

**Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie der
Technische Universität München**

**Verbesserung der filtrationstechnischen Eigenschaften von
Filterhilfsmitteln durch ein thermisches Verfahren**

Nikolaj Andrej Schmid

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung,
Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen
Grades eines

Doktor – Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Eberhard Geiger

Die Dissertation wurde am 24.04.2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und
durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
am 19.06.2002 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 1998 bis Januar 2002 am Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie der Technischen Universität München in Freising-Weihenstephan durchgeführt.

Mein Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff für die Überlassung des Themas und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes. Vor allem möchte ich mich bei ihm für die mir jederzeit offenstehende Tür, für das hervorragende Arbeitsklima und die gute Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit bedanken.

Herr Dipl.-Ing. Gerrit Höhn hat mit seiner Diskussionsbereitschaft, seinen Denkanstößen und seiner guten Betreuung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Den Herren Dr.-Ing. F. Nitzsche, Dipl.-Ing. H. Jüptner und Dipl.-Ing. J. Zepter möchte ich ebenfalls für Ihre Unterstützung und Diskussionsbereitschaft danken.

Ferner gilt mein Dank den Herren Dr.-Ing. H. Westner, Dipl.-Ing. R. Isenberg und Dr. rer. nat. A. Rogner für die Überlassung des Filters mit den entsprechenden Messgeräten.

Für die sehr kooperative Zusammenarbeit mit der Bayerischen Staatsbrauerei Weihenstephan möchte ich mich bei den Herren Dipl.-Ing. H. Wolfinger, Dipl.-Braumeister H. Fischer und Dipl.-Ing. F. Peiffer bedanken.

Bei Herrn Dr.-Ing. H. Mörtel möchte ich mich für seine Hilfsbereitschaft und die durchgeführten Analysen bedanken.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Lehrstuhls, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben. Insbesondere gilt dieser auch meinen Diplomanden und Semesterarbeitern, mit denen ich gerne und gut zusammengearbeitet habe.

Ein ganz besonders herzlicher Dank geht an meine Familie und meine Freunde.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Problemstellung	2
1.2 Zielsetzung	6
2. Grundlagen	7
2.1 Grundlagen der Filtrationstechnik	7
2.1.1 Die Fest-Flüssig-Trennung	7
2.1.2 Verfahrenstechnische Grundlagen der Filtration	12
2.1.3 Entwicklungen der Anschwemmfiltration bei der Bierherstellung	19
2.1.4 Stand der Technik der Bierfiltration	21
2.2 Anforderungen an die Bierfiltration	25
2.2.1 Abzutrennende Bierinhaltsstoffe	25
2.2.2 Kohlendioxidgehalt des Bieres	26
2.2.3 Filtrierbarkeit von Bier	27
2.2.4 Chemisch-physikalische Stabilität	30
2.2.5 Mikrobiologische Stabilität	34
2.2.6 Geschmacksstabilität	36
2.3 Filterhilfsmittel in der Getränkeindustrie	37
2.3.1 Kieselgur	37
2.3.1.1 Biologie und Genese	37
2.3.1.2 Lagerstätten und Vorkommen	39
2.3.1.3 Gewinnung, Aufbereitung und Einsatz der Kieselgur	39
2.3.1.4 Chemische Zusammensetzung der Kieselgur	43
2.3.1.5 Morphologie der Kieselgur	50
2.3.2 Aufbereitung und Einsatz der Perlite	52
2.3.3 Charakterisierung der Filterhilfsmittel nach MEBAK	54

2.3.4	Entsorgungs- und Verwertungsmöglichkeiten von Filtrationsschlämmen	55
2.3.4.1	Entsorgung	56
2.3.4.2	Verwertung	61
2.3.5	Gesetzliche Regelungen und Verordnungen	68
3.	Material und Methoden	76
3.1	Technikumsfilteranlage	76
3.1.1	Filterkomponenten	78
3.1.2	Messwertaufnahme	81
3.1.3	Verfahrensablauf der Filtration	82
3.2	Zur Filtration eingesetzte Biere	86
3.3	Charakterisierung der eingesetzten Filterhilfsmittel	88
3.3.1	Charakterisierung nach MEBAK	88
3.3.2	Ermittlung der Korngrößenverteilung	93
3.3.3	Röntgendiffraktometrie zur Differenzierung von kristallinen Partikeln	94
3.3.4	Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Kieselguren nach BET	95
3.3.5	Bestimmung der Porengrößen von Kieselguren	96
3.3.5	Bestimmung der Struktur von Filterhilfsmitteln mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM)	97
3.3.7	Bestimmung des Zetapotenzials von Filterhilfsmitteln	98
3.3.8	Differential Scanning Calorimetrie (DSC) von Filterhilfsmitteln	106
3.4	Thermische Aufbereitungsverfahren von Kieselgur im Technikumsmaßstab	106

4. Versuchsergebnisse	108
4.1 Filtrationsergebnisse im Technikumsmaßstab	108
4.2 Analysenergebnisse	114
4.2.1 Bieranalyse von Unfiltrat und Filtrat	114
4.2.2 Charakterisierung der Kieselguren nach MEBAK	116
4.2.3 Korngrößenverteilungen von unbehandelten und thermisch behandelten Kieselguren	119
4.2.4 Röntgenogramme von Kieselguren	122
4.2.5 Spezifische Oberfläche von Kieselguren nach BET	125
4.2.6 Porengrößenanalyse von Kieselguren	125
4.2.7 Rasterelektronenmikroskopische Beurteilung und Aufnahmen von Filterhilfsmitteln	128
4.2.8 Zetapotenziale von Filterhilfsmitteln	133
4.2.9 DSC-Kurven von Kieselguren	135
5. Diskussion der Versuchsergebnisse	138
5.1 Beurteilung der Filtrationsergebnisse	138
5.2 Beurteilung der Analysenergebnisse	152
5.2.1 Auswertung der Bieranalysen	152
5.2.2 Charakterisierung der Kieselguren nach MEBAK	153
5.2.3 Vergleich der Korngrößenverteilungen	154
5.2.4 Vergleich der Röntgenogramme	154
5.2.5 Vergleich der spezifische Oberfläche der Kieselguren	155
5.2.6 Betrachtung der Porengrößenanalysen	155
5.2.7 Beurteilung der REM-Aufnahmen von Kieselguren	156
5.2.8 Vergleich der Zetapotenziale der Filterhilfsmittel	157
5.2.9 Beurteilung der DSC-Kurven	157
6. Industriefiltrationen	158
7. Zusammenfassung	165
8. Summary	168

9. Literaturverzeichnis 170

Anhang

Abbildungsverzeichnis	181
Formelverzeichnis	184
Stichwortverzeichnis	189
Tabellenverzeichnis	190

Abkürzungsverzeichnis

°P	Stammwürze in Grad Plato
°Vs	scheinbarer Vergärungsgrad
°Vw	wirklicher Vergärungsgrad
Alk.	Alkoholgehalt
BE	Bitterstoffe
Col.	Farbe
CO ₂	Kohlendioxid
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
Diac.	Diacetyl-Gehalt
DIN	Deutsche Industrie Norm
EBC	European Brewery Convention
Es	scheinbarer Extraktgehalt
Ew	wirklicher Extraktgehalt
FAN	Alfa-Amino-Stickstoff
FDA	Food And Drug Administration
hl	Hektoliter
IARC	International Agency on Research of Cancer
Kg	Kieselguren
KZE	Kurzzeiterhitzung
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
Mass. %	Massenprozent
PE	Perlite
Pent.	Pentosane
pH	pH-Wert
ppm	Parts per million (10 ⁻⁶)
PVPP	Polyvinylpolypyrrolidon
Q(x)	Streulichtintensität
TASi	Technische Anleitung Siedlungsabfall
TS	Trockensubstanz
WG	Wassergehalt
WW	Wasserwert nach Schenk

Abkürzungen für die Filterhilfsmittel

Abkürzung	Abbauggebiet	Aufbereitungsart
Typ A unbehandelt	Frankreich	Frischgur
Typ A behandelt	Frankreich	Thermisch aufbereitete Frischgur
Typ B	USA	veredelte Frischgur
Typ X unbehandelt	Island	Frischgur
Typ X behandelt	Island	thermisch aufbereitete Frischgur

1 Einleitung

Filtrationsverfahren werden bei der Herstellung von Getränken in der Lebensmittelindustrie schon seit Jahrhunderten verwendet, um aus Bier, Wein oder Fruchtsäften Trübungen, hervorgerufen durch Feststoffteilchen, zu entfernen.

In der Antike benutzten die Ägypter und Römer Filter aus Bronze, Tüchern oder Wolle. Auch spätere Filtersysteme funktionierten rein nach dem Prinzip der Siebwirkung, d.h. je feiner die Maschen oder Tücher waren, desto mehr Trübungsstoffe wurden entfernt [1]. Erst Anfang des 19. Jahrhunderts wurden die Filtersysteme weiterentwickelt. Es entstanden Filter, die mittels Filterhilfsmitteln, wie Baumwolle, Cellulose, Kieselgur, Perlite oder Asbest, betrieben wurden bzw. noch heutzutage zur Klärfiltration von Bier eingesetzt werden [2,3,4,5,6].

Aufgrund verlängerter Mindesthaltbarkeitszeiten, länger gewordener Vertriebswege, erhöhter Anforderungen an die chemisch-physikalische, mikrobiologische und sensorische Stabilität des Bieres, nimmt die Bierfiltration eine immer größere Rolle in der Bierbereitung ein. Mit Ausnahme von sog. „naturtrüben“ bzw. unfiltrierten Bieren werden zur Zeit fast 100 % aller Biere weltweit mittels Kieselgurfiltration geklärt [7]. Durchschnittlich verbraucht eine Brauerei pro hl fertiges Bier rund 175 g Kieselgur. Bezogen auf den Gesamtbiaerausstoß in Deutschland von ca. 110 Millionen hl fallen jährlich ca. 70.000 Tonnen Kieselgurschlamm (nass) an.

Bis vor wenigen Jahren war die Kieselgurentsorgung problemlos. Beimischung zu den Trebern oder Einleiten in die Kanalisation waren erlaubt und möglich. Mittlerweile ist das Einleiten von festen Stoffen, worunter auch die Kieselgur zu zählen ist, verboten.

Heutzutage erfolgt deshalb die Entsorgung des Kieselgurschlammes überwiegend auf Hausmülldeponien. Teilweise wird aber dort wegen des hohen Wassergehaltes und des schlechten Einbauverhaltens sowie wegen der organischen Anteile keine Kieselgur mehr angenommen. Nach den Zuordnungskriterien der TA Siedlungsabfall (TASi) wird eine Ablagerung auf Hausmülldeponien spätestens ab dem Jahre 2005 nicht mehr möglich sein, da der Kieselgurschlamm einen Glühverlust > 5 Mass. % aufweist. Somit ist eine Lagerung nur noch auf Sondermülldeponien möglich, was zu Steigerungen der Entsorgungskosten für Kieselgurschlamm führen wird. Seit längerer Zeit wird deswegen an Verfahren zur Aufbereitung und Wiederverwendung von gebrauchter Kieselgur gearbeitet [8, 9, 10].

1.1 Problemstellung

Jährlich produziert die deutsche Getränkeindustrie ca. 70.000 t Kieselgurschlamm. Obwohl die Kieselgur in vielen verschiedenen Bereichen als Filterhilfsmittel verwendet wird, gilt die Brauindustrie als deren Haupteinsatzgebiet.

Bei einem durchschnittlichen Verbrauch von 175 g Kieselgur pro hl unfiltrierten Bieres müssen sich gerade Brauereien um die immer kostenintensivere Entsorgung bzw. Verwertung der Kieselgurschlämme Gedanken machen.

Die im Jahre 2005 in Kraft tretende TA Siedlungsabfall wird die Entsorgungssituation weiter verschärfen. Deshalb wird seit ca. 20 Jahren an alternativen Entsorgungs- bzw. Wiederaufbereitungswegen für Kieselgurschlämme gearbeitet.

Werden Kieselgurschlämme einer weiteren Nutzung zugeführt, spricht man von Verwertung. In der Landwirtschaft werden Kieselgurschlämme als Düngemittel gemeinsam mit Gülle oder Stallmist und als Bodenhilfsstoff auf die Felder aufgebracht. Für die Baustoffindustrie stellen die Kieselgurschlämme Zuschlagsstoffe dar, die beispielsweise bei der Asphaltherstellung Verwendung finden. Hierbei entstehen wiederum Kosten für die Abnahme der Rückstände durch den Baustoffhersteller, oder es fallen Lizenzgebühren für die Anwendung patentrechtlich geschützter Verwertungswege an.

Eine weitere Möglichkeit bei der Verwertung von Kieselgurschlämme bietet die Regenerierung bzw. das Recycling. Die existierenden Verfahren, bei denen Kieselgurschlämme zum Wiedereinsatz für die Brauindustrie aufbereitet werden, zeichnen sich zum Teil durch Probleme aus, wie z. B. Unwirtschaftlichkeit, zu hoher Abwasseranfall oder veränderte Produktqualität (Strukturveränderung) [8].

Nach der Auswertung einer Umfrage in 31 Brauereien in Deutschland entsorgen 35 % der Brauereien ihren Kieselgurschlamm in der Landwirtschaft. 24 % gaben als Entsorgungsweg das Recycling an. Als weitere Entsorgungswege wurden die Deponierung und Entsorgung über betriebseigene Kläranlagen sowie die Kompostierung angegeben. 42 % der befragten Brauereien führen vor der Entsorgung eine Entwässerung durch [11].

Bei allen Verwertungskonzepten bleibt das Problem der raschen Zersetzung des Kieselgurschlammes. In den meisten Fällen muss der Kieselgurschlamm über einen gewissen Zeitraum gelagert werden. Gerade bei höheren Außentemperaturen macht sich die biologische Zersetzung bemerkbar, d.h. die Eiweißstoffe werden zersetzt und unangenehme Gerüche emittieren. Das Wachstum von Hefen und Schimmelpilzen an der Oberfläche des Kieselgurschlammes ist aus hygienischer Sicht bedenklich, da sich Schimmelpilzsporen bilden können, die unter Umständen bei der Weiterverarbeitung zu Krankheiten bei Personen im Umfeld führen. Folgende grundlegende Probleme ergeben sich bei der Haltbarmachung des Kieselgurschlammes:

- hoher Ausgangskeimgehalt
- hoher Gehalt an organischer Substanz
- ständige „Rekontamination“, z.B. durch Luftkeime.

Um die Geruchsentwicklung und das Mikroorganismenwachstum im Kieselgurschlamm über längere Zeit einzudämmen, bleibt nur die Behandlung mit chemischen oder biologischen Agenzien übrig, die dann im Kieselgurschlamm verbleiben [9].

Für den Einsatz in der Baustoffindustrie muss der Kieselgurschlamm zunächst entwässert werden. Einsatzgebiete sind Kalksandstein- und Ziegelherstellung, Asphalt, Zement, Beton und Silicatbeton. Die Entwässerung ist jedoch energieintensiv und mit zusätzlichen Kosten verbunden.

In der Bioabfallverordnung vom 01.10.1998 ist Kieselgur in der Liste der Bioabfälle (organische Trockensubstanz von 7 - 14 % TS) aufgeführt.

Das Ausbringen von Kieselgur auf Feldern als Bodenhilfsstoff zur Bodenverbesserung ist ebenfalls erlaubt. Dabei ist jedoch gemäß dem Düngemittelrecht zu beachten, dass die Nährstoffgehalte im Trockenrückstand nicht höher als 0,5 % Stickstoff, 0,3 % Phosphat oder 0,5 % Kaliumoxid sind oder aber jährlich mit praxisüblichen Mengen nicht mehr als 30 kg Stickstoff, 20 kg Phosphat und 30 kg Kaliumoxid oder 100 kg basisch wirksames Calciumoxid je Hektar ausgebracht werden.

Des Weiteren darf laut Bioabfallverordnung Kieselgur auch als Mischung mit anderen Stoffen nicht in getrocknetem Zustand aufgebracht werden und muss unmittelbar nach der Aufbringung in den Boden eingearbeitet werden.

Bei der Ausbringung auf Felder gewinnt die Staubproblematik an Bedeutung, da auf den Feldern die Kieselgur abtrocknet und sich lungengängiger Staub entwickeln kann. Aufgrund des geringeren Durchmessers lagern sich die Kieselgurstaubpartikel in den Alveolen ab und führen zu einer sog. Silikose. Die Silikose ist eine Atemwegserkrankungen, die zu einer chronischen Luftmengenverringering und damit zu einer fortschreitenden Einschränkung der Lungenfunktion und sogar zu einem erhöhten Lungenkrebsrisiko führen kann. Nach heutigem Wissensstand sind folgende Faktoren für die Entstehung einer Silikose bekannt: Latenzzeit 20-40 Jahre

- in Abhängigkeit von Dosis und individueller Disposition
- durch amorphe Kieselsäure (natürliche, nicht calcinierte Kieselgur) erzeugte Silikose ist reversibel
- durch kristalline Kieselsäure (calcinierte bzw. fluxcalcinierte Kieselgur) erzeugte Silikose ist irreversibel

In diesem Zusammenhang muss auch erwähnt werden, dass die International Agency on Research of Cancer (IARC) seit Juli 1997 kristalline Kieselsäure (calcinierte bzw. fluxcalcinierte Kieselgur) neu bewertet hat.

Die Bewertung wurde von Gruppe 2A (wahrscheinlich krebserregend) auf Gruppe 1 (krebserregend) geändert. Die Bewertung bezieht sich nur auf den lungengängigen Staubanteil kristalliner Kieselsäure, der in der Kieselgur enthalten ist, so dass dies einen verschärften Arbeitsschutz beim Handling von staubförmiger Kieselgur nach sich ziehen wird.

Das brauereiinterne Handling hinsichtlich der Staubentwicklung ist sicherlich beherrschbar. Ebenso ist ein Gefahrenpotenzial von Kieselgur in Schlammform hier nicht abzuleiten. Jedoch wird dieses Gefahrenpotenzial beim Einsatz von Kieselgurschlamm in der Landwirtschaft vor allem bei der Trockenausbringung wieder aktiviert. Darüber hinaus sollte das Akzeptanzproblem in der Öffentlichkeit bei bekannt werden der krebserregenden Bewertung durch die IARC nicht unterschätzt werden [12].

Bei Preisen für Frischguren zwischen 800 und 1000 DM / t und zukünftig steigenden Entsorgungskosten erscheint es aus Sicht der Brauindustrie vordringlich, diese bestehenden Probleme zu lösen [7].

1.2 Zielsetzung

Neben der Abfall- und Entsorgungsproblematik spielt in Zukunft auch die Tatsache eine Rolle, dass sich die Kieselgurvorkommen erschöpfen. Kieselgur wird im Tagebau in verschiedenen Ländern der Erde, überwiegend in Amerika und Europa, abgebaut. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Vorkommen noch 20 bis 30 Jahre ausreichen werden, um den Bedarf zu decken. Bei zunehmender Knappheit ist jedoch mit einem Preisanstieg zu rechnen, der sich ebenfalls auf die Filtrationskosten auswirken wird.

Um den ansteigenden Entsorgungskosten entgegenzuwirken, gibt es für die Getränkeindustrie zur Zeit drei Alternativen:

- Die Weiterentwicklung und Verbesserung verwendeter Filtersysteme bzw. die Entwicklung von neuen effektiveren Systemen.
- Das Erschließen von alternativen, umweltverträglichen und zukunftssicheren Verwertungswegen, wie z. B. die Verwertung von Kieselgurschlamm in der Baustoffindustrie.
- Die Möglichkeit der qualitativen Verbesserung der bestehenden Filterhilfsmittel bzw. die Rückführung von Filterhilfsmitteln in die Produktion.

Mit dieser Arbeit wird versucht, durch eine thermische Behandlung der Filterhilfsmittel, insbesondere Kieselgur, die filtrationstechnischen Eigenschaften der Filterhilfsmittel zu verbessern, mit dem Ziel weniger Kieselgur zu verbrauchen und somit auch weniger Kieselgurschlamm zu produzieren bzw. die Ressourcen zu schonen [6, 8, 13].

2. Grundlagen

2.1 Grundlagen der Filtrationstechnik

2.1.1 Die Fest-Flüssig-Trennung

Die Abtrennung von Feststoffteilchen aus Flüssigkeiten spielt in den unterschiedlichsten Bereichen, wie z.B. der industriellen Produktion oder des Umweltschutzes, eine bedeutende Rolle. So vielfältig wie die Anwendungsgebiete sind auch die zu trennenden Stoffsysteme sowie die spezifischen Anforderungen an den jeweiligen Trennprozess und das Trennergebnis. Als Folge davon haben sich auf der Basis unterschiedlicher physikalischer Prinzipien Trennverfahren herausgebildet.

Die Fest-Flüssig-Trennung lässt sich, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, in folgende Verfahren unterteilen:

- Mechanische Verfahren
- Thermische Verfahren.

Die mechanische Flüssigkeitsabtrennung lässt sich weiter unterteilen in:

- Dichtentrennung
- Filtration
- Abtrennung von Partikeln im elektrischen oder magnetischen Feld.

