 3.2.1

Tabelle 48: Verwendete Schnelltests mit Angabe des Messbereichs

Parameter	Testbezeichnung	Messbereich [mg/L]
CSB	LCK 514	100 - 2.000
	LCK 314	15 - 150
TN_b	LCK 338	20 – 100
	LCK 238	5 - 40
NH_4-N	LCK 302	47 - 130
	LCK 303	2 - 47
PO_4-P	LCK 350	2 - 20
Kationische Tenside	LCK 331	0,2 - 2,0
Anionische Tenside	LCK 332	0,2 - 2,0
Nichtionische Tenside	LCK 333	0,2 - 6,0
Sulfat	LCK 353	150 - 900
	LCK 153	40 – 150

8.2 Ergänzung zu Kapitel 3.2.2.2

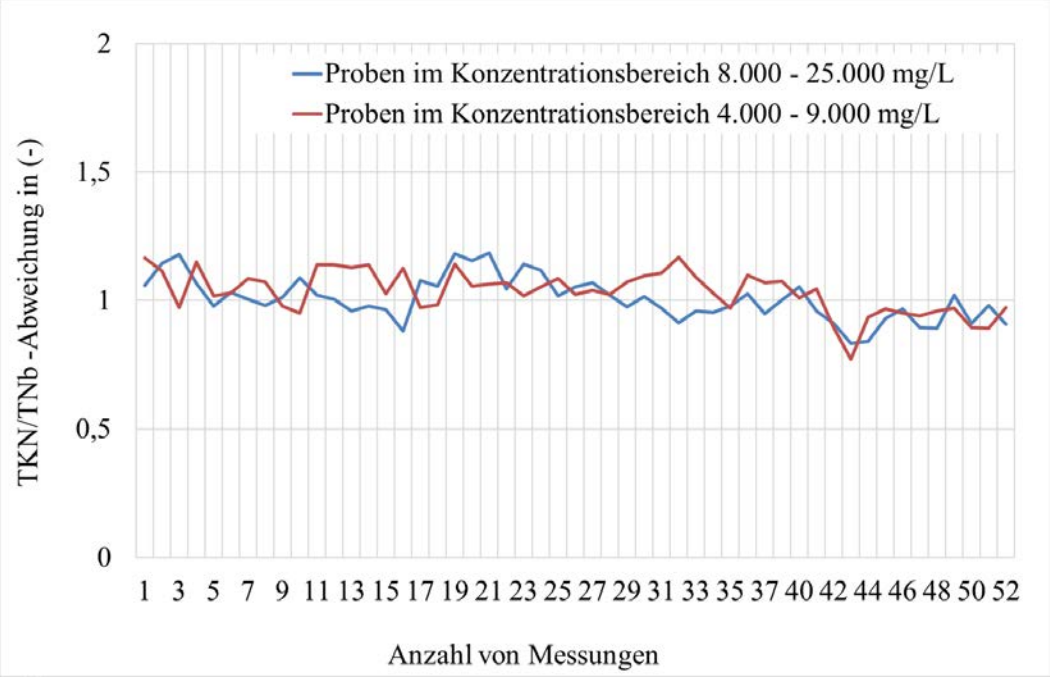


Abbildung 89: TKN/TN_b-Abweichung in unterschiedlicher Messungen

8.3 Ergänzung zu Kapitel 3.2.2.3

Tabelle 49: Parameter und verwendete Messmethode durch externe Labore

Parameter	**Messmethode**
Futtermittelanalyse nach Weender	
Trockenmasse	AOAC (1995)
Rohasche	AOAC (1995)
Rohprotein	AOAC (1995)
Verdauliche Rohprotein	AOAC (1995)
Rohfett	AOAC (1995)
NDF (in neutralen Detergentien unlösliche Fasern)	van Soest (1991)
ADF (in sauren Detergentien unlösliche Fasern)	van Soest (1991)
Bruttoenergie/Heizwert	AOAC (1995)
Aminosäure	EZ:faast - LC/MS/MS
Mikrobiologische Analyse	
Coliforme	TCVN 6187:1996
E. Coli	TCVN 6187:1996
Staphylococcus aureus	TCVN 4830:2005
Salmonella spp	TCVN 4829:2005
Streptococcus spp	TCVN 6187:1996

8.4 Ergänzung zu Kapitel 3.5.2

Tabelle 50: Verwendete Versuchslösungen in Laboruntersuchungen

Fallstudie 1	Bezeichnung
1. Screening-Versuche einstufiger und zweistufiger Filtration	
Modelllösung	M1
Modelllösung	M2
Reales NaOH-Aufschlusswasser	PW
2. Versuch zur Aufkonzentrierung mit zweistufiger UF150-MPS34	
Modelllösung	M3
Fallstudie 2	
1. Screening-Versuche mit verschiedenen Membranen	
Haarpflegeprodukt 1	HC1

Textilpflegeprodukt 1	FE1
2. Screening-Versuche mit den NF-Membranen NF270 und MPS34 mit unterschiedlichen Haarpflegemittelprodukten	
Haarpflegeprodukt 1	HC1
Haarpflegeprodukt 2	HC2
Haarpflegeprodukt 3	HC3
Haarpflegeprodukt 4	HC4
mit unterschiedlichen Textilpflegemittelprodukten	
Textilpflegeprodukt 1	FE1
Textilpflegeprodukt 2	FE2
mit Gemischen aus dem Haar- und Textilpflegemittelprodukten	
Haarpflegeprodukt 1, 3, 4 und Textilpflegeprodukt 1	GM5
Haarpflegeprodukt 3 und Textilpflegeprodukt 1	GM10
Haarpflegeprodukt 1, 3, 4 und Textilpflegeprodukt 1	GM20
3. Versuch zur Aufkonzentrierung mit MPS34	
Haarpflegeprodukt 1	HC1
Textilpflegeprodukt 1	FE1

Die Zusammensetzung der im Versuch verwendeten originellen Produkten ist Abbildung 13 und Abbildung 14 zu entnehmen.