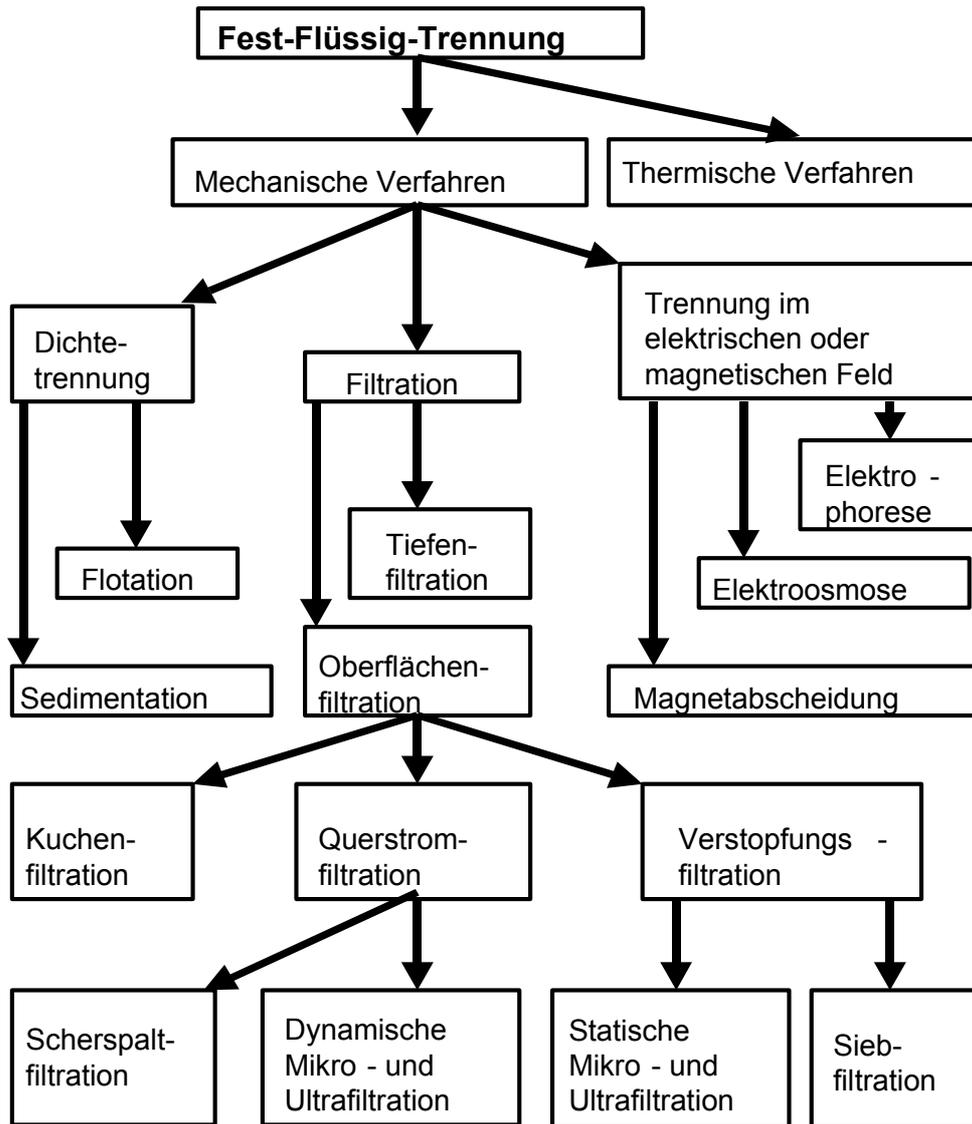


Abbildung 2.1: Physikalische Grundprinzipien der Fest-Flüssig-Trennung

Dichtentrennung:

Die Dichtentrennung mittels Sedimentation und Flotation erstreckt sich von der Aufkonzentrierung oder Klärung extrem verdünnt vorliegender Suspensionen bis hin zur weitgehenden Entfeuchtung des abgetrennten Feststoffes durch Kompression. Bei den Sedimentationsverfahren wandert der partikuläre Feststoff, im Unterschied zur Filtration, nicht durch ein poröses Filtermedium hindurch, sondern scheidet sich unter der Wirkung von Massenkräften an einer festen und undurchlässigen Wand ab. Bei den Sedimentationsverfahren ist die Dichte des Feststoffes stets größer als

diejenige der Flüssigkeit, weshalb dieser sich in Richtung der wirkenden Kraft bewegt.

Die Verfahren der Flotation basieren im Gegensatz zu den Sedimentationsverfahren darauf, dass der Feststoff sich entgegen der Richtung des Erd- oder Zentrifugalfeldes bewegt. Da hierzu die Feststoffdichte geringer sein muss als diejenige der umgebenden Flüssigkeit, wird fein verteiltes Gas (z.B. Luft oder Sauerstoff) in die Suspension eingetragen. Die Gasblasen lagern sich an die Feststoffoberflächen an, die aerophil bzw. hydrophob sein müssen, und lassen den Feststoff aufschwimmen. An der Oberfläche des Flotationsapparates kann dann der Feststoff entnommen werden.

Trennung im elektrischen oder magnetischen Feld:

Setzt man eine Suspension einem elektrischen Feld aus, so wandern die geladenen Teilchen zur entgegengesetzt geladenen Elektrode. Dieser Vorgang wird als Elektrophorese bezeichnet und technisch bei den Chromatographieverfahren zur Zerlegung kolloidaler Stoffsysteme in ihre Komponenten genutzt. Gleichzeitig mit der Elektrophorese tritt als weiterer elektrokinetischer Effekt die Elektroosmose auf, welche an Ionen gebundenes Wasser transportiert.

Ferro- und paramagnetische Stoffe lassen sich mit Schwach- und Starkfeldmagnetsabscheidern aus Flüssigkeiten abscheiden. Derartige Verfahren finden breite Anwendung in der Erzaufbereitung.

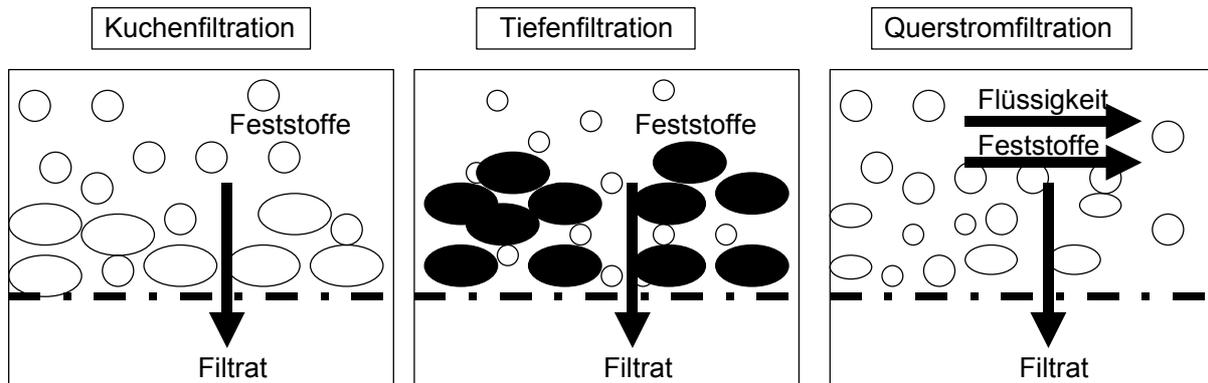
Filtration:

Abbildung 2.2: Grundprinzip von Kuchen-, Tiefen- und Querstromfiltration

Die Filtration unterteilt sich in die Tiefen- und die Oberflächenfiltration, wobei diese sich nochmals in die Kuchen-, die Querstrom und die Verstopfungsfiltration unterteilt. Bei der Oberflächenfiltration werden nur Trubteilchen, die größer sind als die Filterporen, durch Siebwirkung mechanisch zurückgehalten. Durch die Tiefenfiltration können auch Trübungen, die kleiner als die Filterporen sind, herausgefiltert werden. Die Filtrationswirkung erfolgt mechanisch und/oder sorptiv durch Partikelabtrennung im Inneren eines Filtermediums. Bei der Tiefenfiltration werden die in einer Suspension befindlichen Teilchen im Inneren einer auf einem durchlässigen Stützgitter angeordneten, grobporigen Filterschicht solange abgeschieden, bis deren Aufnahmekapazität erschöpft ist. Ihr Druckverlust übersteigt dann bei der Durchströmung einen kritischen Wert und/oder Feststoff bricht ins Filtrat durch.

Kuchenfiltration:

Die Kuchenfiltration ist eine Variante der Oberflächenfiltration. Sie dient zur Gewinnung von Feststoff und/oder Flüssigkeit. Der Feststoff scheidet sich aus einer Suspension infolge eines treibenden Potenzials meist an der Oberfläche des porösen Filtermediums ab (s. Abb. 2.2) und wächst zu einem als Kuchen bezeichneten Haufwerk heran. Dadurch nimmt der Durchströmungswiderstand der wachsenden Partikelschicht kontinuierlich zu, und der anfallende Filtrationsvolumenstrom wird geringer. Somit muss das treibende Potenzial kontinuierlich erhöht werden, um einen konstanten Filtrationsvolumenstrom zu erhalten.

Querstromfiltration:

Wegen der meist sehr geringen Abmessungen der abzuscheidenden Partikel kommen mikroporöse Membranen als Filtermedium zum Einsatz. Die abzutrennenden Stoffe werden durch einen parallel zum Filtermedium geführten Zulaufstrom (s. Abb. 2.2) weitgehend an der Ausbildung einer Deckschicht am Filtermedium gehindert, welche sich aufgrund der anliegenden transmembranen Druckdifferenz aufzubauen versucht. Dadurch wird vermieden, dass mit fortschreitender Filtrationszeit der anfallende Filtrationsvolumenstrom infolge ansteigenden Filtrationswiderstandes geringer wird. Die Querstromfiltration wird auch als Crossflow-, Shear Stress-, Delayed Cake- oder dynamische Filtration bezeichnet.

Einsatzbereiche der Filtrationsverfahren:

Der Einteilung der Filtrationssysteme liegen verschiedene Kriterien zugrunde. Ein Kriterium ist die Größe der zurückgehaltenen Teilchen. Dadurch wird die Filtration in vier Hauptgruppen (siehe Abbildung 2.3) eingeteilt:

- Filtration mit einem Porendurchmesser von bis zu $10\ \mu\text{m}$
- Mikrofiltration mit einem Porendurchmesser von bis zu $1\ \mu\text{m}$
- Ultrafiltration mit einem Porendurchmesser von bis zu $10^{-3}\ \mu\text{m}$
- Umkehrosmose.

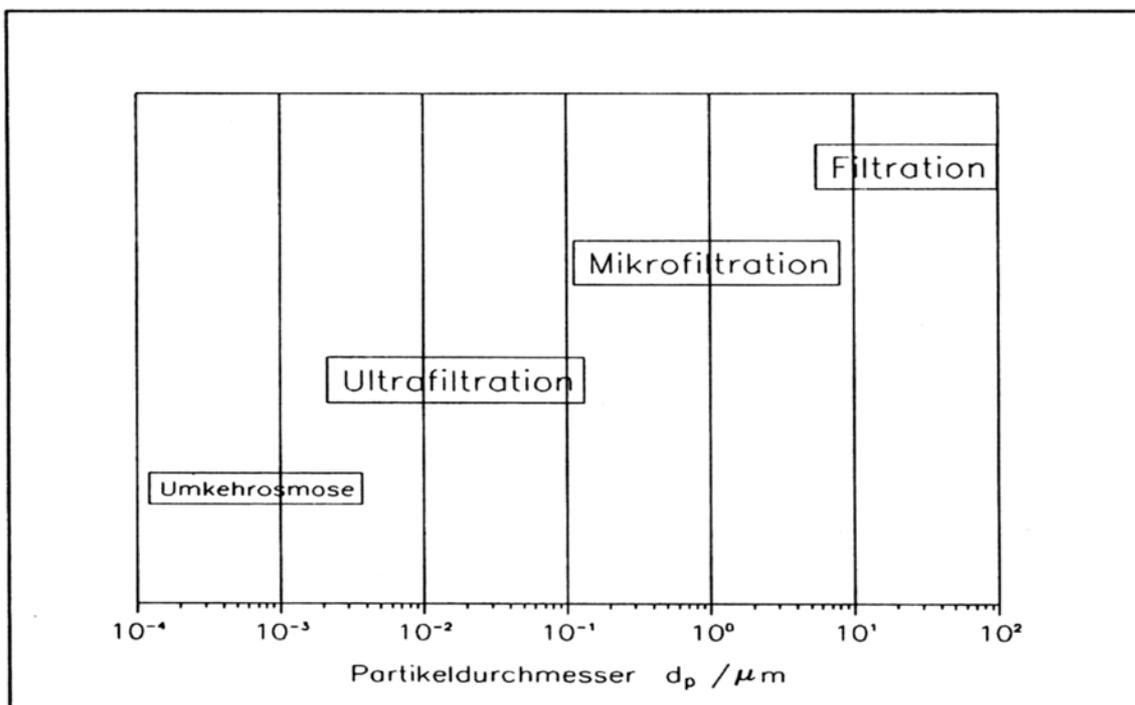


Abbildung 2.3: Trennbereiche für die wichtigsten druckbetriebenen Trennprozesse

In Abbildung 2.3 sind die Bereiche für die vier Hauptgruppen der Filtrationsverfahren dargestellt. Die eingezeichneten Bereichsgrenzen verstehen sich nicht als absolut, sondern als Orientierungswerte.

Unter kolloidalen Teilchen werden hier Partikel mit weniger als 1 μm Durchmesser verstanden, bei denen der Einfluss der Diffusion den Schwerkrafteinfluss deutlich überwiegt. Die Kuchenfiltration endet nach unten hin bei Partikelgrößen von ca. 1 μm . Je kleiner die Partikel werden, desto größer wird der Durchströmungswiderstand, der sich ausbildenden Kuchenschicht. Hinsichtlich der Partikelgröße gibt es nach unten hin Grenzen für einen sinnvollen Einsatz, da ansonsten die Filtrationszeiten zu lang und damit unwirtschaftlich würden. Im Bereich der Querstromfiltration wird die Grenze zwischen festen Partikeln und Makromolekülen durch den Übergang von der Mikro- zur Ultrafiltration charakterisiert. Ebenfalls im feinstpartikulären bis kolloiddispersen Bereich angesiedelt ist die statische Mikrofiltration (Dead-end-filtration). Der Prozess der Partikelabscheidung auf einem mikroporösen Membranfiltermedium wird nach Ausbildung einer dünnen und nahezu impermeablen Kuchenschicht abgebrochen, um das Filtermedium zu regenerieren. Die Tiefenfiltration hat einen ähnlichen Einsatzbereich wie die Mikrofiltration, nur arbeitet sie oft bei wesentlich geringeren Suspensionskonzentrationen [14, 15, 16, 17].

2.1.2 Verfahrenstechnische Grundlagen der Filtration

Je nach Filtrationsziel und Zusammensetzung der Suspension unterteilt man die Fest-Flüssig-Filtration in Klar- oder Kuchenfiltration. Bei der Kuchenfiltration mit wachsender Schicht, wie sie bei der Kieselgurfiltration von Bier auftritt, wird meist ein relativ hoher Feststoffanteil aus einer Suspension entfernt, dadurch ist eine exakte Trennung von Feststoff und Filtrat möglich. Die Kuchenfiltrationsgleichung nach Carman kann, unter den folgenden Prämissen, mit dem Gesetz von Darcy folgendermaßen dargestellt werden. Die verwendeten Symbole sind in der Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Symbole, Bezeichnungen und Einheiten

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m ²
c	Feststoffgehalt der Suspension	Kg/m ³
d	Dicke des Filterkuchens	m
dV/dt	Volumenstrom	m ³ /s
f	Permeabilität	m ²
k	Kuchenwiderstand	m ⁻¹
K	Konzentrationwiderstand	-
O	spezifische Oberfläche	m ⁻¹
r	Filtrationswiderstand	m ⁻¹
s	Stüttschichtwiderstand	m ⁻¹
t	Zeit	s
V	Volumen	m ³
Y	Ordinatenabschnitt	
Δp	Druckdifferenz	kg/m*s ²
β	spezifischer Kuchenwiderstand	m ⁻²
ε	Porosität	-
φ	Winkel	°
η	dynamische Viskosität	kg/m*s

Prämissen:

- Newtonsches Fließverhalten
- laminare Strömung zwischen Kuchen und Filtermittel
- die Feststoffkonzentration der zu filtrierenden Flüssigkeit ist örtlich und zeitlich konstant
- Hohlräume im Kuchen lassen sich als gerades Kapillarsystem mit gleicher Länge und Durchmesser annähern.

Formel 1:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p * A}{\eta * r}$$

Das Gesetz von Darcy gilt nur für laminare Strömungen durch einen porösen, inkompressiblen Filterkuchen. Die Gleichung beschreibt, dass der Volumenstrom proportional zu der zwischen Ober- und Unterseite des Filters angelegten Druckdifferenz Δp und umgekehrt proportional zur dynamischen Viskosität η der filtrierten Suspension ist. Je höher die angewendete Druckdifferenz und je niedriger die Viskosität, desto höher wird der Volumenstrom pro Fläche sein. Je höher der Filtrationswiderstand r ist, den der poröse Kuchen der durchströmenden Suspension entgegensetzt, desto weniger Filtrat fällt pro Fläche und Zeit an. Der Filtrationswiderstand r setzt sich aus dem Kuchenwiderstand k und dem Widerstand der Stüttschicht s zusammen. Wenn der Kuchenwiderstand k bei laufender Filtration linear mit der Dicke anwächst, kann der Kuchenwiderstand k als Produkt aus Dicke d und einer Konstanten β , die als spezifischer Kuchenwiderstand bezeichnet wird, gebildet werden:

Formel 2:

$$r = s + k = s + (d * \beta)$$

Das Darcy-Gesetz ist zwar Grundlage aller Filtergleichungen, gilt aber nur für ideale Filtrationen, deshalb ist die Variation der Gleichung von Carman und Konzeny für die Beschreibung von z.B. Anschwemmfiltrationen besser geeignet. Sie versuchten mit unterschiedlichen Modellen für die Permeabilität f des Filterkuchens einen Zusammenhang aus den Stoffparametern Porosität ε und spezifischer Oberfläche O herzustellen, d.h. Formel 1 wird durch Formel 3 erweitert, somit erhält man Formel 4 unter Vernachlässigung von s (Gleichung von Carman und Konzeny).

Formel 3:

$$f = \frac{\varepsilon^3}{K * O^2 * (1 - \varepsilon)^2} \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{f}$$

Formel 4:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p * A * \varepsilon^3}{\eta * d * K * O^2 * (1 - \varepsilon)^2}$$

Da die experimentelle Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porosität großen Aufwand bedeuten würde, wird in der Praxis eine Variation dieser Gleichung verwendet, wobei r durch Formel 2 ersetzt wird.

Formel 5:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A * \Delta p}{\eta * (s + (d * \beta))}$$

Diese Darcy-Gleichung besteht aus mehreren messbaren bzw. ableitbaren Größen und ist in ihrer Form eine Differenzialgleichung für das Filtratvolumen $V(t)$, abhängig vom Druckunterschied $\Delta p(t)$, der Filterfläche A , der Viskosität η der Suspension und den spezifischen Konstanten s und d , die mittels Versuchen bestimmt werden können. Da der spezifische Kuchenwiderstand k messtechnisch schwer zu bestimmen ist, kann er auch auf die trockene auf dem Filtermedium abgelagerte Flächenkuchenmasse bezogen werden:

Formel 6:

$$d = c * \left(\frac{V}{A} \right)$$

Formel 7:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A * \Delta p}{\eta * \left(s + \frac{c * V}{A} * \beta \right)}$$

Da in der Praxis viele Filtrationsvorgänge bei konstanten Volumenstrom ablaufen, und dadurch die Druckdifferenz bis zu einem maximalen Wert ansteigt, bis der Filtrationsprozess abgebrochen werden muss, ergeben sich folgende drei Gleichungen für

$$\frac{dV}{dt} = konst. \text{ und } \Delta p = \Delta p_{\max} :$$

Formel 8:

$$\Rightarrow V_{\max} = \left(\frac{A * \Delta p}{\eta * \frac{dV}{dt}} - s \right) * \frac{A}{\beta * c}$$

Formel 9:

$$\Rightarrow t_{\max} = \frac{V}{\frac{dV}{dt}} = \left(\frac{A * \Delta p_{\max}}{\eta * \frac{dV}{dt}} - s \right) * \frac{A}{\frac{dV}{dt} * \beta * c}$$

Die Parameter s und β sind bei einem Versuch, bei dem die Druckdifferenz während der Filtrationszeit in Abhängigkeit des Volumenstromes gemessen wird, zu bestimmen.

Formel 10:

$$\Rightarrow \Delta p = \frac{\eta * \beta * c * \frac{dV}{dt}}{A^2} * V + \frac{\eta * s * \frac{dV}{dt}}{A}$$

Nach Eintragung der entsprechenden Werte in ein p-V-Diagramm kann man s und β aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt Y berechnen.

Formel 11:

$$\Rightarrow \tan \varphi = \frac{\eta * \beta * c * \frac{dV}{dt}}{A^2} \text{ und } Y = \frac{\eta * s * \frac{dV}{dt}}{A}$$

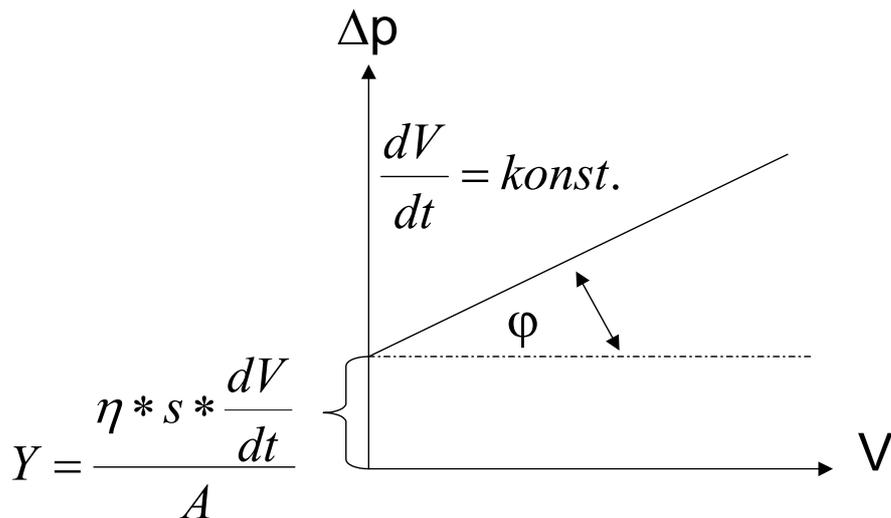


Abbildung 2.4: pv-Diagramm zur Bestimmung der Parameter s und β bei $\frac{dV}{dt} = konst.$

Wenn der Druck konstant gehalten ($\Delta p = konst.$) wird, sinkt der Volumenstrom mit zunehmender Filtrationsdauer, d.h. bei bekannter Filtrationszeit kann man das zu erwartende Volumen berechnen [17, 18, 19].

Formel 12:

$$\Rightarrow t = \frac{\eta * (c * V^2 * \beta + 2 * A * V * s)}{2 * A^2 * \Delta p}$$

Formel 13:

$$\Rightarrow V = \frac{\sqrt{\eta^2 * s^2 * A^2 + 2 * \eta * A^2 * \beta * c * \Delta p * t} - \eta * s * A}{\eta * \beta * c}$$

Die Werte für β und s ergeben sich aus einem $\frac{t}{V}$ -Diagramm aus dem Anstieg und dem Ordinatenabschnitt Y , nach Umformung der Formel 12 auf eine Geradenform.

Formel 14:

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta * \beta * c}{2 * A^2 * \Delta p} * V + \frac{\eta * s}{A * \Delta p}$$

Formel 15:

$$\Rightarrow \tan \varphi = \frac{\eta * \beta * c}{2 * A^2 * \Delta p} \text{ und } Y = \frac{\eta * s}{A * \Delta p}$$

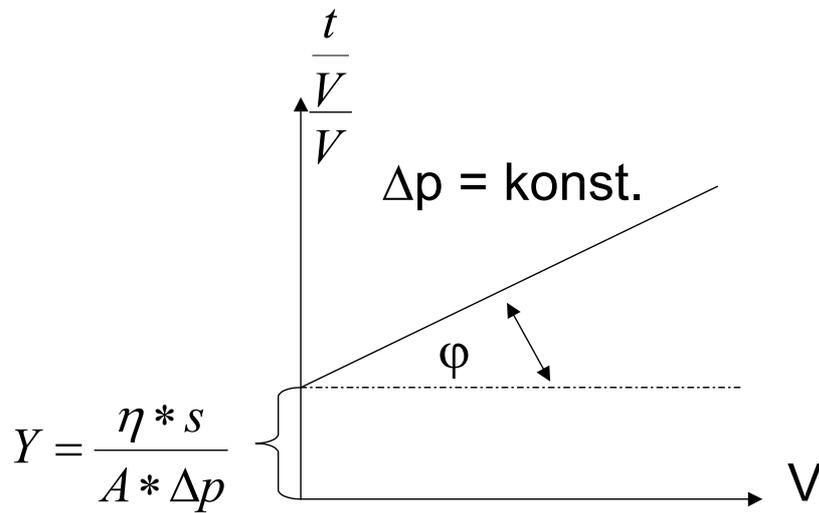


Abbildung 2.5: $\frac{t}{V}$ -Diagramm zur Bestimmung der Parameter s und β bei $\Delta p = \text{konst}$

[17].

2.1.3 Entwicklung der Anschwemmfiltration bei der Bierherstellung

In den letzten Jahrhunderten war Bier ein sehr beliebtes, aber kurzlebiges Produkt, da die Haltbarmachung nicht oder nur sehr schwierig zu beherrschen bzw. zu steuern war. Erst Mitte des neunzehnten Jahrhunderts, nach der Erfindung der Kältemaschine, konnte man die Temperaturführung im Gär- und Lagerkeller steuern und auch überwachen. Ein weiterer Schritt war die Filtration.

Die Bierfiltration hat eine recht junge Geschichte, die offiziell am 4. Juni 1878 begann [2]. Lorenz A. Enzinger aus Worms ließ sich beim Kaiserlichen Patentamt einen Apparat mit Filterböden aus Papier zum Filtrieren von trüben Flüssigkeiten patentieren, was am 29. Mai 1879 bestätigt wurde. Bereits im Jahr 1886 verkauften die Enzinger-Werke ihren 1000sten Filter. Bis 1892 wurde das Bier über Papierschichten filtriert, dieses Verfahren wurde dann durch die Massefiltration ersetzt. Seit 1930 wird, von Großbritannien ausgehend, die Anschwemmfiltration mit Kieselgur angewendet. Diese Filtrationstechnik setzt sich dann nach dem Ende des Zweiten Weltkrieges rasch weltweit durch. 1964 wird die Anschwemmfiltration mit Kieselgur im Lehrbuch von De Clerk als das am meisten angewandte Verfahren zur Bierklärung erwähnt [20].

Folgende Filtersysteme werden zur Klärfiltration eingesetzt:

Massefilter:

Die älteste Methode ist die Massefiltration. Sie wird heute nur noch vereinzelt in Deutschland eingesetzt. In den USA findet sie noch in einer Großbrauerei (Coors) Verwendung. Der Massefilter besteht aus einer Anzahl von runden Schalen aus Bronze, welche in einem Gestell mit beweglichem Kopfstück untergebracht sind. Die Filterschalen haben einen Durchmesser von ca. 525 mm und eine Tiefe von 60 mm. In diesen Schalen findet der eigentliche Masse-Filter-Kuchen seine Aufnahme. Das Bier läuft durch die Unfiltratseite der gerippten Schale, wird durch den Massekuchen gedrückt und mittels Ablaufkanal abgeführt. Die Filtermasse besteht aus reinem Baumwoll-Linters, denen man ca. 1 % Asbest zugab. Heute erfolgt anstelle von Asbest die Zugabe von fibrillierter Cellulose. Die Massefiltration spielt heute

keine große Rolle mehr, da das Massewaschen und -pressen sehr aufwändig ist. Es verursacht hohe Personal-, Wasser- und Energiekosten bei teilweise unbefriedigenden Filtrationsergebnissen.

Kieselgur-Anschwemmfiltration:

Sie ist heute die weitverbreitetste Art der Klärfiltration. Es werden drei Filtertypen unterschieden:

- Kieselgur-Rahmenfilter
- Kieselgur-Siebgewebefilter
- Kieselgur-Kerzenspaltfilter mit Plättchen oder Spirale.

Die spezifische Leistung beträgt beim Rahmenfilter 3 bis 3,5 sowie bei Kesselfiltern 4 bis 5 $\text{hl}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$. Alle Filtertypen brauchen eine Grundanschwemmung von ca. 600 bis 1.200 g/m^2 . Um die angeschwemmte Kieselgurschicht für die Filtration „offen“ zu halten, werden pro hl Bier ca. 100 bis 175 g Kieselgur zudosiert. Der Kieselgur-Filter ist erschöpft, wenn entweder der zulässige Betriebsdruck von ca. 9 bar oder das Kieselgur-Aufnahmevermögen bei Rahmenfiltern ca. 7,5 kg/m^2 , bei Kesselfiltern 6 - 9 kg/m^2 erreicht ist.

Crossflow-Filter:

Diese Art der Filtration hat sich in der Brauerei zur Klärfiltration von Bier nicht durchgesetzt, da der Energieaufwand und -eintrag sehr hoch sind (große Förderpumpe, Plattenkühler zur Wärmeableitung). Des Weiteren sind die Kosten aufgrund zu geringer Standzeiten für ein wirtschaftliches Filtrieren zu hoch [6].

2.1.4 Stand der Technik der Bierfiltration

Die Filtration stellt einen mechanischen Trennvorgang dar, bei dem Trübungsbildner, wie Eiweißgerbstoffverbindungen, Hopfenharze, Hefen und evtl. vorhandene bierverderbende Bakterien aus dem Bier abgetrennt werden. Dadurch wird nicht nur ein blankes Filtrat erhalten, sondern gleichzeitig der Geschmack und die Haltbarkeit des Biers verbessert. Treibende Kraft der Filtration ist die Druckdifferenz zwischen Filtereinlauf und Filterauslauf. Eine trübe Flüssigkeit, das sogenannte Unfiltrat, wird über ein Filtermittel in das blanke Filtrat und einen Rückstand, den Filterkuchen, getrennt. Folgende Filtrationssysteme sind auf dem Abfüllweg zwischen Lagergefäß und Abfüllorgan üblich und können wie folgt angeordnet sein.

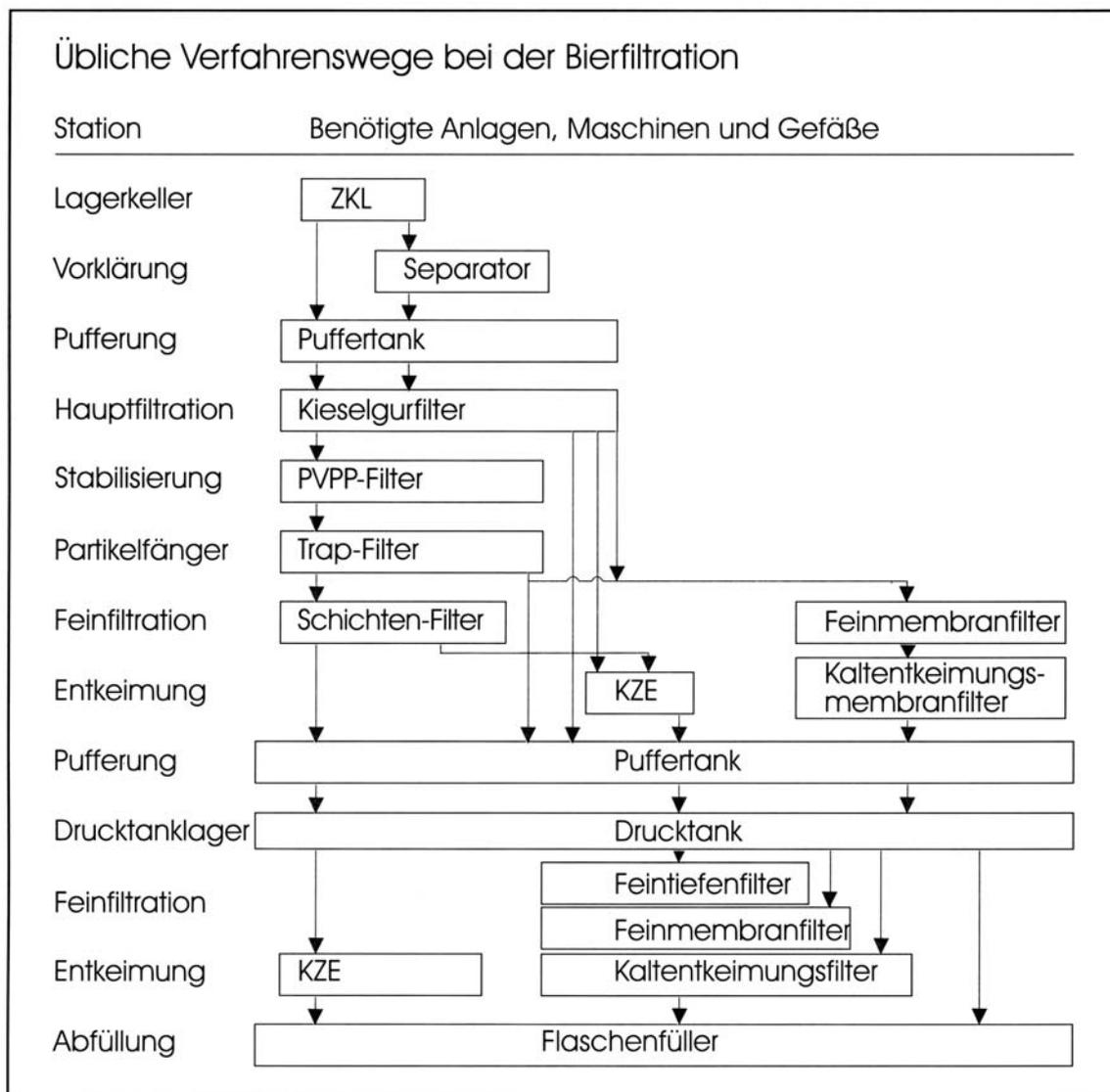


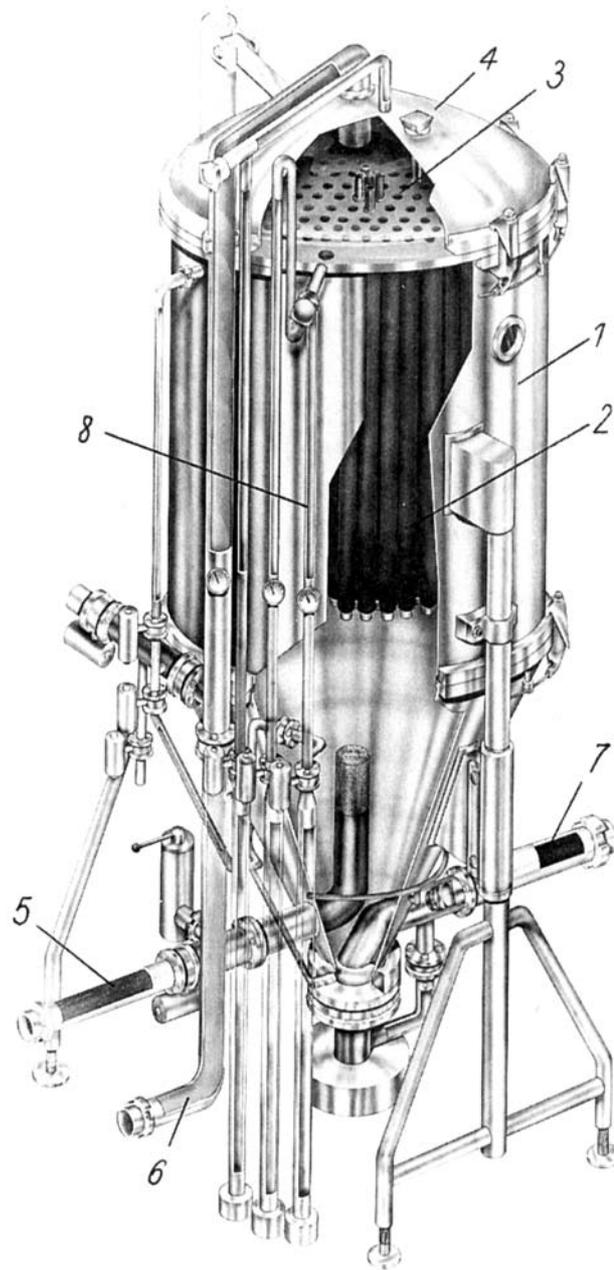
Abbildung 2.6: Verfahrenswege bei der Bierfiltration

Einen allgemeinen Überblick über die gängigen Verfahrenswege bei der Bierfiltration liefert Abb. 2.6. Angesichts der Vielzahl an technischen Variationen der einzelnen Filtersysteme, ist es leicht nachvollziehbar, dass die Unfiltratbehandlung der einzelnen Brauereien differiert.

Vor der eigentlichen Filtration hat sich in vielen Betrieben die Vorklärung des Bieres aus dem Lagertank mittels Separatoren durchgesetzt. Durch den Separator wird ein wesentlicher Teil der Hefezellen ausgetragen und die Hefebelastung auf einem konstanten Wert gehalten. Dies führt zu einer Entlastung des Kieselgurfilters. Durch den Einsatz von Separatoren ist es möglich, den Kieselgurverbrauch um 20-50 % zu reduzieren und die Standzeit des Kieselgurfilters zu verdoppeln. Sowohl an den Anfang als auch an das Ende einer Filterstrecke wird in der Regel ein Puffertank geschaltet. Druckstöße, die vor allem kurz nach Filtrationsbeginn erfolgen, werden dadurch vermieden und Gelägerstöße beim Umstellen auf einen neuen Tank auf eine größere Biermenge verteilt. Die Filtersysteme sind so gestaltet, dass das Bier meist in zwei Stufen geklärt wird, in einer Vor- und in einer Nachfiltration. In der Praxis stellt die Kombination Kieselgurfilter mit anschließendem Schichtenfilter die klassische Filterlinie dar. Kieselgurfilter sind in zwei Ausführungen gängig, als Stützsichten- und als Kesselfilter. Bei den Kesselfiltern wird unterschieden zwischen Horizontalsiebfiltern und Kerzenfiltern [21].

Abbildung 2.7 zeigt den Aufbau eines Kerzenfilters. Alle Ausführungen arbeiten nach dem gleichen Grundprinzip. Kieselgur wird dabei dem zu filtrierenden Bier laufend zugegeben, anschließend an einem Stützgewebe zurückgehalten und dadurch eine gleichmäßige Filterwirkung erzielt. Die jeweiligen Anschwemmfilter unterscheiden sich in ihren Durchsätzen. Die Leistung der Kieselgurschichtenfilter entspricht $3,5 \text{ hl} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$, für Kesselfilter gelten $4 - 5 \text{ hl} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

Schichtenfilter bestehen im Wesentlichen aus Platten, zwischen die Filterschichten eingelegt werden, die die Klärung ermöglichen. Je nach gewünschtem Filtrationseffekt variiert deren Durchsatz zwischen $1,2 \text{ hl} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bei der Entkeimungsfiltration und $2 \text{ hl} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bei der Feinfiltration [22].



- | | | |
|---|---|--|
| 1 | = | Filterkessel |
| 2 | = | hängende Filterkerzen |
| 3 | = | Lochplatte zur Aufnahme der Filterkerzen |
| 4 | = | Filterdeckel |
| 5 | = | Zuleitung des Unfiltrates |
| 6 | = | Ableitung des Filtrates |
| 7 | = | Kieselgurtrubaustrag |
| 8 | = | Entlüftungsleitung |

Abbildung. 2.7: Kerzenfilter (aufgeschnitten) [21]

Eine weitere Filterkombination stellt die Stabilisierung mit regenerierbarem PVPP, z. B. in Horizontalfiltern, dar. Üblicherweise werden diese Anlagen zwischen Kieselgur- und Schichtenfilter angeordnet und wirken dort selektiv auf gerbstoffhaltige Verbindungen. Ersatzweise oder ergänzend dazu wird vielfach ein sog. Partikelfilter („Trap-Filter“) eingesetzt, um mitgerissene, feinste PVPP-Partikel zurückzuhalten. Diese bestehen meist aus Baumwoll-Cellulose-Kerzen oder Polypropylen-Kerzen [21].

Die wohl wichtigste Forderung der Konsumenten an das abgefüllte Bier ist die biologische Haltbarkeit. Um das Produkt bis zum angegebenen Mindesthaltbarkeitsdatum einwandfrei zu halten, müssen alle biologischen Kontaminationen entfernt werden. Dafür stehen dem Brauer verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, wie die thermische Behandlung oder die Kaltsterilisation.

Bei dem Verfahren der Kurzzeiterhitzung werden Mikroorganismen durch Erhitzen auf ca. 70°C abgetötet. Plattenwärmetauscher übernehmen dabei das Erhitzen und die Abkühlung des Bieres. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Produkt heiß abzufüllen. Da dieses Verfahren eine Reihe von Nachteilen mit sich zieht, findet es in der Brauerei kaum noch Anwendung.

Die Alternative zur Kurzzeiterhitzung stellt die Kaltsterilfiltration dar. Für diese Filtration bieten sich Entkeimungsschichten-, Membran- und Modulfilter an. Da diese Filtermittel sehr feinporig sind und dadurch einen niedrigen Durchsatz aufweisen, müssen mehrere Module parallel eingesetzt werden, um den Durchsatz zu erhöhen [21]. Abschließend gilt es festzustellen, dass es große Variationsmöglichkeiten von Bierfiltersystemen gibt. Tab. 2.2 versucht die häufigsten Systeme darzustellen [7].

Tabelle 2.2: Stand der Technik, wie weltweit Bier filtriert wird

Bierfiltrationssysteme
Kieselgur - (Kieselgur) - thermische Behandlung
Kieselgur - Schichtenfilter - thermische Behandlung
Kieselgur - PVPP - Trapfilter - thermische Behandlung
Kieselgur - Schichtenfilter
Kieselgur - PVPP Schichtenfilter - Fein/Membranfilter

2.2 Anforderungen an die Bierfiltration

2.2.1 Abzutrennende Bierinhaltsstoffe

Die abzutrennenden Bierinhaltsstoffe sind Hefezellen, Eiweißsubstanzen, Eiweißgerbstoffverbindungen, Gerbstoffe und bierverderbende Bakterien.

Die folgende Tabelle stellt die Größenverhältnisse der einzelnen Substanzen dar. Die Zusammensetzung der Unfiltrate ist von den Rohstoffen und den einzelnen Schritten der Bierbereitung abhängig.

Tabelle 2.3: Durchmesser von Bierinhaltsstoffen

Bierinhaltsstoffe	Durchmesser [μm]
Bakterien	0,2 – 2
Eiweißgerbstoffe	0,2 – 1,5
Hefezellen	5 – 10
Lactobacillus	0,5 – 1
Pediococcus	0,5 – 1
Polyphenole	bis 3
Sporen	< 0,5
β – Glucan	10^{-3} - 10^{-2}

Aus Tabelle 2.3 ist erkennbar, dass die verschiedenen Stoffe unterschiedlichen Größenklassen angehören. Hierbei sind zwei Klassen zu unterscheiden:

- Kolloide:

Bei Kolloiden handelt es sich um Teilchen, die einen Durchmesser von 0,001 – 0,1 μm besitzen. Dieser Klasse sind Eiweiß- und Eiweißgerbstoffverbindungen zugehörig.

- Grobe Dispersionen:

Hefen, Bakterien und koaguliertes Eiweiß sind dieser Klasse zugehörig und haben einen Durchmesser von > 0,1 μm .

95% der Gesamttrubstoffmenge liegen in einen Bereich von 4 –10 µm und nur 5% liegen in einem Bereich unter 4 µm. Die Bierinhaltsstoffe scheinen bei der Kuchenherstellung (nicht aber während des Filtrationsverlaufs) lediglich eine untergeordnete Rolle zu spielen. Größen- und mengenmäßig überwiegen die Filterhilfsmittel bei weitem. Bei der optimalen Kieselgurdosage beträgt das Mengenverhältnis von Bierinhaltsstoffen (Trubstoffen) zu Filterhilfsmitteln (Kieselgur) 1:10 [6, 13, 22, 23].

2.2. Kohlendioxidgehalt des Bieres

Der CO₂-Gehalt von Bier hat einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität des Bieres, und zwar auf:

- die Rezens des Bieres und
- die Schaumbildung.

Je nach Biertyp unterscheidet man zwei Einteilungen. Zum einen untergärige Biere mit einem CO₂-Gehalt von 3,5 – 5,5 g/kg und zum anderen obergärige Biere mit einem CO₂-Gehalt von 4 – 10 g/kg. Um diesen CO₂-Gehalt der Biere zu erhalten, d.h. einer Entbindung des Kohlendioxid entgegenzuwirken, darf der CO₂-Sättigungsdruck nicht unterschritten werden.

Kohlendioxid ist ein Gas, das in Wasser bzw. Bier löslich ist. Je nach Temperatur und Druck ergibt sich nach dem Absorptionsgesetz von Henry ein spezifischer Sättigungsdruck von CO₂ im Bier. Der entsprechende CO₂-Sättigungsdruck kann entweder mittels Näherungsformel oder mit den jeweiligen Gleichgewichtskurven ermittelt werden. Damit ist die Abhängigkeit von Kohlendioxidgehalt, Temperatur und Sättigungsdruck ablesbar. So ist z.B. bei einem Bier mit 4,4 g CO₂ /kg Bier bei einer Temperatur von 0°C ein CO₂-Partialdruck von 0,4 bar bzw. 1,4 bar absolut nötig um die Entbindung des Kohlendioxids zu verhindern. Dieser Druck muß entlang des gesamten Filtrationsweges über der Flüssigkeit herrschen, um CO₂-Verlust zu vermeiden [24, 25].