8.5 Ergänzung zu Kapitel 3.5.3

Tabelle 51: Versuchsablauf und Einstellungen in der Rührzelle bei der Fallstudie 1

Fallstudie 1		Medium	Volumen	Transmembrandruck [bar]		
			mL	MF	UF	NF
1	Wassertest WT	VE-Wasser	100	1	5	10 – 20
2	Filtration					
2.1	Screening-Versuche	Versuchslösung	100	1	5	10, 15
2.2	Filtration zur Aufkonzentrierung	Versuchslösung	350	-	5	15

Tabelle 52: Versuchsablauf und Einstellungen in der Rührzelle bei der Fallstudie 2

Fallstudie 2		Medium	Volumen	Transmembrandruck [bar]		
			mL	MF	UF	NF
1	Wassertest WT	VE-Wasser	100	1	5	5
2	Filtration					

2.1	Screening-Versuche	Versuchslösung	100	5	5	5
2.2	Filtration zur Aufkonzentrierung	Versuchslösung	350	-	-	5

8.6 Ergänzung zu Kapitel 3.6.2

Tabelle 53: Beschreibung der Probeentnahmestellen (vgl. Abbildung 29)

Probe	Beschreibung	Prozessstufe
CP	Zulauf Filtration	
S3	Zulauf MF (Feed)	
S4	vor der MF (Bleed)	1. Filtrationsstufe
S5	Ablauf MF (Permeat)	(Mikrofiltration)
S6	Ablauf MF (Konzentrat)	
S7	Zulauf NF (Feed)	
S8	vor der NF (Bleed)	2. Filtrationsstufe
S9	Ablauf NF (Permeat)	(Nanofiltration)
S10	Ablauf NF (Konzentrat)	

Tabelle 54: Analysenprogramm

Probe	Chemische Parameter	Physikalische Parameter	Prozessstufe
Fallstudie 1			
CP	CSB, TN_b, NH_4N	AFS, TR, GR, pH, LF, T	Zulauf
S3	CSB, TN_b, NH_4N	AFS, pH, LF, T	
S4	CSB, TN_b, NH_4N	AFS, TR, GR, pH, LF, T	Mikrofiltration
S5	CSB, TN_b, NH_4N	Alkalität, pH, LF, T	
S6	CSB, TN_b, NH_4N	AFS, TR, GR, pH, LF, T	
S7	CSB, TN_b, NH_4N	AFS, pH, LF, T	
S8	CSB, TN_b, NH_4N	AFS, TR, GR, pH, LF, T	Nanofiltration
S9	CSB, TN_b, NH_4N	Alkalität, pH, LF, T	
S10	CSB, TN_b, NH_4N	AFS, TR, GR, pH, LF, T	
Fallstudie 2			
CP	CSB, Tenside	AFS, TR, GR, pH, LF, T, Alkalität	Zulauf
S7	CSB, Tenside	AFS, pH, LF, T	
S8	CSB, Tenside	AFS, TR, GR, pH, LF, T	Nanofiltration
S9	CSB, Tenside	Alkalität, pH, LF, T	
S10	CSB, Tenside	AFS, TR, GR, pH, LF, T	

8.7 Ergänzung zu Kapitel 3.6.3

Abbildung 90: Vorlagebehälter an der Produktion (links) und Stapeltank an der Versuchsanlage (rechts)

Abbildung 91: Rohrleitung des Spülwassers aus dem Sammelschacht zum IBC Containersystem an der Versuchsanlage

8.8 Ergänzung zu Kapitel 3.6.4

Tabelle 55: Betriebseinstellung beim Aufheizen

Parameter	Einheit	MF0.1	NF450	NF<300	AFC80
TMP	bar	1,5	1,5	1,5	2
v	m/s	2,5 - 3,85	2,5 - 3	3 - 3,5	5
Rückspülung (D/F/P)	-	2/15/4,5	2/15/4,5	2/5-15/4,5	-
Dauer (D)	s	2	2	2	-
Frequenz (F)	min	15	15	5 o. 15	-
Druck (P)	bar	4,5	4,5	4,5	-
Temperatur (T)	°C	30 → 70	30 → 70	30 → 70	30 → 60

Tabelle 56: Betriebseinstellung bei der Reinigung

Parameter	Einheit	MF0.1	NF450	NF<300	AFC80
TMP	bar	< 1	< 1	< 1	< 1
v	m/s	3	3	3	3
Rückspülung (D/F/P)	-	2/15/4,5	2/15/4,5	2/15/4,5	-
Dauer (D)	s	2	2	2	-
Frequenz (Fr)	min	15	15	15	-
Druck (P)	bar	4,5	4,5	4,5	-
Temperatur (T)	°C	30 → 70	30 → 70	30 → 70	30 → 55

Tabelle 57: Verwendete Reinigungsmittel und eingesetzte Massenkonzentration

	Reiniger	MF0.1	NF450	NF<300	AFC80
Fallstudie 1	Ultrasil 10	2%	2%	2%	-
	Ultrasil 75	-	2%	-	-
Fallstudie 2	Ultrasil 10	-	-	2%	0,05 - 0,4%
	SDS	-	-	0,5%	0,5%

8.9 Ergänzung zu Kapitel 3.6.5

Tabelle 58: Betriebseinstellung zum Wassertest und Salztest

Membran	MF0.1	NF450	NF<300	AFC80
Wassertest				
TMP [bar]	1,5	5	5	5, 10
v [m/s]	3	3,5	3	2
Temperatur [°C]	30 → 70	30 → 60	30 → 37	30 → 60

Salztest				
TMP [bar]	-	1,5 - 9,0	1,5 - 9,0	-
v [m/s]	-	3,5	2,5	-
Na_2SO_4	-	0,01 mol/L	0,01 mol/L	-
$MgSO_4$	-	0,01 mol/L	0,01 mol/L	-

8.10 Ergänzung zu Kapitel 3.6.6

Tabelle 59: Einstellungsvarianten von TMP und v für die einstufige Filtration

Versuchsreihe 2, Fallstudie 1 Für die einstufige Filtration mit **MF0.1**								
TMP [bar]		1,5	2	2,5	3	3,5		
v [m/s]	2,5	Beginn	→	→	→	Ende		
	3	Beginn	→	→	→	Ende		
	3,5	Beginn	→	→	→	Ende		
	3,8	Beginn	→	→	→	Ende		
Versuchsreihe 2, Fallstudie 1 und Fallstudie 2 Für die einstufige Filtration mit **NF450** und **NF<300**								
TMP [bar]		1,5	3	5	7	9		
v [m/s]	2,5	Beginn	→	→	→	Ende		
	3	Beginn	→	→	→	Ende		
	3,5	Beginn	→	→	→	Ende		
Versuchsreihe 2, Fallstudie 2 Für die einstufige Filtration mit **AFC80**								
TMP [bar]		5	7	10	12	15	17	20
v [m/s]	1,5	Beginn	→	→	→	→	→	Ende
	2	Beginn	→	→	→	→	→	Ende
	2,5	Beginn	→	→	→	→	→	Ende
	3	Beginn	→	→	→	→	→	Ende

Tabelle 60: Einstellungsvarianten von TMP und v für die zweistufige Filtration

Versuchsreihe 2, Fallstudie 1 Für die erste Filtrationsstufe mit **MF0.1**							
TMP [bar]		1,5	2	2,5	3		
v [m/s]	2,5	Beginn	→	→	Ende		
	3	Beginn	→	→	Ende		
	3,5	Beginn	→	→	Ende		
	3,8	Beginn	→	→	Ende		
Für die zweite Filtrationsstufe mit **NF450**							
TMP [bar]		3,5	4	5	6	7	8
v [m/s]	3	Beginn	→	→	→	→	Ende
	3,5	Beginn	→	→	→	→	Ende
	3,8	Beginn	→	→	→	→	Ende

8.11 Ergänzung zu Kapitel 3.6.7

Tabelle 61: Beprobung bei Versuchen zur Aufkonzentrierung und Langzeitfiltration

Ablauf	**1. Filtration**	**2. Filtration**
1. Versuchsbeginn		
Zulauf der Filtrationsstufe	CP	CP
2. Filtrationsmodus „Aufkonzentrierung“		
vol. Ausbeute von Φ=0 % bis $\Phi = \Phi_i$	S4, S5	S8, S9
3. Dauerbetrieb bei der ausgewählten Ausbeute Φ_i		
8:00 - 9:00	S4, S5	S8, S9
12:00 - 13:00	S4, S5	S8, S9
17:00 - 18:00	S4, S5, S6	S8, S9, S10

8.12 Ergänzung zu Kapitel 3.7

Tabelle 62: Verwendete Gemüsepflanzen für die Untersuchung

Nr	Botanischer Name	Deutsch
1	Basella alba	Indischer Spinat
2	Ipomoea aquatica	Wasserspinat
3	Brassica juncea L.	Senfgemüse 1

4	Brassica integrifolia	Senfgemüse 2
5	Brassica chinensis L	Senfgemüse 3
6	Brassica alboglabra	Blätterkohl

Tabelle 63: Verwendete Trennprodukte aus Filtrationsversuchen

Versuchsreihe	Filtrationsverfahren
1	Zweistufige Filtration mit MF0.1-NF450
	Konzentrat MF0.1-K
	Konzentrat NF450-K
2	Einstufige Filtration mit NF450
	Permeat NF450-P
	Konzentrat NF450-K
3	Einstufige Filtration mit NF450
	Permeat NF450-P
	Konzentrat NF450-K

Tabelle 64: Überblick der Pflanzenuntersuchung

		Versuchslösungen				Referenzlösungen	
Versuchsstraße	**1. Versuchsreihe**				**Referenzstraße**		
	Pflanzenart	Verdünnung	**MF0.1-K**	**NF450-K**		**Wasser**	**NPK**
	Indischer Spinat	1 : 10	E1	E5		R8	R9
	Indischer Spinat	1 : 50	E2	E6			
	Indischer Spinat	1 : 100	E3				
	Indischer Spinat	1 : 200	E4	E7			
	2. Versuchsreihe						
	Pflanzenart	Verdünnung	**NF450-P**	**NF450-K**		**Wasser**	**NPK**
	Indischer Spinat	1 : 10	E1	E4		R7	R8
	Indischer Spinat	1 : 50	E2	E5			
	Indischer Spinat	1 : 100	E3	E6			
	3. Versuchsreihe						
	Pflanzenart	Verdünnung	**NF450-P**	**NF450-K**		**Wasser**	**NPK**
	Wasserspinat	1 : 10	E1	E2		R3	R4
	Senfgemüse 1	1 : 10	E5	E6		R7	R 8
	Senfgemüse 2	1 : 10	E9	E10		R11	R12
	Senfgemüse 3	1 : 10	E13	E14		R15	R16
	Blätterkohl	1 : 10	E17	E18		R19	R20

Abbildung 92: Saatkörner und Keimlinge von Wasserspinat (oben) und Senfgemüse 1 (unten) nach der ersten und zweiten Woche (links nach rechts)

Abbildung 93: Probenvorbereitung für den chemischen Aufschluss zur Schwermetallanalyse

8.13 Ergänzung zu Kapitel 4.1.1

Tabelle 65: Fallstudie 1 - Messreihen zur Teilstromanalyse

	Prozessschritte	**CSB,f**	**CSB,h**	**TN_b**	**NH_4-N**	**NO_3-N**	**TP**	**pH**	**LF**	**Qd**
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	-	mS/cm	[m³/d]
1. Messreihe										
1	Deproteinierung	122.820	149.187	9.431	548	102	905	10	20	
2	Waschvorgang I	11.436	17.378	1.124	95	14	351	10	5	33

3		10.332	14.960	1.027	111	13	324	6	26	
4	Demineralisierung	10.722	13.672	949	124	11	346	0	184	1,5
5	Waschvorgang II	3.292	14.873	1.006	34	13	399	1	49	31,5
6		2.388	5.248	361	19	3	68	2	24	
7		1.009	6.511	392	13	3	35	2	7	
8	Neutralisierung	4.958	9.986	712	15	10	135	12	6	28,5
9	Waschvorgang III	452	1.757	104	9	1	22	5	5	19,5

2. Messreihe

1	Deproteinierung	111.380	140.257	9.922	513	65	833	10	25	
2	Waschvorgang I	13.082	16.461	1.047	104	12	397	10	5	49,5
3		6.978	9.592	767	52	5	199	10	3	
4	Demineralisierung	12.664	15.318	1.014	139	13	393	0	159	1,5
5	Waschvorgang II	6.162	16.148	961	49	4	377	1	69	36
6		1.158	5.149	439	10	1	51	2	9	
7		2.005	3.927	386	16	1	64	2	21	
8	Neutralisierung	5.662	8.545	782	15	4	192	12	6	12
9	Waschvorgang III	943	1.240	92	20	1	20	6	2	37,5

3. Messreihe

1	Deproteinierung	95.660	130.872	11.039	656	47	1.296	10	7	
2	Waschvorgang I	18.334	26.035	2.212	85	9	688	9	5	30
3		11.706	15.071	1.562	70	4	421	1	101	
4	Demineralisierung	9.762	13.303	1.124	79	4	439	2	33	1,5
5	Waschvorgang II	4.204	14.517	1.389	56	4	485	2	16	48
6		2.630	8.572	722	26	2	316	3	5	
7		1.105	4.832	440	27	1	179	11	5	
8	Neutralisierung	6.864	12.927	1.436	5	4	324	11	2	10,5
9	Waschvorgang III	5.148	8.390	668	10	2	258	8	2	45

4. Messreihe

1	Deproteinierung	104.880	142.623	10.814	554	67	1.302	10	28	
2	Waschvorgang I	6.518	14.408	1.233	47	22	667	1	102	22,5
3		4.250	9.584	785	5	18	423	0	5	
4	Demineralisierung	9.272	11.634	1.148	72	6	671	2	25	1,5
5	Waschvorgang II	2.817	5.738	597	22	3	225	2	20	39
6		2.395	5.235	454	69	2	221	3	7	
7		6.342	9.678	878	1	26	419	12	11	
8	Neutralisierung	2.207	4.943	475	11	5	289	10	3	13,5
9	Waschvorgang III	381	1.167	67	5	0	93	10	1	37,5