2.2.3 Filtrierbarkeit von Bier

Die Filtrierbarkeit von Bier wird von einer Vielzahl von Faktoren (siehe Abbildung 2.8) beeinflusst. Neben der Filteranlage, dem Filterhilfsmittel und der Arbeitsweise wird die Filtration von spezifischen filtrationsbeeinflussenden Eigenschaften des Bieres in großem Maße beeinflusst. Aus der Literatur kennt man dazu Polysaccharide, Proteine, Polyphenole, Melanoidine, Mineralstoffe, Hefen und Bakterien. Nicht für alle existiert ein wissenschaftlicher Nachweis, dass sie direkten Einfluss auf die Qualität der Filtration nehmen.

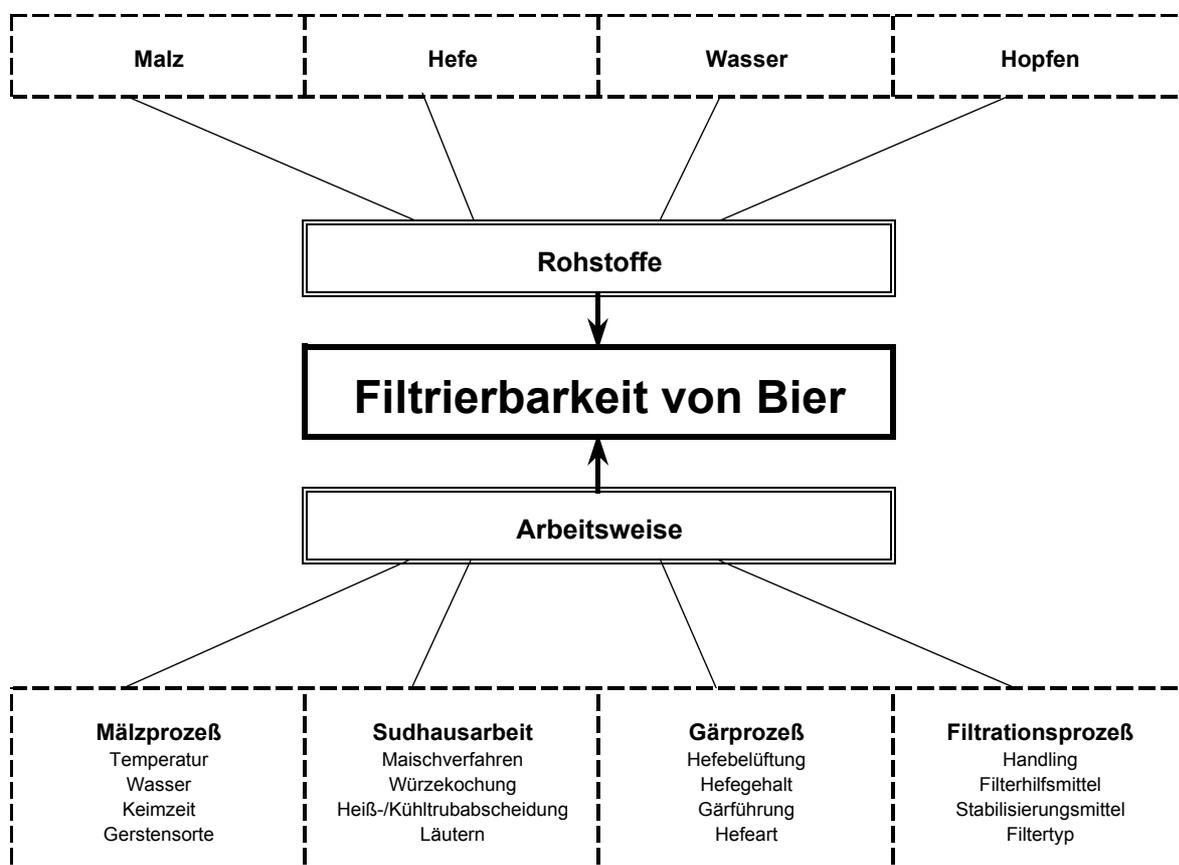


Abbildung 2.8: Einflussfaktoren auf die Filtrierbarkeit

Zum Teil werden auch unterschiedliche Angaben über die Grenzwerte und die Stärke des Einflusses einzelner Stoffe gemacht.

Im Wesentlichen gibt es drei Einflussfaktoren auf die Filtrierbarkeit von Bier.

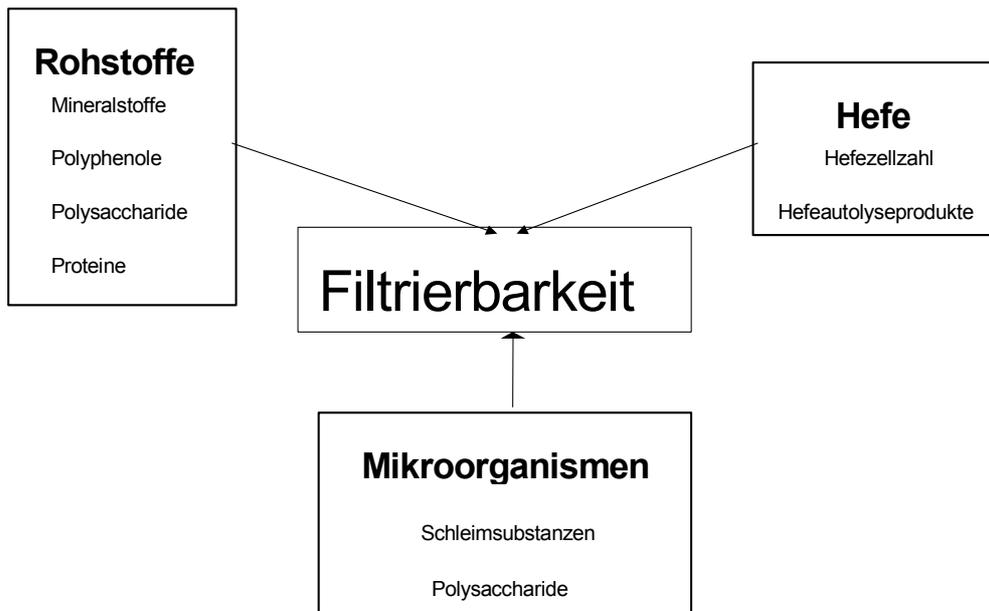


Abbildung 2.9: Drei Einflussfaktoren auf die Filtrierbarkeit von Bier

Diese Stoffgruppen (s. Abb. 2.9) erfahren während des Brauprozesses durch biologische und chemische Umwandlungen und mechanische Beanspruchungen Veränderungen, die sich auf die Filtration positiv oder negativ auswirken.

Damit ist nicht nur die Menge der durch die Rohstoffe eingebrachten hochmolekularen Substanzen von Bedeutung, sondern auch die in der Mälzerei und Brauerei angewendete Technologie.

Gesichert ist die Erkenntnis, dass Polysaccharide des Malzes, hier vor allem das β -Glucan und das daraus gebildete β -Glucan-Gel, zu erheblichen Filtrationsstörungen führen können.

Tabelle 2.4: Ursachen von Filtrationsproblemen

Ursachen von Filtrationsproblemen	Anteil [%]
Rohstoffbedingt	70
Sudhausprozess	10
Gärungsverlauf	10
Filtrationsprozess	10

In einer Vielzahl von Forschungsarbeiten, die sich mit dem Thema bis heute beschäftigt haben, wurden mehrere Modelle zur Vorhersage der Filtrierbarkeit von Bier entworfen. In der folgenden Tabelle sind die vier bekanntesten Filtertests zusammengefasst sowie deren Vor- und Nachteile gegenübergestellt [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37].

Tabelle 2.5: Vorhersagetests zur Filtrierbarkeit von Bier [38]

	Essertest	Technikumsfilter	Raibletest	Zürchertest
Prinzip	Gleichdruckmembranfiltration	Anschwemmfiltration	Gleichdruckanschwemmfiltration	Schichtenfiltration mit Anschwemmung
Anwendung	Filtrierbarkeitsvorhersage aus Bier	Filtrierbarkeitsvorhersage aus Bier	Filtrierbarkeitsvorhersage aus Würze und Bier	Filtrierbarkeitsvorhersage aus Bier
Aussagen	G_{\max}	Druckanstieg, Trübung	Filterkuchenfaktor a , spez. Filtratvolumen, F_{spez}	Druckanstieg, Trübung
Vorteile	Einfache Handhabung, geringes Probevolumen, reagiert auf β -Glucan-Gel	Besserer Bezug zur Praxis, aussagekräftigere Ergebnisse	Einfache Handhabung, geringes Probevolumen, Simulation einer Anschwemmfiltration	Besserer Bezug zur Praxis, aussagekräftigere Ergebnisse
Nachteile	Bezug zur Praxis nicht immer gegeben, geringes Probevolumen, schlechte Reproduzierbarkeit	Großer Aufwand, Genauigkeit der Dosage	Bezug zur Praxis nicht immer gegeben, geringes Probevolumen	Großer Aufwand, Genauigkeit der Dosage

2.2.4 Chemisch-physikalische Stabilität

Die Bierstabilität ist ein entscheidendes Qualitätskriterium, das sich in drei Gebiete unterteilen lässt, die nicht unabhängig voneinander gesehen werden dürfen, sondern die sich gegenseitig bedingen und voneinander abhängig sind:

1. Die kolloidale Stabilität, d.h. Vermeidung von chemisch-physikalischen Trübungen und Sedimenten im Bier.
2. Die mikrobiologische Stabilität, d.h. Vermeidung von mikrobiellen Kontaminationen und Schädigungen im Bier.
3. Die sensorische Stabilität, d.h. Vermeidung von sensorischer Veränderung (z.B. Geruch, Geschmack, Schaum und Farbe) über einen möglichst langen Zeitraum.

Aufgrund der immer länger werdenden Vertriebswege mit z.T. ungünstigen Lager- und Transporteinflüssen, die eine schnellere Trübung der Biere fördern, spielt die kolloidale Stabilität eine immer entscheidendere Rolle. Bei einer Trübung sind drei Ursachen zu unterscheiden. Zum einen biologische Trübung aufgrund von mikrobieller Kontamination und zum anderen die chemische Trübung, hervorgerufen durch Kohlenhydrate und Calciumoxalat, und die dritte Trübung, die sog. kolloidale Trübung, aufgrund von Wechselwirkungen und Reaktionen von verschiedenen Bierinhaltsstoffen. In der nachfolgenden Tabelle ist die unterschiedliche Zusammensetzung von kolloidalen Trübungen zusammengefasst.

Tabelle 2.6: Zusammensetzung von kolloidalen Trübungen [40,41,42]

Trübung	Polypeptide [%]	Polyphenole [%]	Kohlenhydrate [%]	Metalle [%]
1	45 – 67	20 – 30		0,7 - 3
2	40 – 76	20 – 55		
3	58 – 77	15 – 75	2 – 13	2 - 14
4	14 – 45	1 – 3	40 – 80	

Die vier Gruppen, aus denen die Trübungen bestehen, gliedern sich in die folgenden Einzelkomponenten.

- Proteine: mit einem Molekulargewicht von 10 kDalton – 60 kDalton
- Polyphenole: Anthocyanogene, Tannoide und Catechine
- Kohlenhydrate: α - Glucan, β -Glucan
- Mineralstoffe: Zn, Fe, Sn, Al, Ca, Mg, K

Die Trübungskomplexe entstehen hauptsächlich in der Angärphase (durch pH-Sturz, Ausfällung instabiler Eiweiß-Gerbstoffverbindungen) und in der Hauptgärung (durch steigenden Ethanolgehalt werden die instabilen α - und β -Glucane zum Ausfällen gebracht).

Bisher stehen nur qualitative Methoden zur Verfügung, die Faktoren einer Trübungsbildung zu erfassen. Von Chapon und Siebert wurde der Versuch unternommen, über Gleichgewichtsreaktionen die Trübungsbildung zu beschreiben. Sie gehen davon aus, daß Protein (P) und Tannin (T) ein Löslichkeitsprodukt (PT) bilden, das sowohl löslich wie auch unlöslich vorliegen kann.

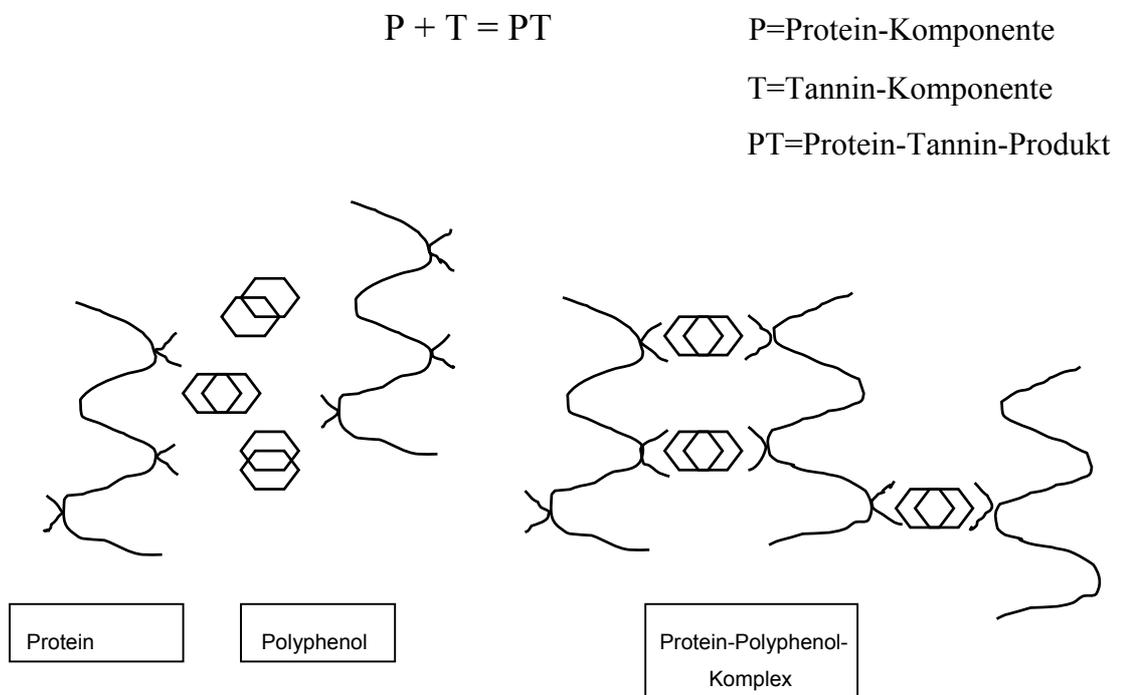


Abbildung 2.10: Bildung von Eiweiß-Gerbstoffverbindungen

Zu den reaktivsten Substanzen zählen die Polyphenole, wie z.B. das Catechin und seine Kondensationsprodukte Procyanidin B3 und Prodelphindin B3 als Vorläufer trübungsaktiver Polyphenole. Diese Substanzen sind in Gerstenmalz (70-90% der Polyphenole) und Hopfenprodukten (10-30% der Polyphenole) vorhanden, aufgrund ihrer direkt benachbarten OH-Gruppen sehr oxidationsempfindlich und neigen zur Polymerisation. Über die Hydroxygruppen können die Polyphenole mit Proteinen Wasserstoffbrückenbindungen eingehen und agglomerieren. Neben der Agglomeration durch H-Brücken findet auch eine rein adsorptive Bindung der Proteine an die Polyphenole statt. Dabei bilden ausschließlich Polypeptide, die die Aminosäure Prolin enthalten, Kolloide mit Polyphenolen. Durch Fortschreiten dieser Kolloidbildung entstehen unlösliche Trübungen.

Katalytische Wirkung auf die Geschwindigkeit der Kolloidbildung haben unter anderem Temperatur, Licht, Bewegung des Bieres und im Bier enthaltene Schwermetalle.

Zur Verlängerung der Stabilität wird versucht, die einzelnen potenziellen Trübungsbildner durch eine geeignete Rohstoffauswahl, eine angepasste Technologie sowie letztlich eine geeignete Vorklärung bzw. Stabilisierung zu reduzieren [39, 40, 41, 42].

Da meistens die Grundstabilität der Biere nicht ausreicht, wird mittels verschiedener Stabilisierungsverfahren versucht, die kolloidale Stabilität zu verlängern.

Eiweißseitige Stabilisierung:

Die trübungsbildenden Eiweiß- und Eiweißgerbstoffe werden mit Hilfe von Kieselgelen adsorbiert. Kieselgele sind hochkondensierte Kieselsäureprodukte, die aus Wasserglas durch Reaktion mit Mineralsäuren hergestellt werden. Die heute gebräuchlichen Kieselsäurestabilisierungsmittel werden entsprechend ihrem Wassergehalt in Xerogele, Hydrogele und hydratisiertes Kieselgel unterteilt. Kieselsäurexerogele sind fein vermahlen und ein Trockenprodukt mit einem Wassergehalt von ca. 5 Mass. %. Sie haben eine innere Oberfläche von etwa $400 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $1 - 1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, wobei die Mehrzahl der Poren des Kieselgels $>10 \text{ nm}$ Durchmesser haben.

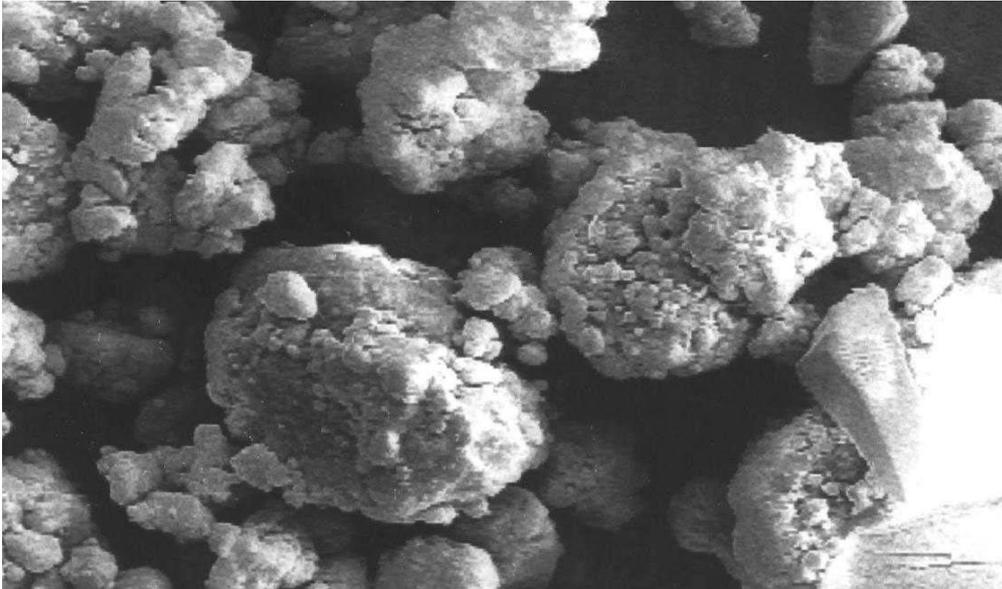


Abbildung 2.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kieselgelen

Eiweiß- und Eiweißgerbstoffe dringen in die Kieselgelpartikel ein, um an deren innerer Oberfläche zu reagieren. Sie reagieren mit verschiedenen funktionellen Gruppen (z.B. Silanolgruppen) an der voll hydroxilierten SiO_2 -Oberfläche. Für die Bierstabilisierung kommen zwei Technologien in Frage.

Kieselgele können entweder mit Kieselgur oder separat dem Bier zudosiert werden. Xerogele werden z.T. als Ersatz für Feinguren verwendet und können während der Filtration gemeinsam mit der groben Kieselgur zudosiert werden (maximal 70 g/hl, Kontaktzeit 5 min). Bei separater Dosage findet die Stabilisierung vor der Kieselgur-Zumischung in einem vorgeschalteten Puffertank bei einer Verweilzeit von 12-15 min statt. Eine weitere Variante besteht in der Zugabe im Lagerkeller, wo das Kieselgel dem Bier während des Umpumpens in einen zweiten Lagerkeller zugesetzt wird und dort ein bis zwei Tage verbleibt [6].

Gerbstoffseitige Stabilisierung:

Quervernetztes Polyvinylpyrrolidon ist ein hochaktives Adsorptionsmittel mit hoher Spezifität für trübungsaktive Polyphenole. Dieses in wässrigen Lösungen unlösliche PVPP wird durch die sog. Popcornpolymerisation hergestellt. Bei dieser Polymerisation kommt es einerseits zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes durch chemische Verknüpfungen der sich bildenden Polymerketten, andererseits stabilisiert sich die Struktur durch die mechanische Verschlaufung der Polymerketten untereinander. Diese hochmolekulare räumlich vernetzte Struktur ist

die Ursache für die Unlöslichkeit des Polymers in Wasser, Getränken sowie in allen üblichen Lösungsmitteln. Es besitzt die Fähigkeit, in saurer Umgebung mit phenolischen Verbindungen mit hoher Molmasse selektive Wechselwirkungen einzugehen. Dies ist möglich durch die strukturelle Ähnlichkeit des PVPP mit Proteinteilchen. Das PVPP stellt somit eine Art Proteinatrappe dar, zu welcher die Polyphenole eine größere Affinität zeigen als zu den trübungsaktiven Proteinen. Sogar bereits entstandene Eiweiß-Gerbstoffverbindungen werden zugunsten einer PVPP-Gerbstoffverbindung wieder gelöst. Die Reaktion beider Substanzen erfolgt über Ausbildung von H-Brücken und Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronen der aromatischen Polyphenole des Pyrrolidonringes. PVPP wirkt relativ schnell, 80 – 90 % der Adsorptionskapazität ist innerhalb von 3-5 min erschöpft. Die maximale Dosagemenge beträgt 50 g/hl.

Das Stabilisierungsmittel kann problemlos als sogenanntes „verlorenes PVPP“ genutzt werden. Das heißt es wird nur einmal benutzt und danach verworfen. In größeren Brauereien wird aber aus Kostengründen eine Regenerierung mit Natronlauge praktiziert. Dabei werden organische Stoffe wie Polyphenole und Anthocyanogene herausgelöst [43, 44].

2.2.5 Mikrobiologische Stabilität

Die mikrobiologische Stabilität unterscheidet zwischen mikrobieller Kontamination und mikrobieller Schädigung. Bei der mikrobiellen Kontamination sind grundsätzlich zwei Wege zu unterscheiden.

Erstens, die sog. primäre Kontamination, d.h. auf dem gesamten Herstellungsweg zwischen Rohstoffseite bis Füller-Einlauf müssen eine ständige mikrobielle Überwachung und Kontrolle gewährleistet sein, um eine Kontamination auf ein Minimum zu reduzieren.