5. Messreihe

1	Deproteinierung	116.380	132.347	9.676	451	29	1.280	10	26	
2	Waschvorgang I	9.658	13.724	971	77	3	148	9	3	28,5
3		10.218	12.031	1.184	101	3	126	0	114	
4	Demineralisierung	2.571	6.418	678	23	2	58	2	23	1,5
5	Waschvorgang II	931	4.336	498	6	2	49	3	7	30
6		2.251	7.837	531	5	2	57	12	9	
7		1.867	4.504	567	17	1	57	11	4	
8	Neutralisierung	140	740	36	3	0	6	7	1	13,5
9	Waschvorgang III	<100	752	40	35	0	6	7	1	28,5

6. Messreihe

1	Deproteinierung	89.120	93.890	9.255	605	22	960	10	23	
2	Waschvorgang I	12.732	15.731	1.165	92	5	177	9	5	28,5
3										
4	Demineralisierung	9.782	11.576	1.047	105	5	81	0	143	1,5
5	Waschvorgang II	2.871	7.998	551	27	1	67	1	36	30
6		760	2.391	261	5	2	35	2	5	
7										
8	Neutralisierung	2.535	5.917	725	5	2	47	12	14	18
9	Waschvorgang III	100	507	35	3	1	6	11	5	42

7. Messreihe

1	Deproteinierung	107.100	113.726	9.412	787	82	1.136	11	33	
2	Waschvorgang I	7.530	12.059	908	44	6	143	11	4	27
3										
4	Demineralisierung	31.520	30.854	2.525	260	20	435	0	174	1,5
5	Waschvorgang II	6.484	12.818	1.051	52	5	163	1	39	40,5
6		1.253	3.588	306	9	5	75	2	6	
7										
8	Neutralisierung	4.636	10.305	690	33	24	91	13	10	37,5
9	Waschvorgang III	1.630	1.808	106	13	5	44	3	7	24

8. Messreihe

1	Deproteinierung	99.180	122.045	8.627	708	36	1.219	10	24	
2	Waschvorgang I	14.162	17.532	1.331	154	8	278	10	5	27
3										
4	Demineralisierung	33.795	34.574	2.355	355	12	452	1	121	1,5
5	Waschvorgang II	2.380	5.226	361	34	5	153	3	9	30
6		1.980	3.548	251	34	5	81	2	9	
7										
8	Neutralisierung	4.722	7.301	651	15	25	74	12	5	33
9	Waschvorgang III	253	1.825	113	11	5	70	10	1	22,5

Tabelle 66: Fallstudie 1 - Mittelwerte einzelner Teilströme zur Abbildung 34

Prozessschritte	CSB,f	CSB,h	TN_b	NH_4-N	NO_3-N	TP	Qd
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	m^3/d
Deproteinierung	105.815	128.118	9.772	603	55	1.116	59
Waschvorgang I	7.612	10.394	968	84	11	46	231
Demineralisierung	15.623	18.217	1.429	151	10	367	11
Waschvorgang II	2.616	7.277	525	20	2	205	267
Neutralisierung	4.746	9.062	801	12	8	167	156
Waschvorgang III	1.575	3.122	270	12	2	96	240

Bestimmung des Kondensat-Volumenstroms

Die Kondensation stellt einen Phasenübergang von der gasförmigen in die flüssige Phase bei der Temperaturänderung dar. Das Erwärmen der entstandenen Flüssigkeit bzw. der NaOH-Lösung im Reaktor (T_W=25°C) auf T_M=90°C erfordert die Wärmezufuhr Q_{Zu} beim konstanten Volumen:

$$Q_{Zu} = m_W \cdot c_P \cdot (T_M - T_W)$$

mit

m_W Massenstrom [Tonnen/d], $m_W = \varrho \cdot V$

Dichte ϱ_L=1,043 kg/L für die 4 %-ige NaOH-Lösung

Volumenstrom V=Q_W [m³/d]

c_P spezifische Wärmekapazität [kJ/(kg·K)], Wasser 4,18 kJ/(kg·K)

T_W Frischwassertemperatur, T_W =25°C

T_M Mischungstemperatur im Aufschlussreaktor, T_M =90°C

Wenn der Heißdampf (T_D=110°C) ins System eingeführt wird, findet im Reaktor eine Wärmeübertragung statt. Die Berechnung der Wärmeabgabe erfolgt über:

$$Q_{Ab} = m_D \cdot [H_v + c_P \cdot (T_D - T_M)]$$

mit

m_D Massenstrom von Heißdampf [Tonnen/d], $m_W = \varrho \cdot V$

Dichte ϱ_W=1 kg/L für Wasser

Volumenstrom V=Q_D [m³/d]

H_v Verdampfungsenthalpie [kJ/kg]

$$h_v[\frac{kJ}{mol}] = 50{,}09 - 0{,}9298 \cdot \frac{T_M}{1.000} - 65{,}19 \cdot (\frac{T_M}{1.000})^2$$

H_v=2.287 kJ/kg für Wasser (M=18,02 g/mol) bei T_M =90°C

T_D Dampftemperatur, T_D =110°C

Gemäß dem Ersten Hauptsatz, dem Energiesatz also, ist: $Q_{Zu} = Q_{Ab}$, oder

$$m_W \cdot c_P \cdot (T_M - T_W) = m_D \cdot [\Delta h + c_P \cdot (T_D - T_M)]$$

Damit wird der anfallende Volumenstrom des Kondensats in dem Temperaturbereich bei einer Kreislaufführung vom Permeat N berechnet, wie folgt:

N=0

$$\frac{X}{55{,}6 - X} = \frac{\varrho_L \cdot c_P \cdot (T_M - T_W)}{\varrho_W \cdot [H_v + c_P \cdot (T_D - T_M)]} \rightarrow X = 5{,}9 \text{ m}^3/\text{d}$$

N=1

$$\frac{X}{8{,}6 - X} = \frac{\varrho_L \cdot c_P \cdot (T_M - T_W)}{\varrho_W \cdot [H_v + c_P \cdot (T_D - T_M)]}$$

Tabelle 67: Feststoffbilanz der Chitin-Produktion

Input		
Garnelenschalen (Trockengewicht)	18	t/d
Output		
Chitin (Trockengewicht)	3	t/d
Protein	7,9	t/d
aus der Deproteinierung	*3,6*	*t/d*
aus den restlichen Prozessschritten	*4,3*	*t/d*
Mineralien	4,8	t/d
Fett	0,8	t/d
Rest	0,6	t/d
Differenz	0,8	t/d
	4,5	%