Zweitens, die sekundäre Kontamination, die wie die primäre Kontamination ebenfalls 50 % der Gesamtkontamination ausmachen kann. Diese Art der Kontamination findet man erst nach der Filtration im Abfüllbereich. Hierbei handelt es sich um Streuinfektionen meist in sehr empfindlichen Produkten, wie z.B. alkoholfreien Bieren. Die Infektionskeime können über eine Vielzahl von Wegen

(Schmutzflaschen, Luft) in den Abfüllbereich, z.B. auf Füllorgane oder Kronenkorken, und von da in einzelne, noch nicht verschlossene Flaschen gelangen. Bei der sekundären Kontamination ist somit nicht die komplette Charge, wie bei der primären Kontamination betroffen, sondern meist nur ein Teil.

Die Kontaminationen bewirken eine mikrobielle Schädigung des Bieres (s. Tabelle 2.7). Diese Schädigung kann fünf verschiedene Auswirkungen haben, die einzeln oder in Kombination auftreten können und kurz dargestellt werden sollen.

Tabelle 2.7: Mikrobielle Schädigung von Bier

Arten der Schädigungen	Auswirkungen
visuell	Trübung, Verfärbung, Bodensatz
organoleptisch	Fehlgeruch und -geschmack
physikalisch	Gushing
biologisch	Toxine, mikrobielles Wachstum
chemisch	Stoffwechselprodukte

Die Brauindustrie fordert deshalb, wie in Tabelle 2.8 dargestellt, folgende Qualitätsmerkmale für Unfiltrat und Filtrat.

Tabelle 2.8: Qualitätsmerkmale für Unfiltrat und Filtrat

Inhaltsstoffe	Unfiltrat	Filtrat
Hefe	100.000 Zellen/cm ³	< 5 Zellen/100 cm ³
Bakterien	1.000 Zellen/cm ³	<1 Zellen/cm ³
Feststoffe	40 mg/dm ³	< 10 mg/dm ³
Trübung	4 EBC	< 0,7 EBC

Für die Abtrennung bzw. Abtötung bierschädlicher Mikroorganismen werden sowohl thermische Verfahren (80% der Weltbierproduktion), z.B. Kurzzeiterhitzung oder Pasteurisierung, als auch nicht thermische Verfahren, wie die Membranfiltration, zur

Abtrennung von Bakterien mit einem Durchmesser von kleiner gleich $0,45 \mu\text{m}$, eingesetzt. Bei der KZE werden alle Bierschädlinge, einschließlich Kultur- und Fremdhefen, bei 30 Pasteurisationseinheiten (Pe) abgetötet.

Die Membranfiltration gewährleistet eine bessere Bierqualität und Geschmacksstabilität aufgrund des nicht vorhandenen Temperatureinflusses. Jedoch sind die geschmacklichen Unterschiede zwischen unpasteurisierten Bieren und Bieren, die kurzzeiterhitzt (15 Pe) worden sind, außer beim Weißbier kaum erkennbar.

Bei Erhitzen des Bieres ist eine Abnahme des Gehaltes an höheren Alkoholen und Estern feststellbar. Außerdem sinken die Bittereinheiten tendenziell ab und die Trübung der Kristallweißbiere nimmt zu.

Die Membranen bestehen aus Polysulfon, Polyethersulfon, Polypropylen, Teflon oder Nylon mit gleichmäßiger Porenverteilung und definierter Abscheiderate. Aufgrund der schnellen Verblockung mit Trübstoffen ist eine gute bis sehr gute Vorklärung Grundvoraussetzung für eine vernünftig ablaufende Entkeimung. Eine keimfreie Filtration ist nur möglich mit Porenweiten von $< 0,2 \mu\text{m}$ [13, 44, 45, 46].

2.2.6 Geschmacksstabilität

Die Geschmacksstabilität der Biere ist eng mit der biologischen und der chemisch-physikalischen Stabilität verbunden. Gleichzeitig können aber auch andere Faktoren, wie z.B. Licht, Sauerstoff, Temperatur und Bewegung zu einer Forcierung des Alterungs- und Lichtgeschmackes führen. Infolgedessen sollte eine Minimierung bzw. Ausschaltung dieser Faktoren bei der gesamten Bierbereitung und dem späteren Vertrieb angestrebt werden, um die Sicherung der Mindesthaltbarkeit zu gewährleisten [6].

2.3 Filterhilfsmittel in der Getränkeindustrie

2.3.1 Kieselgur

Kieselgur, auch Diatomeenerde, Infusorienerde, Bergmehl oder Tripel genannt, besteht aus kreideähnlichem Material von heller bis dunkler Färbung und begründet ihre Entstehung aus der Lebenstätigkeit von einzelligen, in Salz- und Süßwasser lebenden, blütenlosen Algen, im Tertiär und Quartär, die im Pflanzensystem der Ordnung der Diatomeen angehören. Die aus Plasma und Zellkern bestehende Zelle dieser Algen ist von einem Kieselsäurepanzer umgeben. Dieser weist je nach Diatomeenart und Region vielfältige Formen auf, und es wurden bisher mehr als 15000 solcher hinsichtlich Ausbildung des Schalengehäuses verschiedener Diatomeenarten gefunden.

2.3.1.1 Biologie und Genese

Die heute vorkommenden Diatomeen (Bacillariophyceae) umfassen 6000 bis 10000 meist einzellige Arten. Die Zellen sind diploid. Bei einigen wenigen Arten sind sie zu langen Filamenten vereint. Die Angaben über die Zahl fossiler Arten schwanken zwischen 40000 und 100000. Das auffallende Merkmal dieser Diatomeen ist eine silikathaltige, dauerhafte Schale, die sog. Frustel. Ihretwegen sind sie als Fossilien gut erhalten.

Die Systematik der Diatomeen beruht ausschließlich auf der Auswertung von Unterschieden in der Architektur der Schalen (Größe, Symmetrie u.a.). Dabei unterscheidet man zwei Arten. Einmal die sog. centrales und zum anderen die pennales Arten. Bei einigen Arten hat man zeigen können, dass Temperatur, pH-Wert sowie Phosphat- und Silikatgehalt des Gewässers die Form der Schalen merklich beeinflussen. Der Einsatz der Rasterelektronenmikroskopie hat die Diagnostik der Diatomeen entscheidend verbessert. Nur wenige Arten konnten in Kultur genommen werden, und nur sehr selten sind die einzelnen Stadien des Lebenszyklus voll erfasst.

Bau der Schale:

Diatomeenschalen nennt man Frusteln. Sie bestehen aus zwei unterschiedlich großen Teilen, die schachtelförmig oder wie Deckel und Boden einer Petrischale aufeinandergesetzt erscheinen. Der Deckel (der größere, obere Teil) wird als Epitheka, der Boden (der kleinere, untere Teil) als Hypotheka bezeichnet. Die in Aufsicht erkennbaren Flächen nennt man Valven. In Seitenansicht, der sog. Gürtelansicht, ist das Gürtelband deutlich erkennbar. Die Schale der Diatomeen besteht primär aus pektinartigen Polysacchariden und Proteinen. Die Kieselsäure wird durch die äußere Plasmamembran in wasserlöslicher Form aufgenommen, d.h. das Siliciumoxid wird in speziellen membranumschlossenen Vesikeln (den SDVs = silica depositing vesicles) unterhalb der künftigen Zelloberfläche im Cytoplasma deponiert und dort in opalartige, amorphe Kieselsäure umgeformt. Daraus werden die Schalen zur Umhüllung des Zellplasmas gebildet. Die Schalen sind artspezifisch durch regelmäßig angeordnete Poren oder Rillen durchbrochen, so dass ein Kontakt zwischen Zellinhalt und Umgebung gewahrt bleibt. An anderen Stellen sind sie durch Vorsprünge, Auswüchse, Wülste usw. verstärkt. Diatomeen scheiden oft Gallerten aus, die in sich homogen erscheinen, molekular aber sehr heterogen strukturiert sein können. Sie dienen u.a. dem Zusammenhalt von Zellen, und je nach Art entstehen sternförmige, fächerförmige oder kettenförmige (zick-zackförmige) Aggregate. Die Gallerten dienen aber auch der Anheftung (Adhäsion) der Zellen an lebende oder tote Unterlagen.

Vorkommen und ökologische Bedeutung:

Im Verlauf des Jahres erscheint die Hauptmasse an marinen Diatomeen in der gemäßigten Klimazone (z.B. in Nord- und Mitteleuropa) unmittelbar im Anschluss an das Schmelzen des Eises. Zu dieser Zeit (Februar/Anfang März) sind die Gewässer nährstoffreich (reich an Phosphaten, Nitraten, Sulfaten u.a.), und für Diatomeen ist wichtiges Silikat verfügbar. Durch die zunehmende Tageslänge verbessern sich ebenfalls die Voraussetzungen zur Photosynthese. Die Diatomeen haben unter diesen Bedingungen eine ökologische Nische erobert. Ein zweites, meist deutlich niedrigeres Maximum erreicht die Populationsdichte gegen Ende des Sommers (August bis Oktober). Man hat die Primärproduktion auf 200-400 g Biomasse/Quadratmeter/Jahr errechnet. Zum Vergleich: auf Getreide- oder Kartoffelfeldern liegen die Werte bei 500 - 1000 g Biomasse/Quadratmeter/Jahr.

Die Kieselalgen dienen als Bestandteil des Planktons als Nahrungsgrundlage für zahlreiche Wassertiere. Die Zellwände aus Kieselsäure werden unverdaut ausgeschieden und sinken in den Gewässern zu Boden. Zusätzlich durch das Größenwachstum und das Sterben großer Mengen an Algen entstanden auf dem Boden der Gewässer Lager von Kieselgurpanzern, welche durch Umschichtung und Austrocknung an die Oberfläche gelangten. Ein Kubikzentimeter Kieselgur enthält etwa 4,6 Millionen Schalen. In Ablagerungen erreichen Kieselgurschichten Mächtigkeiten von mehreren 100 Metern. Durch unterschiedliche Bildungsbedingungen enthält Kieselgur verschiedene Beimengungen (2-10 Mass. %) und kristalline Modifikationen. Solche Beimengungen sind z.B. Ton-, Sand- und Carbonatanteile, organische Substanzen und Eisenverbindungen. Diese Beimengungen stellen Verunreinigungen dar, die je nach Gehalt die Einsatzmöglichkeiten der Kieselguren einschränken können. Deshalb ist eine Aufbereitung und Veredelung zur Nutzung der Kieselgur als Filterhilfsmittel unumgänglich.

2.3.1.2 Lagerstätten und Vorkommen

Die Lagerstätten erscheinen als tonähnliche, leicht zerreibbare Massen, die je nach Beimengungen unterschiedliche Farben besitzen. Die Festlandlagerstätten treten in viel größerer Zahl als die marinen Lagerstätten auf, besitzen aber meist nur geringe Größe und Vorratsmenge. Die marinen Lagerstätten haben oft eine größere Flächenausdehnung und Mächtigkeit. Abbauwürdige Kieselgurlagerstätten sind in Dänemark, Frankreich, Island, Deutschland, USA, Russland und in China zu finden. Die Eignung der Kieselgur hängt von der chemischen Zusammensetzung und der Morphologie ab. Abgebaut werden z. Zt. weltweit ca. 1.8 Mio. t/a, ein Drittel davon stammt aus den USA. In den bisher bekannten Abbaugebieten lagern noch mindestens 900 Mio. t. Der Abbau erfolgt fast ausschließlich im Tagebau.

2.3.1.3 Gewinnung, Aufbereitung und Einsatz der Kieselgur

Unter Kieselgur versteht man das Naturprodukt, aber auch das durch Calcinierung und Fluxcalcinierung aufbereitete Produkt wird so bezeichnet. Weltweit wird Kieselgur durch Kombination von mechanischen und thermischen Prozessen

aufbereitet. In Abbildung 2.12 ist das Schema der Kieselguraufbereitung dargestellt. Hauptziele der Aufbereitung und Veredelung der Kieselgur sind das substanzschonende Entfernen von Beimengungen, das restlose Verglühen der organischen Bestandteile und das Umwandeln instabiler Eisenverbindungen in lösliche Formen. Zur Erhaltung der Porosität sollten die Poren frei von Feinstoffen gehalten werden.

Aufbereitung:

Die Rohkieselgur wird sortiert und zu Silos transportiert. Im weiteren Verlauf wird die Kieselgur auf drei unterschiedliche Arten aufbereitet [9].

Feine Kieselgur wird dadurch gewonnen, dass das Rohmaterial gebrochen und in einem Drehrohfen bei 400°C gebrannt wird. Hierbei bleibt die natürliche Form der Diatomeenschalen sowie deren Porosität erhalten. Das Produkt zeichnet sich durch große Filtrationsschärfe aus.

Wird die getrocknete Kieselgur bis zu 800°C erhitzt, versintern die Oberflächen der Diatomeen, und größere Partikel entstehen. Die innere Porosität sowie die Filtrationsaktivität der Kieselgur bleiben bestehen. Organische Verunreinigungen, Carbonate und Eisenoxid werden dadurch entfernt. Die somit hergestellten, calcinierten Kieselguren enthalten ca. 20 – 35 Mass. % kristalline Anteile. Es handelt sich häufig um mittelfeine bis grobe Kieselguren.

Wird die geglühte Kieselgur unter Zusatz von Flussmitteln wie Natriumchlorid oder Natriumcarbonat einem weiteren Brennvorgang unterzogen, entsteht flusscalcinierte Kieselgur. Bei Temperaturen von ca. 1000 °C erfährt der Hauptbestandteil der Diatomeen, das Siliziumdioxid, eine Absenkung des Schmelzpunktes. Die einzelnen Partikel versintern zu größeren Agglomeraten. Diese Kieselguren enthalten 60 – 70 Mass. % kristalline Anteile. Nach dem Vermahlen entstehen die weißen Kieselguren, die anschließend durch Windsichtung getrennt werden. Flusscalcinierte bzw. grobe Kieselguren zeichnen sich zwar durch hohe Filtrationsgeschwindigkeiten aus, bedingen aber auch eine schlechtere Klärung.

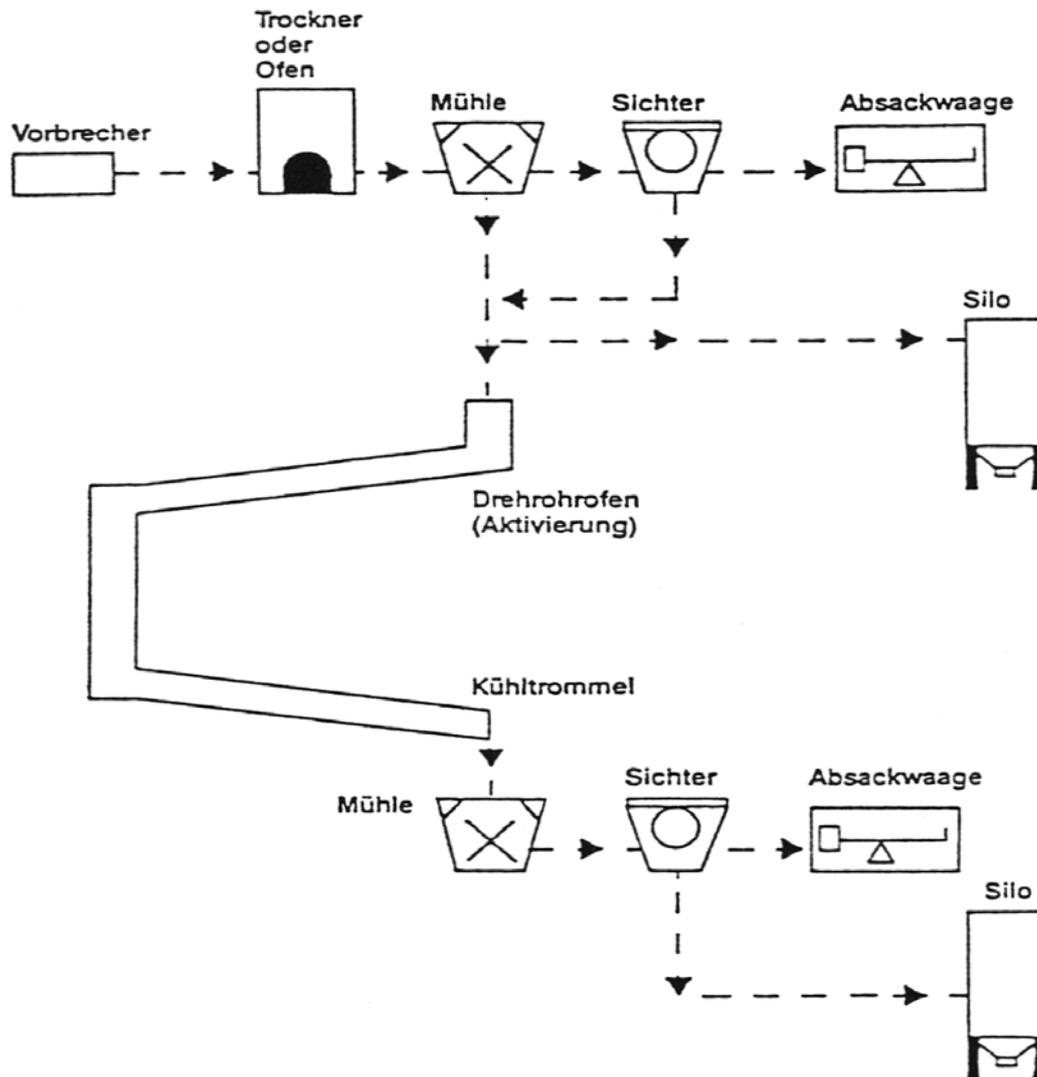


Abbildung 2.12: Fließbild der Kieselguraufbereitung

Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften werden Kieselgurprodukte in vielen Wirtschaftsbereichen eingesetzt. In der Lack-, Papier-, Gummi- und Kunststoffindustrie dienen sie als Füllstoffe, Speichermaterial für feuergefährliche Flüssigkeiten, wie Nitroglycerin, sowie als Trägermaterial für Gasreinigungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel.

In der Tabelle 2.9 sind die wichtigsten Anwendungsgebiete und Produkte zusammengestellt.

Tabelle 2.9: Anwendungsgebiete und Produkte von Kieselgur.

	Anwendungsgebiete	Produkte
Rohstoffe	Herstellung chemischer Produkte, Anwendung im Baugewerbe, Schleif-, Polier-, und Putzmittel	Wasserglas, Glasuren, Keramik, Zement, Beton, Leichtsteine, Silikatbeton, Asphaltbeton
Hilfsstoffe	Filterhilfsstoffe, Fällungsmittel	Pulverförmige Kieselgur, Zucker- und Mineralölindustrie, analytische Chemie, Schwefelreinigung
Träger und Speicher	von Katalysatoren, von chem. Reaktionsstoffen, von gelösten Azetylen, von feuergefährlichen Flüssigkeiten, von Zündstoffen, von Sprengstoffen	Dynamit, Gasflaschen, Ölbinder, Streichhölzer
Füllstoffe	Papierindustrie, chem. Industrie, Farb- und Lackindustrie	Siegel- und Flaschenlack, Gummi, Kautschuk, Kitte, Waschmittel
Isolier- stoffe	Wärmeschutz	Lose und geformte Wärmeschutzmatten

Etwa 80 % der eingesetzten Kieselgur werden für die Anschwemm- oder Tiefenfiltration verwendet [8, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55].

2.3.1.4 Chemische Zusammensetzung der Kieselgur

Die Kieselgur besteht bis zu 90 Mass. % aus Siliziumdioxid, wobei sie gering durch Eisen-, Aluminium-, Calcium- und Magnesiumoxide oder durch Schwefel verunreinigt ist. Der Restanteil entfällt auf Wasser und auf organische Stoffe. Die Kieselsäure als Hauptbestandteil der Kieselgur liegt vorwiegend in amorpher Form vor.

Die chemischen Eigenschaften der Kieselgur hängen von der Art und Menge ihrer anorganischen und organischen Bestandteile ab. Aufgrund des hohen Siliziumdioxidanteils ist Kieselgur weitgehend widerstandsfähig gegen chemische Stoffe und wird nur durch Flusssäure und Alkalien zerstört [48]. Dadurch stellt Kieselgur nach ihrer Aufbereitung ein chemisch weitgehend inertes Produkt dar. In der Tabelle 2.10 ist die chemische Zusammensetzung von aufbereiteter Kieselgur dargestellt.

Tabelle 2.10: Chemische Zusammensetzung von aufbereiteter Kieselgur

Element	Oxid	Anteil in Mass. %
Silicium	SiO ₂	80,0 – 99,0
Aluminium	Al ₂ O ₃	0,1 – 6,0
Eisen	Fe ₂ O ₃	< 3,0
Calcium	CaO	0,5 – 2,0
Natrium	Na ₂ O	0,5 – 3,0
Kalium	K ₂ O	0,5 – 3,0
Titan	TiO ₂	0,5 – 3,0
Magnesium	MgO	0,5 – 3,0

Das Siliciumdioxid ist der Hauptbestandteil der Kieselgur, deshalb bedarf es im folgenden einer intensiveren Betrachtung [9].

Siliciumdioxid und die Silicate:

Silicate sind Hauptbestandteil der Erdkruste. Sie enthalten neben Silicium und Sauerstoff verschiedene Metall-Kationen, wie z.B. Na⁺, K⁺, Ca²⁺ usw. Ihre Strukturen lassen sich über die Sauerstoff-Ecken unterschiedlich verknüpfter SiO₄-Tetraeder

beschreiben. Je nach Zusammensetzung ergeben sich dabei Bauverbände zwischen den Grenzfällen:

- SiO_2 -Tetraeder über alle O-Ecken verknüpft
- Verbindungen mit isolierten SiO_4 -Tetraedern.