8.14 Ergänzung zu Kapitel 4.2.1

Tabelle 68: Fallstudie 1 – Messwerte zur Abbildung 42

Parameter	**CSBh**	**CSBf**	**TN_b**	**TKN**	**NH_4N**	**TP**	**AFS**	**CP**
Einheit	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	%
Mittelwert	116.800	97.594	8.343	7.450	821	830	3.495	4,7
Abweichung	25.373	22.197	1.971	2.104	484	179	2.167	1,3
Min	51.635	42.265	3.931	1.482	194	427	807	0,9
Max	171.185	151.843	13.382	12.797	3.665	1.282	9.620	8,0
Quantil 25%	100.539	84.983	6.980	6.086	518	718	2.050	3,8
Quantil 75%	127.652	112.128	9.627	8.809	1.056	930	4.345	5,5

8.15 Ergänzung zu Kapitel 4.3.1

Tabelle 69: Fallstudie 1 – Messwerte zu Abbildung 43, Abbildung 44 und Abbildung 94

	Filtration mit den Modelllösungen					
	CSB			TN_b		
Membran	Feed	Permeat	Rückhalt	Feed	Permeat	Rückhalt
	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%
MF005	40.900	32.100	22	3.635	3.125	14

UF150	40.900	31.600	23	3.635	3.015	17
UF50	40.900	28.050	31	3.635	2.770	24
UF30	36.550	23.500	36	3.300	2390	28
UF10	36.550	24.000	34	3.300	2.625	20
UF4	36.550	24.400	33	3.300	2.420	27
MPS36	40.900	7.201	82	3.635	932	74
NF90	40.900	8.560	79	3.635	1.083	70
MPS34	40.900	1.587	96	3.635	428	88
	Filtration mit dem NaOH-Aufschluss					
MF045	126.700	98.600	22	13.960	11.360	19
MF020	126.700	78.800	38	13.960	9.690	31
UF150	126.700	74.400	41	13.960	8.800	37
UF4	126.700	51.300	60	13.960	6.060	57
MPS36	126.700	39.800	69	13.960	3.400	76
NF270	126.700	29.950	76	13.960	3.000	79
MPS34	126.700	27.850	78	13.960	2.500	82

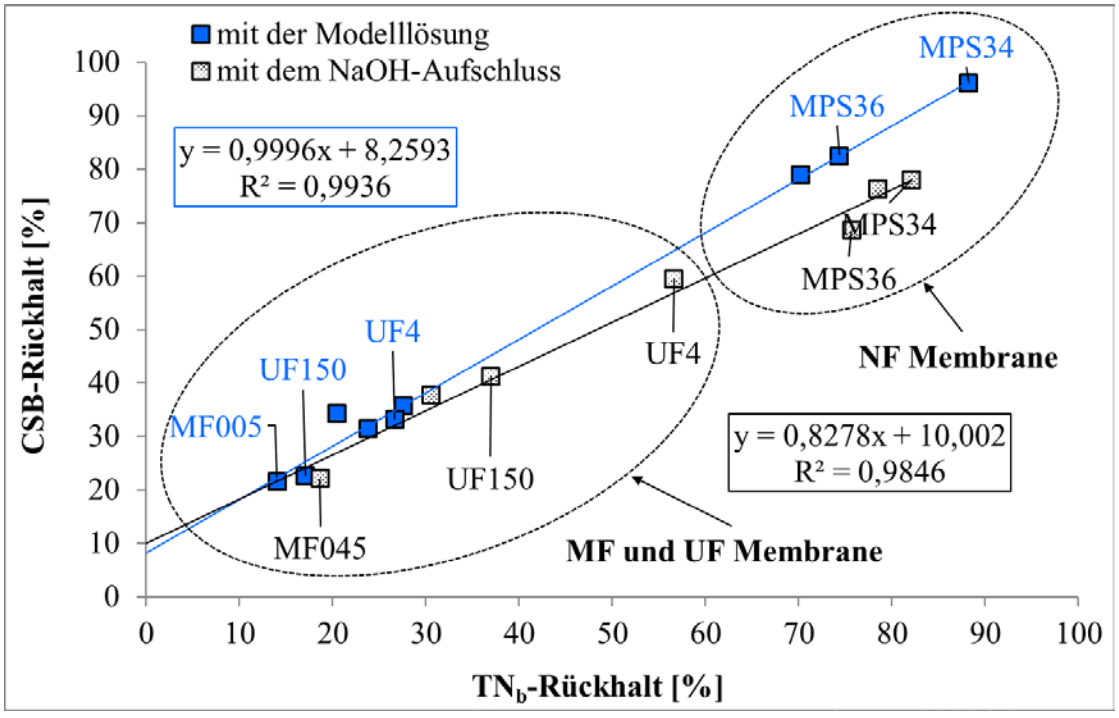


Abbildung 94: Fallstudie 1 - Screening-Ergebnisse einstufiger Filtration mit unterschiedlichen Membranen, CSB-Rückhalt in Abhängigkeit vom TN_b-Rückhalt

Tabelle 70: Fallstudie 1 – Messwerte zweistufiger Filtration zur Abbildung 45

	Filtration mit den Modelllösungen					
	CSB			TN_b		
Membran	Feed	Permeat	Rückhalt	Feed	Permeat	Rückhalt
	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%
Die erste Filtrationsstufe mit MF- und UF-Membranen						
MF005	40.900	32.100	22	3.635	3.125	14
UF150	40.900	31.600	23	3.635	3.015	17
UF50	36.550	26.200	28	3.300	2.610	21
UF30	36.550	23.500	36	3.300	2.390	28
UF10	36.550	24.000	34	3.300	2.625	20
UF4	36.550	24.400	33	3.300	2.420	27
Die zweite Filtrationsstufe mit kombinierten MF/UF und NF-Membranen						
UF50-NP030	36.550	12.000	67	3.300	1.305	60
UF30-NP030	36.550	13.600	63	3.300	1.450	56
UF10-NP030	36.550	12.600	66	3.300	1.485	55
UF4-NP030	36.550	11.800	68	3.300	1.310	60
MF005-MPS36	36.550	13.600	63	3.300	1.450	56
UF150-MPS36	36.550	12.600	66	3.300	1.485	55
UF50-MPS36	36.550	11.800	68	3.300	1.310	60
MF005-MPS34	40.900	1.466	96	3.635	412	89
UF150-MPS34	40.900	1.600	96	3.635	430	88
UF50-MPS34	36.550	980	97	3.300	363	89
UF30-MPS34	36.550	1.140	97	3.300	384	88
UF10-MPS34	36.550	1.110	97	3.300	351	89
UF4-MPS34	36.550	601	98	3.300	212	94

Tabelle 71: Fallstudie 1 – Messwerte zweistufiger Filtration zur Abbildung 46

	CSB			TN_b			CSB	TN_b
Φ	Konzentrat $C_{i,K,\Phi x}$	Permeat $C_{i,P,,\Phi x}$	$R_{M,CSB}$	Konzentrat $C_{i,K,\Phi x}$	Permeat $C_{i,P,,\Phi x}$	$R_{M,TNb}$	Konzentrat $C_{i,K,\Phi x}$	
%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L
	gemessen						gerechnet	
1. Filtrationsstufe UF150								
0	$C_{i,FM,\Phi o}$ = 43.350			$C_{i,FM,\Phi o}$ = 3.763				
11	43.900	27.450	37	3.760	2.880	23	44.534	3.793
23	44.600	15.450	65	4.150	2.900	30	45.966	3.828
35	49.700	29.400	41	4.445	3.140	29	47.750	3.870
49	52.000	30.050	42	4.440	3.228	27	50.268	3.928

62	58.150	31.500	46	4.490	3.175	29	53.591	4.001
75	65.900	35.300	46	4.830	3.300	32	58.860	4.111
88	80.400	38.150	53	5.865	3.210	45	69.997	4.322
2. Filtrationsstufe MPS34								
0	$C_{i,FM,\Phi o}$ = 24.200			$C_{i,FM,\Phi o}$ = 2.375				
13	34.000	920	97	2.590	313	88	27.233	2.616
25	38.700	850	98	2.975	334	89	31.056	2.912
37	44.800	1.090	98	3.465	376	89	36.428	3.318
50	52.900	1.515	97	3.980	453	89	44.566	3.913
63	62.950	2.020	97	4.985	546	89	58.468	4.885
77	73.450	2.915	96	7.000	682	90	88.151	6.834
91	90.275	5.775	94	9.800	1.145	88	203.686	13.554

Tabelle 72: Fallstudie 1 – Konzentrationsverhältnis $(C_{i,K,\Phi x}-C_{i,P,,\Phi x})/(C_{i,FM,\Phi o}-C_{i,P,\Phi x})$ zur Abbildung 46

Ausbeute	Gemessen		Gerechnet		
Φ	CSB	TN_b	CSB	TN_b	J_v
%	$(C_{i,K,\Phi x}-C_{i,P,,\Phi x})/(C_{i,FM,\Phi o}-C_{i,P,\Phi x})$				[L/m²·h)]
1. Filtrationsstufe UF150					
0					
11	1,0	1,0	1,1	1,0	16,0
23	1,0	1,4	1,1	1,1	15,0
35	1,5	2,1	1,3	1,2	14,6
49	1,7	2,3	1,5	1,3	14,3
62	2,2	2,2	1,9	1,4	13,4
75	3,8	3,3	2,9	1,8	12,4
88	8,1	4,8	6,1	2,0	11,4
2. Filtrationsstufe MPS34					
0					
13	1,4	1,1	1,1	1,1	7,7
25	1,6	1,3	1,3	1,3	7,2
37	1,9	1,5	1,5	1,5	6,7
50	2,3	1,8	1,9	1,8	6,1
63	2,7	2,4	2,5	2,4	5,0
77	3,3	3,7	4,0	3,6	4,7
91	4,6	7,0	10,7	10,1	2,2

8.16 Ergänzung zu Kapitel 4.4.3

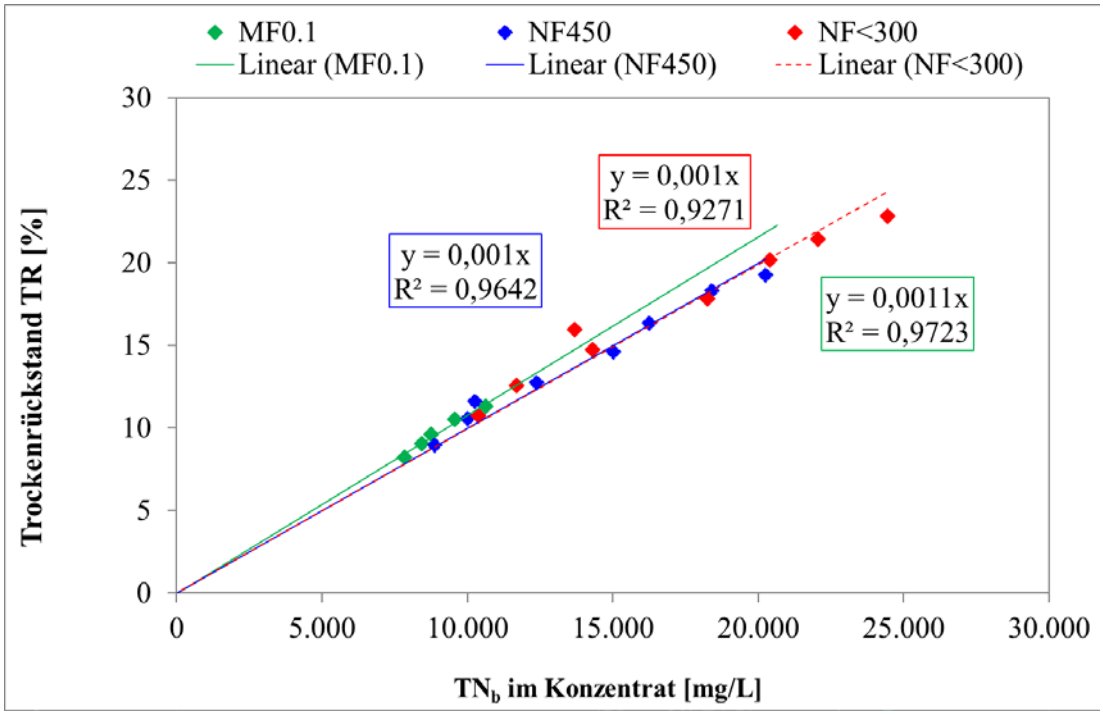


Abbildung 95: Verhältnis TN_b/TR im homogenisierten Konzentrat

8.17 Ergänzung zu Kapitel 4.4.4

Tabelle 73: Fallstudie 2 – Untersuchungen mit NF<300 (wie in Kapitel 3.6.7 erläutert)