Siliciumdioxid und die Silicate bilden jedoch nicht nur die mengenmäßig größten Substanzgruppen des uns zugänglichen Teils der Erde, sondern stellen auch hinsichtlich der Anzahl der bekannten Phasen die umfangreichste Klasse anorganischer Stoffe dar. Sie werden in dieser Hinsicht nur noch von den organischen Verbindungen des Kohlenstoffs übertroffen. Obwohl die Elementarstrukturen von Kohlenstoff und Silicium vergleichbar sind, bestehen gravierende Unterschiede in der Chemie von Si und C. Während beim Kohlenstoff C-C-Bindungen die Chemie bestimmen, sind beim Silicium die Si-O-Si-Bindungen dominierend. Ursache für diese Unterschiede sind zum einen die unterschiedlichen Elektronegativitäten von Silicium mit 1,7 und Kohlenstoff mit 2,5. Zum anderen bildet Kohlenstoff als Element der ersten Periode rein p_{pi} -Mehrfachbindungen, während bei Silicium p_{pi} - d_{pi} -Doppelbindungen gebildet werden können. Diese Unterschiede werden auch in der Verbindungsbildung mit Sauerstoff, d.h. beim Vergleich der Oxide deutlich. Si^{4+} bildet mehr als 20 kristalline Phasen mit Sauerstoff, die z.T. jedoch nur mit Verunreinigungen stabil sind. Diese Verunreinigungen sind meist Substitutionen von Si^{4+} . Das System Si-O gehört zu den typischen Glasbildnern. Beim einfachen Abkühlen einer Schmelze von SiO_2 erfolgt Glasbildung. Das technisch wichtige Quarzglas, wie auch Kieselgur, liegt in einer eckverknüpften SiO_4 -Tetraederform vor, d.h. fast alle SiO_2 -Phasen bestehen aus hochvernetzten Anordnungen von über Ecken verknüpften SiO_4 -Tetraedern. Die Si-O-Bindungen zeigen ionische und kovalente Bindungsanteile. Bei kovalenter Betrachtung der Bindung zeigt sich der Doppelbindungsanteil anhand der Si-O Abstände sowie der Werte für die Bindungswinkel.

Modifikationen von Siliciumdioxid:

Siliciumdioxid tritt in vielen Modifikationen auf, von denen die wichtigsten Quarz, Tridymit, Cristobalit und Kieselglas sind, wie in Tabelle 2.11 dargestellt. Allen ist die SiO_4 -Tetraederform gemeinsam, die über die Sauerstoffatome in den

Tetraederecken verknüpft sind. Die so entstandenen Gebilde weisen relativ große Hohlräume auf, wie an den geringen Dichten der Modifikationen zu sehen ist. Hierdurch werden die Einlagerungen von Fremdstoffen und deren Transport begünstigt.

Tabelle 2.11: Modifikationen des SiO₂, Kristallsysteme und Dichte bei Raumtemperatur und Normaldruck

Modifikation	Kristallsystem	Dichte (g*cm ⁻³)
Quarz	hexagonal	2,65
Tridymit	hexagonal	2,33
Cristobalit	tetragonal	2,27
Kieselsäure	amorph	2,20

Quarz ist die bis 870 °C stabile Form von SiO₂, wobei bis 573 °C α- und darüber β-Quarz auftritt. Diese beiden Modifikationen unterscheiden sich nur geringfügig, bei der Umwandlung werden die SiO₄-Tetraeder etwas gegenseitig verdreht. Auch Quarz besteht aus einer Vielzahl von eckenverknüpften SiO₄-Tetraedern, jedoch mit kleineren Hohlräumen als im Cristobalit oder Tridymit, was sich auch an der etwas höheren Dichte erkennen läßt. Quarz ist der Hauptbestandteil von Granit und Sandstein. In reiner Form kommt er als Bergkristall vor.

Tridymit ist zwischen 870 °C und 1470 °C stabil. Seine Dichte beträgt 2.33 g/cm³. Die Bezeichnung kommt aus dem griechischen (Tridymos) und weist auf die bevorzugte Bildung von Drillingen hin. In der Natur ist Tridymit nicht sehr häufig und nur mit Verunreinigungen durch Alkali- bzw. Erdalkalimetallkationen stabil, die sich in den Hohlräumen einlagern. Wie beim Quarz unterscheiden sich α- und β-Form nur durch leichte Atomverschiebungen.

Cristobalit ist eine polymorphe Form des SiO₂, die zwischen 1470 °C und 1713 °C stabil ist und eine Dichte von 2.27 g/cm³ aufweist. Bei tieferen Temperaturen ergeben sich metastabile Formen, d.h. die Umwandlung von α- zu β-Cristobalit ist im Wesentlichen, wie bei Tridymit, von der Reinheit bzw. von den Verunreinigungen der Probe abhängig. Die Si-Teilstruktur entspricht der des kubischen Diamanten, die

Sechsringe liegen alle in Sesselkonformation vor, was zu relativ großen Hohlräumen führt, in denen meist Fremdionen (Al, Ti) eingeschlossen sind, die wahrscheinlich die Struktur und die Kristallisation dieser Modifikationen bei Temperaturen weit unterhalb des Stabilitätsbereichs katalysieren und stabilisieren. Aufgrund des Temperatureinflusses ergeben sich verschiedene SiO_2 – Modifikationen, die in Abbildung 2.13 dargestellt sind.

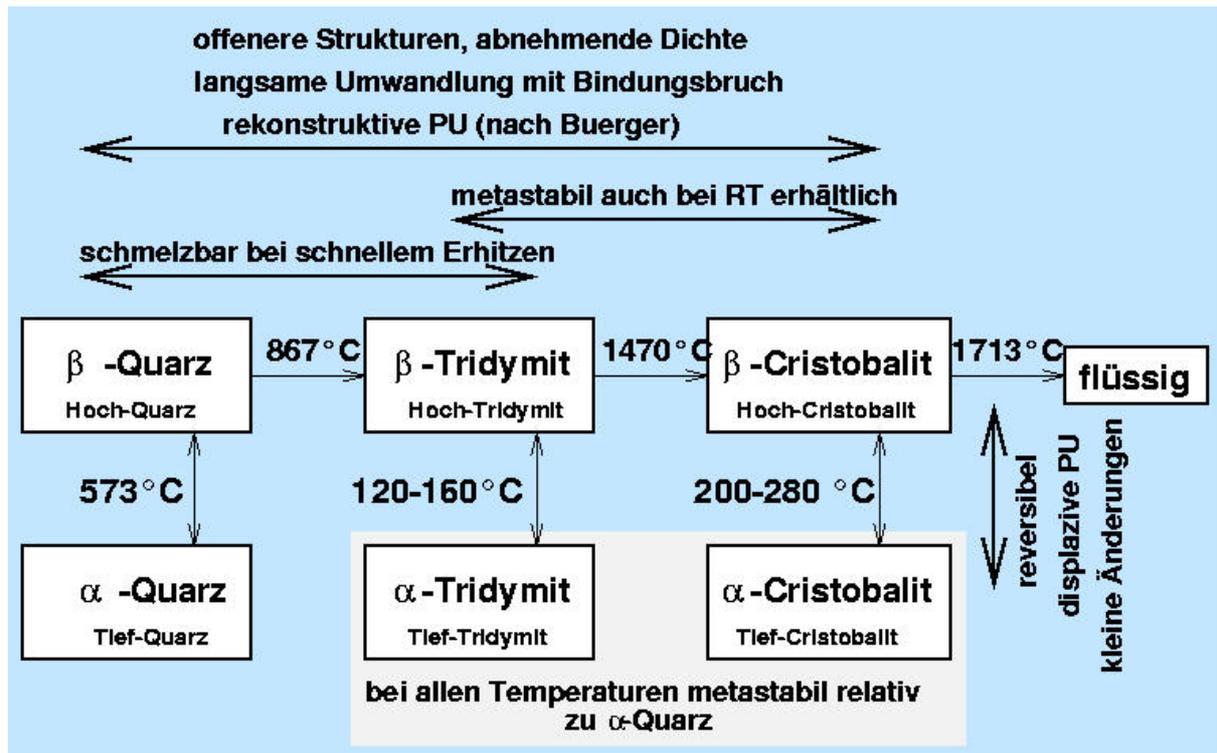


Abbildung 2.13: Modifikationen des SiO_2 , Kristallsysteme

Wird Quarz erhitzt, so zeigt sich, dass er bei 573°C sein Volumen stark vergrößert. Der Quarz geht in Hoch-Quarz über, dessen Kristallgitter mehr Raum benötigt als das des Tief-Quarzes. Dieser Vorgang ist reversibel. Brennt man Quarz über 870°C , so kann bei langem Brand Hoch-Tridymit entstehen. Das Volumen vergrößert sich nochmals und ein Teil der Volumenvergrößerung bleibt auch nach dem Kühlen erhalten (Quarzwachstum). Wird Tridymit abgekühlt, so geht er unter geringer Volumenverkleinerung in Tief-Tridymit über.

Bei schnellem Erhitzen über 1000°C hinaus bildet sich oft kein Tridymit, vielmehr geht der α -Quarz oder auch vorhandenes amorphes SiO_2 zwischen 1000° und 1470°C langsam in Hoch-Cristobalit über. Auch hier kommt es zu einer erheblichen

Volumenvergrößerung, die später beim Abkühlen teilweise erhalten bleibt. Beim Abkühlen geht Cristobalit zwischen 200 und 280 °C in Tief-Cristobalit über. Um eine substanzschonende Kühlung der Kieselguren zu erreichen, muss deshalb langsam heruntergekühlt werden, um Thermospannungen zu vermeiden.

Die Schmelztemperatur von Quarz bei sehr schnellem Erhitzen beträgt 1470°C, während Quarz beim langsamen Erhitzen die einzelnen Modifikationen erfährt und erst bei 1713 °C flüssig wird.

In Abbildung 2.14 sind die Existenzbereiche der drei kristallinen Modifikationen und der Schmelze über der Temperatur aufgetragen. Die durchgezogene Linie gibt die Bereiche an, in dem die Modifikationen stabil sind. Da jedoch für die Umwandlungen die Sauerstoffbindungen aufgebrochen werden müssen, gehen diese so langsam vor sich, dass die Modifikationen auch außerhalb ihres Stabilitätsbereiches existieren können. Übergänge zwischen den Hoch- und Tieftemperatur-Modifikationen erfolgen dagegen sehr schnell, da hierfür nur die Bindungswinkel geändert werden müssen. Diese Übergänge führen wegen der damit verbundenen großen Längenänderungen zur Zerstörung der Kristalle, zum Beispiel beim Übergang von α - zu β -Quarz.

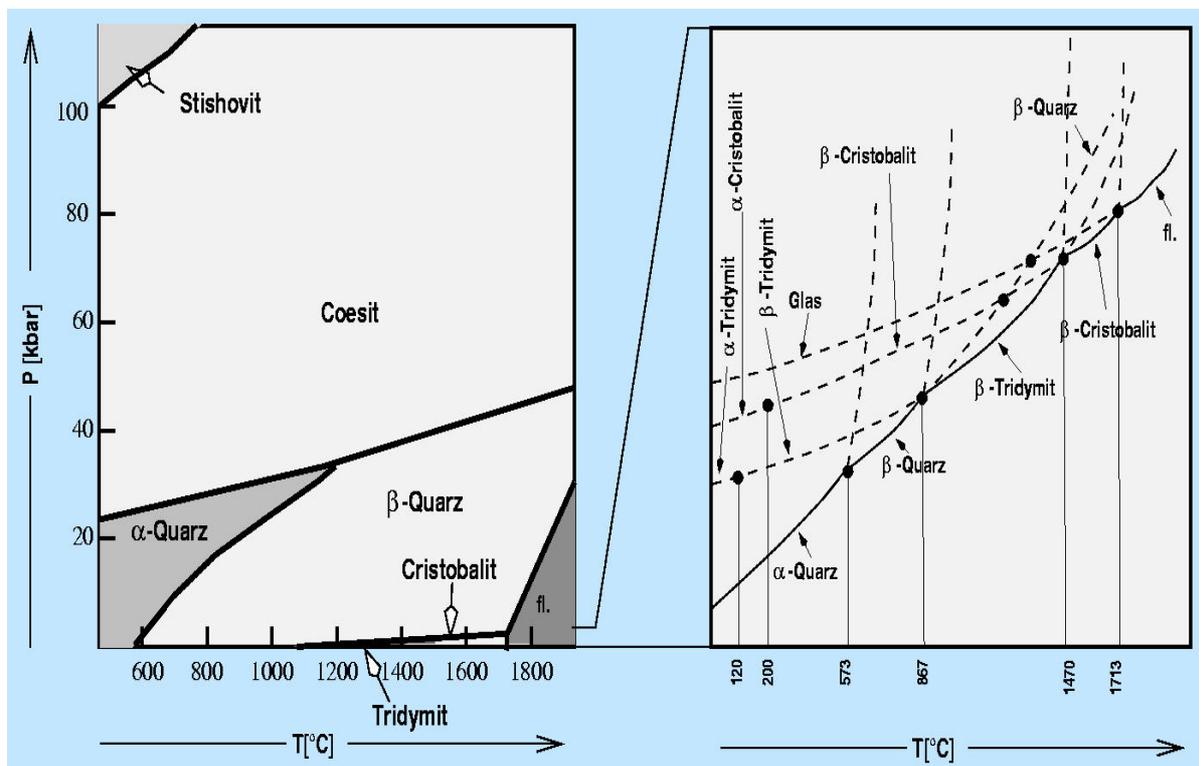


Abbildung 2.14: Vollständiges Phasendiagramm von SiO₂

Das vollständige Phasendiagramm zeigt die Umwandlungspunkte der kristallinen Phasen sowie die Stabilitätsbereiche in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

Die gestrichelt eingezeichneten Phasengrenzen in Abbildung 2.14 rechts bezeichnen metastabil erhältliche Phasen. Die rasch vor sich gehenden Umwandlungen zwischen den α - und β -Formen erfordern nur ein leichtes Verdrehen der SiO_4 -Tetraeder bei gleichbleibendem Verknüpfungsmuster.

Die anderen Umwandlungen erfordern dagegen eine Rekonstruktion und Neubildung von Si-O-Bindungen. Diese Umwandlungen verlaufen sehr langsam und ermöglichen die Existenz der metastabilen Modifikationen.

Zusätzlich zu den Normaldruckphasen sind die Hochdruckphasen (Coesit, Keatit und Stishovit) bekannt, wie in Abbildung 2.14 links dargestellt.

Nach dem Netzwerkmodell von Zachariasen und Warren sind die SiO_4 -Gruppen zu Ringen mit 5-7 Tetraedern verknüpft. Die genauen Strukturen sind dabei von der thermischen Vorgeschichte und dem Verunreinigungsgehalt abhängig [56, 57, 58, 59, 60, 61, 62].

Fremdionen bzw. Verunreinigungen:

Wie oben dargestellt besteht Kieselgur zu 90 % aus Siliziumdioxid, der Rest sind Verunreinigungen bzw. Fremdoxide, die je nach Art und Menge die chemischen Eigenschaften der Kieselgur beeinflussen. Deshalb werden die Fremdionen, die in den verwendeten Kieselgurproben chemisch analysiert worden sind (siehe Tabelle 2.12) nachfolgend näher betrachtet.

Tabelle 2.12: Zusammenstellung der Fremdionen in den untersuchten Kieselguren

Fremdionen	Formel	Anteil [Mass. %]	Oxideinteilung
Aluminium	Al_2O_3	4,0	Sesquioxide
Eisen	Fe_2O_3	1,3	Sesquioxide
Titan	TiO_2	0,2	Saure Oxide
Phosphat	P_2O_5	0,2	Saure Oxide
Calcium	CaO	0,5	Basenoxide
Magnesium	MgO	0,6	Basenoxide
Natrium/Kalium	$\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$	1,1	Basenoxide

Die Fremdionen gehören der Gruppe der Oxide an. Basenoxide und saure Oxide haben entgegengesetzte Charaktere und sind bestrebt, sich zu neutralen Salzen zu verbinden. Die Sesquioxide können je nach Gegenwart anderer Oxide sowohl sauer als auch basisch reagieren. Die Mehrzahl der Basenoxide haben die Eigenschaften eines Flussmittels, d.h. sie können z.B. Glasuren auf Oberflächen bewirken. Bei den Erdalkalioxiden Calciumoxid und Magnesiumoxid (CaO und MgO) tritt diese Wirkung erst oberhalb von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ in Erscheinung. Das bedeutet Calciumoxid und Magnesiumoxid sind somit hervorragende Sinterhilfsmittel. Sie beschleunigen die Sintergeschwindigkeit und verhindern dadurch weitere Kristallisationen mit einer geringen Neigung zur Porosität. Zusätzlich beeinflusst Magnesiumoxid die Farbe. Alkalioxide (Na_2O und K_2O) sind sog. Netzwerkwanderer, d.h. sie brechen das Kristallgitter von z.B. SiO_2 unterhalb $1000\text{ }^\circ\text{C}$ auf und dringen in die Hohlräume ein. Dadurch können sie zum einen verschiedene metastabile Modifikationen bei Temperaturen weit unterhalb des Stabilitätsbereichs katalysieren und stabilisieren, und zum anderen können sich Glasuren auf den Oberflächen bilden. Je größer die

Anzahl der Komponenten, umso niedriger sind die Temperaturen, bei denen sich diese Reaktionen abspielen können.

FeO und Fe₂O₃ sind färbende Metalloxide. Der Einfluss auf die Farbe, von rosa bis dunkelrot und rotbraun, ist je nach Prozentsatz und Temperatureinfluss unterschiedlich. Die Farbe wird noch von der Anwesenheit und dem Mischungsverhältnis der anderen Oxide beeinflusst. P₂O₅ fördert die Bildung von Glasuren auf Oberflächen und trägt zu einer gelb-bräunlichen Farbe bei [59, 62, 63, 64, 65].

2.3.1.5 Morphologie der Kieselgur

Die wichtigste morphologische Eigenschaft der Kieselgur ist ihre hohe Porosität, die für den Filtervorgang von entscheidender Bedeutung ist. Durch ihre Porosität, die durch das Aufeinanderlagern der Kieselgurteilchen bei der Anschwemmfiltration gebildet werden, ergibt sich eine scheinbare Dichte von 0,1 bis 0,3 kg/l. Die wirkliche Dichte des vorwiegend aus reiner Kieselsäure aufgebauten Gerüsts der Diatomeenschale entspricht in etwa dem Gewicht reiner Kieselsäure und liegt bei ca. 2 kg/l. Aufgrund des erheblichen Unterschiedes zwischen der wirklichen und der scheinbaren Dichte ergibt sich das vorhandene Porenvolumen, das ein Mehrfaches des Volumens des Gerüsts ausmacht. Infolge dieser Porosität und der besonderen Ausbildung der einzelnen Diatomeenschalen bildet ein aus Kieselgur hergestellter Filterkuchen eine äußerst feinporige Schicht, die in der Lage ist, Trübungsstoffe bis zu einer Größe von 0,1 µm mechanisch zurückzuhalten. Die Filtrationsschärfe reicht bis zur kolloidalen Teilchengröße. Für Klärwirkung und Filtratvolumenstrom sind Form und Größe der einzelnen Diatomeenteilchen ausschlaggebend. Die Größe variiert zwischen 0,001 und 0,01 mm.

Zur Beurteilung der Kieselguren wird die Korngrößenverteilung verwendet, aus der auch die Durchlässigkeit resultiert, die im Wasserwert ausgedrückt wird. Die Einteilung erfolgt hinsichtlich ihres Feinheits- und Rückhaltecharakters nach der Permeabilität mit Hilfe des Darcy-Wertes. Die Tabelle 2.13 zeigt die Einteilung der Kieselguren nach Darcy.

Tabelle 2.13: Einteilung der Permeabilität von Kieselguren nach Darcy

Kieselgur	Darcy-Wert
Fein	0,03 – 0,07
Mittel	0,10 – 0,50
Mittelgrob	0,75 – 1,50
Grob - sehr grob	1,50 – 11,0

Die Permeabilität hat einen direkten Einfluss auf den Klärgrad und die Filtrationsleistung der Kieselguren. Die Tabelle 2.14 zeigt die charakterisierenden Parameter für unterschiedliche Kieselgurfeinheitsstufen.

Tabelle 2.14: Charakterisierende Parameter für Kieselgur

Parameter	Maßeinheit	Feingur	Mittelgur	Grobgur
Naßdichte	g/l	280 - 400	280 - 400	280 – 350
Schüttdichte	g/l	140 - 210	160 - 250	160 – 230
bierlösliches Eisen	mg/100 g	max. 10	max. 10	max. 10
bierlösliches Calcium	mg/100 g	max. 120	max. 120	max. 120
bierlösliches Aluminium	mg/100 g	max. 40	max. 40	max. 40
Feuchtigkeitsgehalt	Mass. %	max. 1,0	max. 0,5	max. 0,5
Glühverlust	Mass. %	max. 1,5	max. 0,5	max. 0,5
Schwermetallbestandteile				
Arsen	ppm	max. 0,4	max. 0,4	max. 0,4
Quecksilber	ppm	max. 0,01	max. 0,01	max. 0,01
Blei	ppm	max. 0,8	max. 0,8	max. 0,8
Cadmium	ppm	max. 0,8	max. 0,8	max. 0,8

Die Kieselgurpartikel sind sehr vielfältig geformt. Sie können eine nadelförmige, runde, viereckige, spindelförmige oder elliptische Form aufweisen. Die Oberfläche der Schalen ist von einer Vielzahl von filigranen Hohlräumen und Poren übersät [54, 46].

2.3.2 Aufbereitung und Einsatz der Perlite

Bei Perliten handelt es sich um vulkanisches Gestein, das primär aus Aluminium-Silicat besteht und im Rohzustand 2-3 % molekular gebundenes Wasser enthält.

Bei den Perliten, neben der Kieselgur häufigstes Filterhilfsmittel, handelt es sich um ein Obsidiangestein. Dieses Obsidiangestein wird bergmännisch abgebaut, vor Ort gemahlen und nach Korngrößen sortiert. Zur Herstellung der Perlite wird dieses Gestein im Drehrohfen bis zum plastischen Zustand kurz unter dem Schmelzpunkt von 800-1000°C erhitzt. Das im Gestein enthaltene Wasser verdampft und bläht das plastische Material schaumartig auf. Ein Volumenanstieg bis auf das 30-fache ist die Folge. Nach dem Abkühlen wird dieser Schaum gemahlen und sortiert.

Auch bei den Perliten ist der Hauptbestandteil, wie bei der Kieselgur, Siliciumdioxid. Die chemische Zusammensetzung ist in der Tabelle 2.15 dargestellt.