Nr.	Untersuchungsergebnisse mit NF<300	Einheit	Versuche mit dem Teilstrom aus der Weichspüler-Produktion		Versuche mit dem Teilstrom aus der Shampoo-Produktion		
			1	2	1	2	3
1	Konzentration CSB im Zulauf der Anlage	g/L	26	13	10	3	8
2	Startkonzentration CSB im Konzentrat	g/L	45	16	6	2	9
3	Endkonzentration CSB im Konzentrat	g/L	218	220	68	16	133
4	Endkonzentration CSB im Permeat	g/L	4	2	2,1	1,0	1,2
5	Max. Konzentration k./a.Tenside im Permeat	mg/L	22	5	1450	378	807
6	Aufkonzentrierungsfaktor errechnet aus abgezogenem Permeatvolumen	-	10	15,2	10	10	20,0
	Permeatausbeute	%	90	93	90	90	95
7	Aufkonzentrierung errechnet aus CSB im Konzentrat	-	5	14	11	10	15
8	Membranrückhalt errechnet mit den Zulaufkonzentrationen CSB	%	98	99	97	93	99
9	Anlagerückhalt errechnet mit den Endkonzentrationen CSB	%	84	85	79	65	84
10	Permeabilität mit Prozessstrom bei Versuchsende (auf der nommierten T=70°C)	L/(h·m²·bar)	1,1	3,1	4,6	1,3	16,1
11	Wasserpermeabilität bei Versuchsbeginn (30-35°C)	L/(h·m²·bar)	53	33,0	35,0	35,6	43,3
12	Wasserpermeabilität bei Versuchsende (30-35°C)	L/(h·m²·bar)	0,7	3,3	4,4	9,1	11,7
13	Wasserpermeabilität nach der Reinigung (Ultrasil 10+SDS)	L/(h·m²·bar)	33*	35,0	38,8	31,2*	44,8
	*: ohne Zugabe von SDS						
14	**Betriebseinstellungen**						
	Überströmung v	m/s	3,5	2,5	2,5	3,5	3
	Transmembrandruck TMP	bar	9	9	5	5	5
	Temperatur	°C	70	70	70	70	45
	Rückspülung	D/F/P	2/15/4,5	2/15/4,5	2/15/4,5	2/15/4,5	2/15/4,5

Tabelle 74: Fallstudie 2 – Untersuchungen mit AFC80 (wie in Kapitel 3.6.7 erläutert)

Nr.	Untersuchungsergebnisse mit AFC80	Einheit	Versuch mit dem Teilstrom aus der Weichspüler-Produktion				Versuch mit dem Teilstrom aus der Shampoo-Produktion			
			1	2	3	4	1	2	3	4
1	Konzentration CSB im Zulauf der Anlage	g/L	18	20	22	17	5	9	6	7
2	Startkonzentration CSB im Konzentrat	g/L	8	28	16	16	5	9	8	5
3	Endkonzentration CSB im Konzentrat	g/L	161	246	299	182	31	62	55	35
4	Endkonzentration CSB im Permeat	g/L	2,5	2,6	4,2	2,6	0,2	0,2	0,1	0,2
5	Max. Konzentration k./a.Tenside im Permeat	mg/L	6,74	4,1	0,4	0,83	0,1	12	43	96
6	Aufkonzentrierungsfaktor errechnet aus abgezogenem Permeatvolumen	-	10,0	12,5	33,3	10,0	8,3	7,1	15,4	5,9
	Permeatausbeute	%	90	92	97	90	88	86	94	83
7	Aufkonzentrierung errechnet aus CSB im Konzentrat	-	20	9	19	12	6	7	7	7
8	Membranrückhalt errechnet mit den Zulaufkonzentrationen CSB	%	98	99	99	99	99	100	100	99
9	Anlagerückhalt errechnet mit den Endkonzentrationen CSB	%	86	87	81	84	95	97	98	97
10	Permeabilität mit Prozessstrom bei Versuchsende (auf der nommierten T=60°C)	L/(h·m²·bar)	1,2	1,2	0,8	1	0,5	1	0,8	0,4
11	Wasserpermeabilität bei Versuchsbeginn (30-35°C)	L/(h·m²·bar)	3,75	3,2	3,3 (60°C)	2,64 (60°C)	4,5	3,91	3,4	3,3 (60°C)
12	Wasserpermeabilität bei Versuchsende (30-35°C)	L/(h·m²·bar)	1,4	1,8	2,17 (60°C)	1,5 (60°C)	0,69	0,49	1,3 (60°C)	0,88 (60°C)
13	Wasserpermeabilität nach der Reinigung (Ultrasil 10+SDS)	L/(h·m²·bar)	3,2	2,8	3,2 (60°C)	3,5 (60°C)	3,91	3,75	1,5 - 2,0	3,1 (60°C)
14	**Betriebseinstellungen**									
	Überströmung v	m/s	2	2	3	3	2	2	2	3
	Transmembrandruck TMP	bar	10	15	10	20	10	20	15	10
	Temperatur	°C	60	45	60	60	60	45 - 50	50	60

Tabelle 75: Fallstudie 2 - Versuchs- und Analysendaten mittels NF<300 und AFC80

Nr.	Untersuchungsergebnisse mit	Einheit	FE Prozessstrom NF<300	HC Prozessstrom NF<300	FE Prozessstrom AFC80	HC Prozessstrom AFC80
1	Konzentration CSB im Zulauf der Anlage	g/L	13	8	20	6
2	Startkonzentration CSB im Konzentrat	g/L	16	9	28	8
3	Endkonzentration CSB im Konzentrat	g/L	220	133	246	55
4	Endkonzentration CSB im Permeat	g/L	1,8	1,2	2,6	0,1
5	Max. Konzentration k./a.Tenside im Permeat	mg/L	5	807	4	43
6	Aufkonzentrierungsfaktor errechnet aus abgezogenem Permeatvolumen	-	15,2	20,0	12,5	15,4
	Permeatausbeute	%	93	95	92	94
7	Aufkonzentrierung errechnet aus CSB im Konzentrat	-	14	15	9	7
8	Membranrückhalt errechnet mit den Zulaufkonzentrationen CSB	%	99	99	99	100
9	Anlagerückhalt errechnet mit den Endkonzentrationen CSB	%	85	84	87	98
10	Permeabilität bei Versuchsende (auf der nommierten T=70°C (NF<300), T=60°C (AFC80))	L/(h·m²·bar)	3,1	16,1	1,2	0,8
11	Wasserpermeabilität bei Versuchsbeginn (30-35°C)	L/(h·m²·bar)	33,0	43,3	3,2	3,4
12	Wasserpermeabilität bei Versuchsende (30-35°C)	L/(h·m²·bar)	3,3	11,7	1,8	1,3 (60°C)
13	Wasserpermeabilität nach der Reinigung (Ultrasil 10+SDS)	L/(h·m²·bar)	35,0	44,8	2,8	1,5 - 2,0
14	**Betriebseinstellungen**					
	Überströmung v	m/s	2,5	3	2,0	2,0
	Transmembrandruck TMP	bar	9	5	15	15
	Temperatur	°C	70	45	45	50
	Rückspülung	D/F/P	2/15/4,5	2/15/4,5	-	-