Tabelle 2.15: Chemische Zusammensetzung von Perliten

	Anteil in Mass. %
SiO ₂	70,0 – 75,0
Al ₂ O ₃	12,0 – 18,0
Fe ₂ O ₃	0,5 – 1,0
CaO	0,5 – 1,0
Na ₂ O	3,0 – 5,0
K ₂ O	4,0 – 7,0

Perlite besitzen im Gegensatz zur Kieselgur keine innere Porosität. Nach der Aufbereitung haben Perlite ein Schüttgewicht von 70 bis 80 g/l und ein Nassvolumen von 180 bis 215 g/l. Perlite sind genauso chemisch inaktiv und unlöslich wie Kieselgurprodukte. Die einzelnen Partikel eines Perlite-Filterhilfsmittels entsprechen in Form und Art den unregelmäßigen Teilchen eines zerschlagenen Glaskügelchens (Abb. 2.15). Ihnen fehlt die in sich poröse, skelettförmige Struktur der Diatomeen. Die einzelnen Teilchen sind größer dimensioniert als die Kieselgurteilchen.

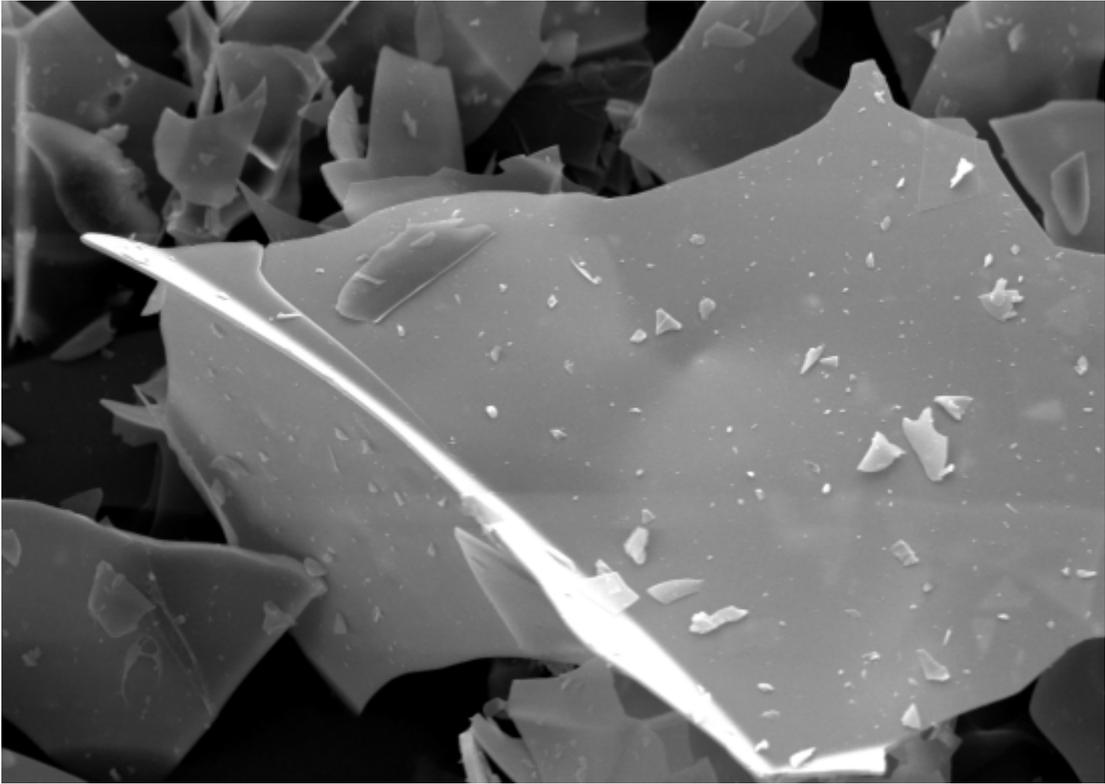


Abbildung 2.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Perliten

Ein zu hoher Anteil an Feinstteilchen ist nicht erwünscht, da Perlite üblicherweise erst ab dem mittelgroben Bereich eingesetzt werden. Ihr Filtrationsvermögen beruht allein auf den Hohlräumen, die sich beim Aufbau eines Filterkuchens bilden, in Abhängigkeit von Größe, Form und Schalendicke der einzelnen Perliteteilchen [67, 68].

2.3.3 Charakterisierung der Filterhilfsmittel nach MEBAK

Zur Charakterisierung von Filterhilfsmitteln werden in der Methodensammlung der Mitteleuropäischen Analysenkommision (MEBAK) folgende sieben Methoden vorgeschlagen.

1. Wassergehalt
2. Glühverlust
3. pH – Wert
4. lösliches Eisen
5. Dichte des Sediments
6. Wasserdurchlässigkeit
7. Einfluss auf Geruch und Farbe.

Der Wassergehalt für geglühte Filterhilfsmittel sollte kleiner 1 % sein, bei höheren Werten ist von einer unsachgemäßen Lagerung auszugehen. Rohe oder nicht geglühte Kieselguren können einen höheren Wassergehalt haben.

Der Glühverlust gibt zum einen Aufschluss über die Aufbereitung der Filterhilfsmittel, und zum anderen werden die im Filterhilfsmittel verbliebenen organischen Substanzen bzw. Carbonate erfasst. Der Glühverlust sollte unter 1,5 % liegen. Der pH-Wert sollte zwischen pH 5 (geglühte Kieselgur) und pH 10 (calcinierte Kieselguren) liegen.

Die Bestimmung des löslichen Eisens liefert eine Aussage über die Art und Qualität der Aufbereitung der Filterhilfsmittel. Die Auswaschung des Eisens aus dem Filterhilfsmittel hat einen nachteiligen Einfluss auf die Bierqualität.

Unter Naßdichte versteht man das Volumen, das die Kieselgur nach 24 Stunden im Wasser einnimmt. Die Naßdichte ist das Kriterium für das Kuchenvolumen im Filter. D.h. je größer das Volumen ist, desto größer ist die Porosität. Auf der anderen Seite ist der Platzbedarf für den Filterkuchen im Filter begrenzt. Bei hoher Naßdichte wächst das Volumen des Filterkuchens schnell an und senkt somit stetig den vorhandenen Platz für den Filterkuchen im Filter, dies führt zu einer geringen Standzeit des Filters.

Die Wasserdurchlässigkeit von Filterhilfsmitteln dient zum einen der Einteilung von Filterhilfsmitteln in grob, mittel und fein, und zum anderen gibt sie Aufschluss über

die Filtrationseigenschaften von Filterhilfsmitteln. Zur Bestimmung der Durchlässigkeit wurden zahlreiche Verfahren entwickelt. Die am meisten verbreiteten Verfahren sind zum einen die modifizierte Methode nach Scriban (Dicalite-Methode) und zum anderen die Bestimmung nach Schenk. Beide Verfahren beruhen auf dem Prinzip, dass die Zeit und das Volumen an Wasser, das unter definierten Bedingungen durch einen Kieselgurkuchen läuft, gemessen werden. Der Geruch bzw. der Geschmack gibt einen Hinweis über die Aufbereitung bzw. Lagerung der Filterhilfsmittel [68].

2.3.4 Entsorgungs- und Verwertungsmöglichkeiten von Filtrationsschlämmen

Filtrationsschlamm ist ein pastöses Abfallprodukt, das hinsichtlich seiner organischen Belastung je nach eingesetzter Dosage, Getränketyt und Filtrationsverfahren variiert.

Filtrationsschlamm setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:

- Kieselgur
- Perlite
- Hefen und Mikroorganismen
- Eiweiß-Gerbstoffkoagulationen.

Falls bei der Kieselgurfiltration von Bier Stabilisierungsmittel eingesetzt werden, sind zu den oben genannten Bestandteilen noch folgende zwei Inhaltsstoffe im Filtrationsschlamm zu finden:

- Polyvinylpolypyrrolidon
- Kieselsäurepräparate (Kieselgele) [69].

Beim Einsatz der Kieselgur tritt kaum eine Veränderung in deren chemischen Zusammensetzung auf. Die eintretenden physikalischen Veränderungen dagegen führen bei der Entsorgung zu großen Problemen. So erfolgt aufgrund des hohen Wassergehaltes bis zu 80 % und durch leicht abbaubare organische Substanzen eine rasche Zersetzung, die bei Lagerung zu einer großen Geruchsbelästigung führt.

Da die anfallenden Massen an Filtrationsschlamm sehr hoch sind, müssen mehrere Entsorgungswege parallel genutzt werden. Es werden zwei Wege unterschieden:

- Der erste Weg besteht in der reinen Entsorgung, d. h. der angefallene Filtrationsschlamm wird entfernt und hat für den Betrieb keinerlei Nutzen mehr.
- Der zweite Weg ist die Verwertung bzw. Aufbereitung des anfallenden Filtrationsschlammes.

2.3.4.1 Entsorgung

Deponierung:

Die Einlagerung der Kieselgurschlämme auf Hausmülldeponien ist die einfachste Art der Entsorgung. Der Kieselgurschlämme muss aber stichfest sein, eine Forderung, die oft Probleme bereitet. Die Betreiber der Deponien versuchen, möglichst viele Stoffe von der Deponierung auszuschließen, wenn der Deponieraum knapp ist. Die Argumentation im Fall Kieselgur ist sehr einfach:

Das Kieselgurrecycling ist technisch machbar und auch wirtschaftlich vertretbar. Also gehört die Kieselgur nach dem Abfallwirtschafts- und Kreislaufgesetz (§ 2 (5) und §4) zu den Wertstoffen und nicht zu dem zu deponierenden Restmüll.

Ferner tritt im Jahre 2005 die neue TA Siedlungsabfall in Kraft. Danach dürfen Abfälle mit einem Glühverlust >5 Mass. % (wie Filtrationsschlamm) nur noch auf Sondermülldeponien abgelagert werden.

Ein weiterer wichtiger Grund, der gegen die Deponierung spricht, sind die hohen anfallenden Kosten. Sie liegen zwischen 80-250 DM/t bei einer Hausmülldeponie und bei 800 bis 1000 DM/t bei einer Sondermülldeponierung [8, 69].

Ausbringung auf landwirtschaftliche Flächen:

Welche Einflüsse die Kieselgur auf Boden und Pflanzen hat, stellt die Abbildung 2.16 dar und wurde von der Karlsberg-Brauerei KG Weber, Homburg/Saar, und Schildbach, VLB Berlin, untersucht [70, 71].

Der Boden wird durch das Einbringen der Kieselgur aufgelockert. Das Wasserrückhaltevermögen des Bodens wird verbessert. Diese beiden Effekte führen weiter zu einer positiven Verstärkung der Aktivität von Mikroorganismen und Kleinstlebewesen der Bodenfauna.

Aufgrund von Sickerwasserproben bei Feldern, bei denen Filtrationsschlamm eingearbeitet wurde, nimmt man an, dass die Kieselgur ein gewisses Nährstoffrückhaltevermögen besitzt, d.h. Dünger wird nicht so schnell ausgespült, sondern bleibt länger für die Pflanzen verfügbar. Der durch den Filtrationsschlamm eingebrachte Stickstoff (Hefen und Trübstoffe) kann – wie in Versuchen gezeigt wurde – von den Pflanzen verwertet werden.

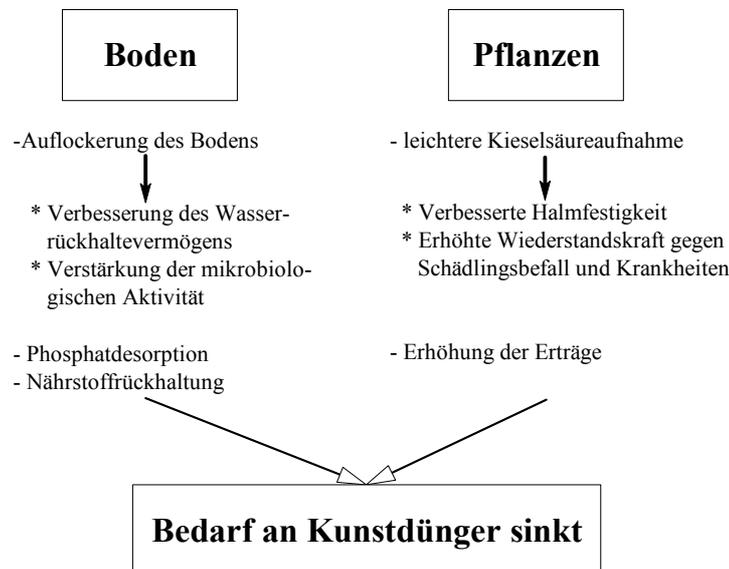


Abbildung 2.16: Einflüsse von Kieselgur auf Boden und Pflanzen

Die Kieselsäure aus der Kieselgur ist in der Lage, Phosphate sowie Eisen-, Aluminium- und Calciumverbindungen zu substituieren, womit das vorher gebundene Phosphat freigesetzt wird und den Pflanzen als Nährstoff zur Verfügung steht.

Der Kieselgureintrag in den Ackerboden hat auch noch andere positive Einflüsse auf die Pflanzen. Vor allem bei Böden mit einem niedrigen pH-Wert geht Kieselsäure aus der Kieselgur in Lösung. Bestimmte Pflanzen können nun diese Kieselsäure aufnehmen und einlagern, was zu einer Verfestigung der Halme führt.

Wichtiger ist jedoch, dass daraus eine verstärkte Resistenz der Pflanzen gegen Schädlinge und Krankheiten resultiert.

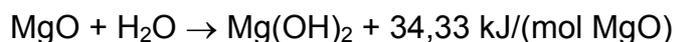
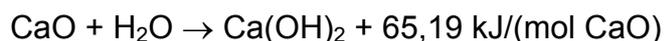
Kieselgur sollte, wie Gülle oder Mist, nur im Frühjahr oder Herbst auf die Felder aufgebracht werden. Der gesamte Kieselgurabfall eines Halbjahres muss gesammelt und gelagert werden. Die Lagerung und die damit auftretende Geruchsbelästigung sind problematisch. Die Geruchsbelästigung kann u. U. nur durch Zugabe einer Kupfersulfatlösung entfernt werden, was aber eine weitere Umweltbelastung bedeutet [8].

Aufbereitung nach dem Uelzner Verfahren:

Durch die Aufbringung des Filtrationsschlammes auf landwirtschaftliche Flächen ergeben sich zwei Probleme:

- Eine Geruchsbelästigung aufgrund des sich schnell zersetzenden Rohproteinanteils im Filtrationsschlamm
- Lagerprobleme des Filtrationsschlammes, da eine Feldausbringung nur im Frühjahr oder Herbst erfolgen kann.

Um diese Probleme auszuschließen, wird beim Uelzner Verfahren Branntkalk und Filtrationsschlamm vermengt. Dabei reagiert der Kalk mit dem Wasser (Kalkablöschung) unter erheblicher Temperaturentwicklung, wie die folgende Formeln zeigen:



Als Folge der thermischen Reaktion (ca. 100°C) wird die Hefe abgetötet und dem Filtrationsschlamm das Wasser entzogen, so dass das Endprodukt eine pulverförmige, lagerfähige Substanz ist. Der Gesamtstickstoffgehalt des Endprodukts

beträgt ca. 0,05 Mass. %, der in Form von Ammonium und organisch gebundenem Stickstoff vorliegt [72].

Zuschlagstoff in der Baustoffindustrie:

Durch die begrenzten und kostenintensiver werdenden Möglichkeiten, den Filtrationsschlamm zu entsorgen, gewinnt die Verwertung der Abfälle in der Baustoffindustrie eine immer größere Bedeutung. So kann z. B. Kieselgur in nassem Zustand beim Anmischen von Asphalt, Beton, Zement und Mörtel verwendet werden. Auch bei der Herstellung von Ziegeln und Kalksandsteinen wird heutzutage Filtrationsschlamm, wegen seiner hohen Porosität und die dadurch bedingte gute Dämmwirkung, eingesetzt.

Asphaltbetonherstellung mit Kieselgur:

Eine Alternative der Entsorgung von Filtrationsschlamm bietet die Asphaltbetonherstellung. Hierbei wird Filtrationsschlamm als Füllerersatz verwendet. Als Füller bezeichnet man Mineralstoffe mit Korngröße kleiner 0,9 mm. Sie verbessern die Kornabstufung im Feinkornbereich und verringern damit den Hohlraumgehalt im Asphaltbeton. Asphaltbeton ist ein Gemisch aus Bitumen (ein Produkt der Erdölraffination) oder bitumenhaltigen Bindemitteln und Mineralstoffen. Die Mineralstoffe haben als Hauptkomponente des Asphalts einen entscheidenden Einfluss auf dessen Qualität.

Zur Eignungsprüfung von Filtrationsschlamm als Mineralstoff (Füller) in der Asphaltbetonherstellung wurde der getrocknete Filtrationsschlamm, in verschiedenen Prozentsätzen, als Füllerersatz eingesetzt. Die Einzelprüfungen der Wasserempfindlichkeit ergaben, dass sich bei einer Verwendung von 2 - 2,5 Mass. % Filtrationsschlamm als Füllerersatz die Festigkeitskennwerte einer bituminösen Mischung steigern lassen. Der Einsatz von 2 Mass. % Filtrationsschlamm als Füllerersatz entspricht ca. 0,8 Mass. % Filtrationsschlamm, bezogen auf die Mineralstoffmasse. Wird mehr Filtrationsschlamm eingesetzt, so fallen die Festigkeitskennwerte ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die eingesetzte Bitumenmenge nicht zur Umhüllung der Mineralstoffe ausreicht, da die spezifische Oberfläche des Filtrationsschlammes sehr groß ist.

Die Wärmestandfestigkeit verbessert sich annähernd proportional mit der zugesetzten Kieselgurmenge, da Kieselgur dem Fließen des Bitumens unter Wärmeeinfluss entgegenwirkt und das Bitumen somit stabilisiert.

Das Kältestandverhalten ist stark abhängig von der Filtrationsschlammzugabe und verbessert sich nur bis zu einem Filtrationsschlammeinsatz von 4,5 Mass. %. Bei Kälte bleibt dann der Asphaltbeton besser verformbar, was zur Folge hat, dass die Anzahl der Lastwechsel bis zum Bruch der Asphaltbetonprobe ansteigt. Wird dem Asphaltbeton jedoch mehr als 4,5 Mass. % Filtrationsschlamm zugesetzt, führt dies wieder zur Abnahme der Kältestandfestigkeit, da die Kieselgur aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche nicht mehr vollständig vom Bitumen gebunden wird. Dies bewirkt eine Erniedrigung der Lastwechsel bis zum Bruch bei Kälte.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Kieselgur eine bitumenstabilisierende Wirkung hat, die sich aus der Struktur und Oberfläche der Kieselgur ergibt und somit zur Herstellung von Asphaltbeton genutzt werden kann. Die Verschleißigenschaften des Asphaltbetons verbessern sich jedoch nur bis zu einem gewissen Prozentsatz an eingesetztem Filtrationsschlamm (0,8 Mass. % der Gesamtmasse). Bei erhöhtem Einsatz von Filtrationsschlamm muss der Bitumenanteil vergrößert werden. Dies ist aber unerwünscht, da Bitumen den Hauptkostenfaktor der Asphaltbetonherstellung darstellt [8].

Kieselgur in der Ziegelherstellung:

Eine Möglichkeit der Verwertung von gebrauchter Kieselgur ist die Nutzung in der Ziegelindustrie. Es muss jedoch beachtet werden, dass Filtrationsschlamm aufbereitet werden muss, da in ihm leicht abbaubares Eiweiß (Geruchsbelästigung) enthalten ist.

Der Kieselgurschlamm wurde als Grundporosierungs- und Abmagerungsmittel in der Ziegelherstellung eingesetzt und geprüft. Hierbei wurden 10 Volumen % eingesetzt und die Ergebnisse mit denen von Sand und Flugasche verglichen.

Filtrationsschlamm ist ein sog. Grundporosierungsmittel. Beim Ausbrand der Ziegel entsteht eine Feinporosierung, während das Gerüst der Kieselgur erhalten bleibt. Ziegel mit Filtrationsschlamm als Zuschlagstoff haben aufgrund der Porosität der Kieselgur eine geringere Scherbenrohddichte bei gleichzeitig erhöhter Festigkeit als Ziegel die nur aus Ton oder Flugasche bzw. Sand hergestellt werden.

Filtrationsschlamm kann den Laboruntersuchungen zufolge aufgrund seiner mineralischen Beschaffenheit, genau wie andere Zusatzstoffe (Sand, Flugasche), zur Verbesserung der Bildsamkeit von Ton (Abmagerung von fettem Ton) eingesetzt werden.

Die Laboruntersuchungen zeigten, dass Filtrationsschlamm ohne nachteilige Auswirkungen auf die Baustoffqualität zur Herstellung von Ziegeln verwendet werden kann [8].

2.3.4.2 Verwertung

Naßchemische Aufbereitung:

- Verfahren nach Sommer

Dieses Verfahren wurde von Sommer G., Frankfurt, entwickelt. Das Verfahrensschema ist aus der Abbildung 2.17 ersichtlich.

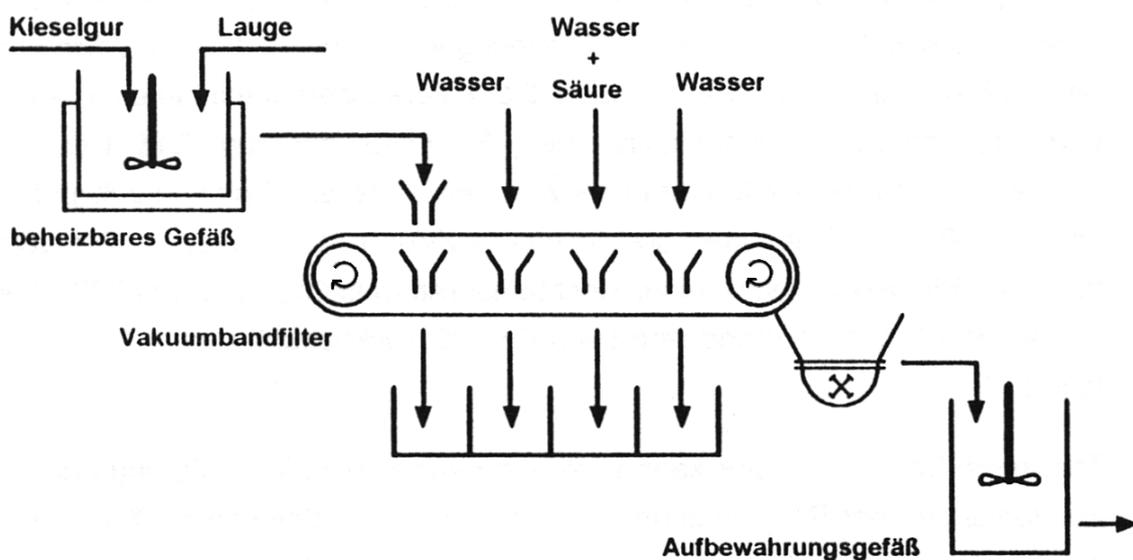


Abbildung 2.17: Nasse Aufbereitung von Kieselgur nach Sommer

Der Filtrationsschlamm wird in ein beheizbares Gefäß gepumpt und mit Natronlauge, bis zu einer 5-prozentigen Konzentration in der Gesamtmischung, versetzt. Diese Mischung wird bei 80-90 °C eine Stunde gerührt. Dabei werden die eiweißhaltigen Stoffe und Hefen fast vollständig abgebaut. Anschließend wird die Kieselgur auf einen Vakuumbandfilter aufgebracht, mit Wasser gewaschen und mit Säure neutralisiert. Die so regenerierte Kieselgur wird nun in einem Aufbewahrungsgefäß wieder suspendiert und unter ständigem Rühren aufbewahrt. Ein An- oder Austrocknen des Regenerates muss vermieden werden, da es sonst zu unerwünschten Strukturveränderungen der Gur kommt. Kieselgur kann so bis zu fünfmal regeneriert werden, bevor sie verworfen werden muss, da beim Regenerieren nicht alle organischen Substanzen ausgewaschen werden können. Da Polysaccharide nicht alkalilöslich sind, reichern sie sich an und beschränken dadurch die Zahl der Regenerierungen.