8.18 Ergänzung zu Kapitel 4.5.2

Vemedim Corporation
Trung Tâm NC và PT Vemedim
Số 06/09/13 CĐXN - TTRD

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc Lập - Tự Do - Hạnh Phúc

Cần Thơ, ngày 09 tháng 09 năm 2013

PHIẾU TRẢ LỜI KẾT QUẢ XÉT NGHIỆM
(Kết quả chỉ có giá trị trên mẫu nhận)

***Kính gửi*: Ông (Bà) Nguyễn Lê Quỳnh Thư**
Vietnamese-German Joint Research Project AKIZ Subproject 4

Trung Tâm Nghiên Cứu và Phát Triển trả lời kết quả xét nghiệm như sau:

1. Thông tin chung:

Loại Mẫu: Mẫu nước – ký hiệu mẫu V3A-S6-101

Số lượng: 01 mẫu

Thời gian gởi mẫu: ngày 03 tháng 09 năm 2013

Người gởi: Hứu Hữu Danh

2. Chỉ tiêu và phương pháp xét nghiệm

Chỉ tiêu (yêu cầu) xét nghiệm: Xác định các chỉ tiêu: Coliform tổng số, *E.coli, Salmonella* spp, *Staphylococcus aureus, Streptococcus* spp

Phương pháp xét nghiệm: Phương pháp xét nghiệm theo TCVN

Ngày xét nghiệm: 03-07/09/2013

KẾT QUẢ XÉT NGHIỆM

Chỉ tiêu kiểm nghiệm	Đơn vị tính	Kết quả	Phương pháp kiểm nghiệm
Coliform tổng số	MPN/100ml	0	TCVN 6187:1996
E.coli	MPN/100ml	0	TCVN 6187:1996
Staphylococcus aureus	Định tính	Âm tính	TCVN 4830: 2005
Salmonella spp	Định tính	Âm tính	TCVN 4829: 2005
Streptococcus spp	Định tính	Âm tính	TCVN 6189:1996

3. Kết Luận:

- Không phát hiện các loại vi khuẩn trên trong mẫu V3A-S6-101.

Phòng Nghiên Cứu SP GS GC

ThS Huỳnh Minh Trí

Trung Tâm NC và PT Vemedim
Phó Giám Đốc

ThS Nguyễn Ngọc Phú Vinh

Abbildung 96: Ergebnisse mikrobiologischer Analyse

Tabelle 76: Stickstofffracht und –konzentration bei der Rückführung vom Permeat

Volumenstrom											
Stoffströme in die Deproteinierung											
Wasser aus der Schalen Q_S	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Kondenswasser Q_D	5,9	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Ablauf der Deproteinierung Q_A	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59
Kreislaufführung vom Permeat	n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n=10
Rückführung Permeat $Q_{A,P}$	0	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47
Frischwasser Q_W	49	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Ablauf der Filtration											
Konzentratstrom $Q_{A,K}$	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
TN_b-Fracht und -Konzentration											
Stoffströme in die Deproteinierung											
bei	n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n=10
Schalen	1.282	1.282	1.282	1.282	1.282	1.282	1.282	1.282	1.282	1.282	1.282
Rückführung Permeat	0	180	247	271	280	284	285	285	285	286	286
erneute Permeat-Konzentration	0	5.250	5.770	5.961	6.031	6.057	6.067	6.070	6.072	6.072	6.072
Im Aufschlussreaktor	1.282	1.462	1.528	1.553	1.562	1.565	1.566	1.567	1.567	1.567	1.567
	21.803	24.874	26.004	26.419	26.572	26.629	26.649	26.657	26.660	26.661	26.661
Zulauf der Filtration	490	671	737	762	771	774	775	776	776	776	776
	8.343	11.413	12.543	12.959	13.112	13.168	13.189	13.197	13.199	13.200	13.201
Ablauf der Filtration, Konzentrat	310	424	466	481	487	489	490	490	490	490	490
	26.364	36.066	39.636	40.950	41.433	41.611	41.677	41.701	41.710	41.713	41.714
Ablauf der Filtration, Permeat	180	247	271	280	284	285	285	285	286	286	286
	3.838	5.250	5.770	5.961	6.031	6.057	6.067	6.070	6.072	6.072	6.072

Zur Autorin:

Le Quynh Thu Nguyen studierte an der RWTH Aachen Entsorgungsingenieurwesen mit der Vertiefung Siedlungswasserwirtschaft und Membranverfahren. Nach ihrem Abschluss als Diplom-Ingenieurin 2010 begann sie ihre Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachgebiet Abwassertechnik des Instituts IWAR der Technischen Universität Darmstadt mit dem Forschungsschwerpunkt Wertstoffrückgewinnung aus Industrieabwässern.

Seit Februar 2017 ist Frau Nguyen in der öffentlichen Forschungsförderung im Bereich Wassertechnologie als Projektbevollmächtigte tätig.

Zum Inhalt:

Vietnam gehört zu den dynamischen Schwellenländern Asiens. Mittlerweile entstanden über 200 Industriezonen in den größeren Wirtschaftszentren des Landes. Vor dem Hintergrund, die von den Industriezonen verursachten immensen Umweltbelastungen reduzieren zu müssen, wächst die Nachfrage nach bedarfsgerechten Abwasserinfrastrukturen und Managementkonzepten stetig. Ein Beispiel ist die Vorbehandlung industrieller Abwasser-/Prozesswasserteilströme mit dem Ziel, die Produktion ressourcenschonend und umweltverträglich zu gestalten sowie die Reinigungsleistung von Zentralklärwerken sicherzustellen.

Die vorliegende Arbeit erfasst das stoffliche Rückgewinnungspotenzial aus industriellen Prozesswässern der Herstellung von Chitin und Konsumgüterprodukten mittels Filtrationsverfahren in einer vietnamesischen Industriezone. Die Schwerpunkte lagen in der Leistungsbeurteilung der Verfahren unter den örtlichen Randbedingungen sowie in der Gesamtbewertung des ressourceneffizienten Konzeptes in den lokalen Betrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Fallstudien durchgeführt: Fallstudie 1 untersuchte die Rückgewinnung von Proteinen eines Teilstroms der Chitin-Produktion. Fallstudie 2 bearbeitete die Rückgewinnung von Tensiden und Rohprodukten aus der Herstellung von Textil – und Körperpflegemitteln. Die entwickelte Herangehensweise zur Wertstoffrückgewinnung im Kontext der dezentralen Industrieabwasserbehandlung ist für ähnliche Produktionsprozesse übertragbar. Mit Blick auf die steigenden Rohstoff- und Energiepreise sowie die zunehmenden Kosten für die Wasserversorgung und Abwasserbehandlung werden solche produktionsintegrierte Maßnahmen zur Rückgewinnung von Wertstoffen und deren Vermarktung in Zukunft noch attraktiver werden.

ISBN 978-3-940897-68-8