Durch eine nachgeschaltete Extraktionsstufe mit Säure könnten die Polysaccharide entfernt werden, was aber nicht wirtschaftlich ist. Die erzielbaren Filtrationsergebnisse entsprechen qualitativ annähernd den Ergebnissen mit neuer Kieselgur. Ein großer Vorteil dieser Recyclingmethode mit Lauge ist, dass die gesamte Wiederaufbereitung im eigenen Betrieb erfolgen und die gesamte Masse an Regeneratgur wieder eingesetzt werden kann. Die Qualität der Regeneratgur hängt von der Arbeitsweise im Betrieb ab. Die regenerierte Kieselgur kann außerdem in allen Betrieben der Getränkeindustrie wieder eingesetzt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass nach fünf Regenerierungen die Kieselgur verworfen werden muss, und damit das Abfallproblem nicht gelöst, sondern nur vermindert wird. Hinzu kommt, dass diese Methode einen hohen Abwasseranfall mit organischer Fracht, Lauge und Säure verursacht [73].

Die beiden anderen naßchemischen Aufbereitungsverfahren, sind das:

- Enzym-Tensid-Verfahren

Einsatz von Enzymen zum Abbau der Inhaltsstoffe, Auswaschen der Inhaltsstoffe durch Tenside, und das

- Fällungsverfahren mit Aluminiumsulfat

Fällung der bierlöslichen Inhaltsstoffe durch Aluminiumsulfat, anschließende Dekantierung und Sterilisation der Recyclinggur.

Beide Verfahren wurden bisher nur im Labormaßstab eingesetzt [74].

Thermische Aufbereitung:

- Thermische Regenerierung nach Tremonis

Eine Alternative zur naßchemischen Aufbereitung stellt die thermische Aufbereitung dar. Dabei werden beim Verfahren der Tremonis GmbH, Dortmund, die anfallenden Kieselgurschlämme von verschiedenen Brauereien in Spezialbehältern gesammelt und abgeholt. Um eine gleichmäßige Qualität zu erzielen, wird die Kieselgur, wie aus Abbildung 2.18 ersichtlich ist, in einem Mischbecken vermengt. Die Mischung wird in einem kontinuierlich arbeitenden Pressfilter auf 50 Mass. % TS entwässert. Der Filterkuchen kommt in ein Puffersilo und wird kontinuierlich einem Stromtrockner zugeführt. Die Filterkuchenbruchstücke werden bis zu einem Wassergehalt von 2 Mass. % getrocknet, staubförmig abgezogen und in einem Zyklon abgeschieden. Diese vollständig dispergierte Trockengur besteht aus ca. 88 Mass. % Filterhilfsmittel und ca. 12 Mass. % organischer Trockenmasse.

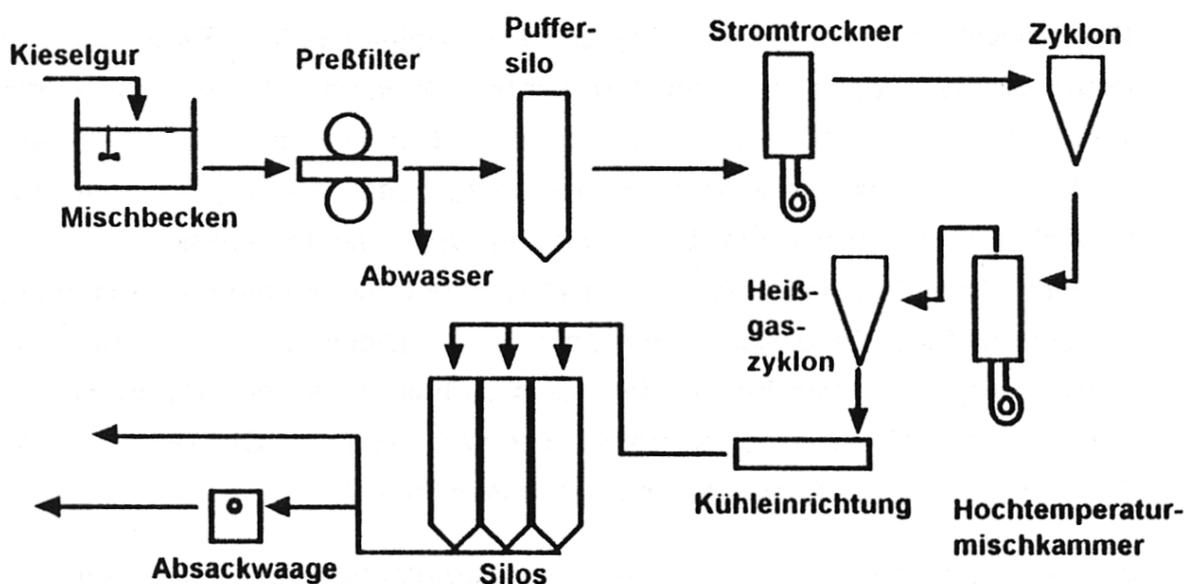


Abbildung 2.18: Thermische Aufbereitung der Kieselgur nach Tremonis

Das Trockengut wird kontinuierlich einer Hochtemperaturmischkammer mit Zwangsströmung, die bei Temperaturen von 700 bis 780 °C arbeitet, zugeführt und gebrannt. Anschließend wird sie auf 50 °C abgekühlt und in Silos eingelagert [75].

- Thermische Aufbereitung nach FNE

Ein anderes thermisches Recyclingverfahren wurde von der FNE (Forschungsinstitut für Nichteisen-Metalle GmbH) und der Freiburger Brauhaus AG entwickelt und getestet. Das FNE-Technologie-Konzept sieht gegenüber der Tremonis-Technologie ein sortenreines Recycling der Kieselguren entsprechend der brauereispezifischen Filtrationsrezepturen vor.

Die Regenerierung wird in einem Fremdbettwirbelschichtofen bei einer Temperatur von 500 bis 550 °C durchgeführt. Durch die niedrigeren Temperaturen bleibt die besondere Oberflächenstruktur der Kieselgur auch im Regenerat erhalten. Zur Regenerierung wird das Wirbelschichtverfahren angewandt, da in der Wirbelschicht ein sehr guter Wärme- und Stoffübergang besteht und auf möglichst schonende Art und Weise das Wasser und die organischen Bestandteile aus den Kieselgurteilchen entfernt werden.

Da Kieselgur auf Grund seiner Feinkörnigkeit nicht selbstständig wirbelfähig ist, wird mit einer Fremdwirbelschicht gearbeitet, die aus Quarzkies der Körnung 0,5 bis 2 mm besteht.

Das Schema der Gesamtanlage ist in Abb. 2.19 dargestellt. Aus dem Sammelbehälter 1 wird die verbrauchte Kieselgur mit der Dickstoffpumpe 2 zur Filterpresse 3 gefördert und auf ca. 50 % Restfeuchte entwässert. Die stichfeste Kieselgur wird mit dem Förderband 4 und dem Schneckendosierer 5 in den Wirbelschichtofen 6 aufgegeben. In der Brennkammer des Wirbelofens wird durch Verbrennung von Erdgas ein heißes Rauchgas erzeugt. Dieses durchströmt die Verteilerdüsen des Düsenbodens und versetzt das darüber befindliche Kiesbett in einen wirbelnden Zustand. In diese Fremdbettwirbelschicht wird die Kieselgur unmittelbar über dem Düsenboden eingetragen. Die Kieselgurteilchen verteilen sich gleichmäßig auf die Zwischenräume der Sandwirbelschicht, wobei das Wasser verdampft und die organischen Bestandteile verbrennen. Die pneumatisch mit dem

Abgas ausgetragenen Kieselgurteilchen kommen im Zyklon 7 und im Gewebefilter 8 zur Abscheidung. Die Bereitstellung der Verbrennungsluft erfolgt durch das Gebläse 9. Sie wird im Mantel des Zyklon 7 vorgewärmt, so dass dieser gleichzeitig als Feststoffkühler arbeitet.

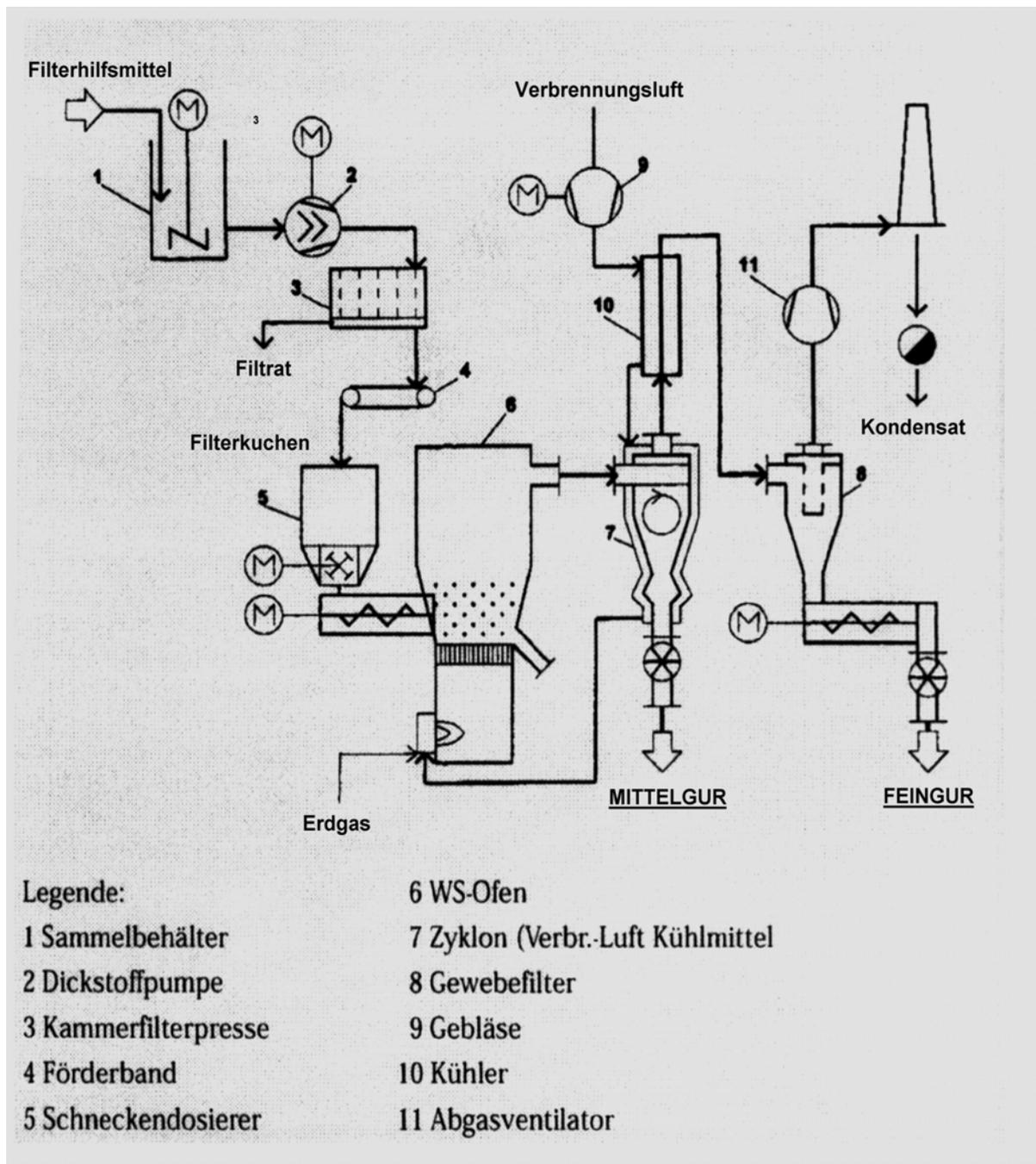


Abbildung 2.19: Verfahrensschema der Kieselguraufbereitung nach FNE

Das Zyklonregenerat entspricht in seiner Kornzusammensetzung und seinen Filtrationseigenschaften einer mittleren Kieselgur, das Filterregenerat einer Feingur,

d.h. die Kieselgur wird z. T. zerstört. Auffallend ist außerdem eine farbliche Veränderung der Regeneratgur in Richtung grau.

Zusammenfassend zeichnet sich diese Regenerierung und Aufbereitung durch einen niedrigen Temperaturbereich von ca. 550 °C als schonendes und, durch einen hohen Wiedereinsatzwert von ca. 79 %, auch als effektives Verfahren aus. [76].

- Thermisches Recyclingverfahren nach WTU

Bei allen zuvor aufgezeigten Aufbereitungs- oder Recyclingverfahren, naßchemisch oder thermisch, war die Regeneratgur entweder nur teilweise wiedereinsatzbar, hatte mangelhafte Produktqualität [77], oder es entstand durch die Aufbereitung eine weitere Umweltbelastung, z.B. durch die eingesetzten Chemikalien oder durch erhöhte Abwasserfrachten.

Bei einem durch die WTU Wärmetechnik und Umweltschutz GmbH, Jena, die König-Brauerei, Duisburg, und den Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, TU München, neuentwickelten Verfahren ergeben sich diese Nachteile nicht.

In einem Heißgaserzeuger (Abb. 2.20) wird Heißgas erzeugt, das durch einen Reaktor strömt, durch den der stichfeste Filtrationsschlamm oder eine Frischkieselgur im Gegenstrom gefördert wird. Durch das Gegenstromverfahren wird die Kieselgur zunächst langsam getrocknet und auf eine Endtemperatur von ca. 550 °C gebracht, wodurch die Struktur der Diatomeen geschont wird. Der Rohgasstrom, der den Reaktor verlässt, wird durch einen Staubfilter geleitet und anschließend im Heißgaserzeuger einer thermischen Nachverbrennung unterzogen, wodurch die vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte eingehalten werden.

Bei diesem Regenerierungs- und Veredelungsverfahren kommt es durch die schonende thermische Behandlung kaum zu Strukturveränderungen, was einen 100-%igen Wiedereinsatz der Recyclinggur bzw. eine veredelte Frischgur ermöglicht.

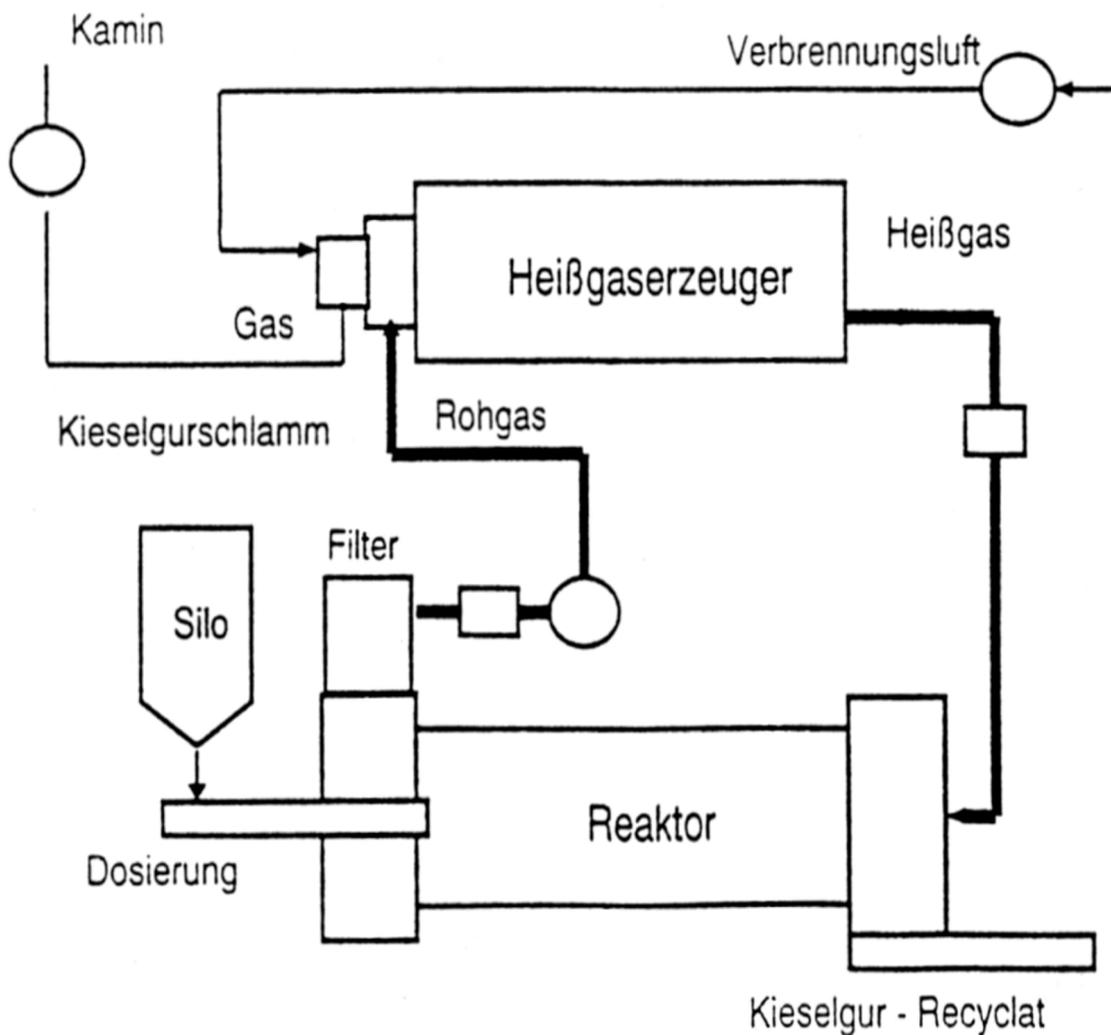


Abbildung 2.20: WTU-Aufbereitungsanlage

Aufgrund der kompakten Bauweise der Aufbereitungsanlage ist der Platzbedarf gering. Dies ermöglicht auch Einzellösungen für Brauereien mit entsprechend hohem Kieselgurbedarf, um mit diesem Verfahren die Beschaffungs- und Entsorgungskosten für Filterhilfsmittel zu senken.

Gemeinschaftsanlagen, die einen kurzen Transportweg zu den jeweiligen Brauereien aufweisen, können einen höheren Ausnutzungsgrad und dadurch geringere Aufbereitungskosten erreichen. Die Mindestgröße, ab der eine solche Anlage wirtschaftlich betrieben werden kann, muss für jeden Fall berechnet werden, da die Rahmenbedingungen wie z. B. Entsorgungskosten, Länge der Transportwege oder Energiekosten und auch die Frischkieselgurkosten dabei berücksichtigt werden müssen [78].

2.3.5 Gesetzliche Regelungen und Verordnungen

Kieselgur ist ein natürliches Filterhilfsmittel für die Bierfiltration und kommt in drei Aufbereitungsstufen zum Einsatz:

- Rohe oder natürliche Diatomeenerde
- calcinierte Kieselgur und
- fluxcalcinierte Kieselgur.

Aufgrund der verschiedenen Aufbereitungsstufen ändert sich die Kristallform der Kieselguren. Natürliche Diatomeenerde enthält einen kristallinen Anteil unter 1 %. Durch den Calcinierungsprozess wird die in der natürlichen Diatomeenerde enthaltene amorphe Kieselsäure teilweise in kristalline Kieselsäure (Quarz, Tridymit, Cristobalit) umgewandelt (bis zu 20 %), bei fluxcalcinierten Kieselguren sogar bis zu einem Anteil von 70 %.

Die Verwendung von Kieselgur zur Filtration und die Entsorgung von Kieselgurschlamm nach der Filtration unterliegen in Deutschland einer Vielzahl von Verordnungen und Gesetzen. Die betreffenden Gesetze lassen sich in drei Bereiche einteilen:

1. Arbeitsschutz
2. Verbraucherschutz
3. Regelung zur Entsorgung.

1. Arbeitsschutz

Schadstoffe am Arbeitsplatz können feste, flüssige und/oder in der Luft schwebende Stoffe oder Zubereitungen sein. Zu den in der Luft schwebenden Stoffen können u.a. auch die in der Getränkeindustrie verwendeten Filterhilfsmittel zählen.

Staub, der vorwiegend Schädigungen durch Gewebeeränderung verursacht, wird als fibrogener Staub bezeichnet. Zu diesem fibrogenen Staub zählen auch die Staubanteile aus freier kristalliner Kieselsäure (Cristobalit und Tridymit). Dieser alveolengängige Staub kann sich in den Lungenbläschen ablagern.

Längeres, ungeschütztes Einatmen von alveolengängigem Kieselgurstaub kann zu einer Staublung (Silikose) führen. Es sind deshalb die erforderlichen Maßnahmen des Arbeitsschutzes unter Berücksichtigung der Umstände zu treffen, die Sicherheit und Gesundheit der Beschäftigten bei der Arbeit beeinflussen.

Zulässige Grenzwerte werden von der Senatskommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) als Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) - Werte festgelegt und vom Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) gebilligt.

In Tabelle 2.16 sind die einzelnen Grenzwerte zusammengefasst:

Tabelle 2.16: MAK-Werte für Kieselgur

Kieselguren	Konzentration [mg/m ³]	Bemerkung
ungebrannt	4	einatembarer Staubanteil
gebrannt	0,3	alveolengängiger Staubanteil
Quarz, Tridymit	0,15	alveolengängiger Staubanteil
Cristobalit	0,15	alveolengängiger Staubanteil

Wie diese Grenzwerte technisch einzuhalten sind und wie die Stoffe zu kennzeichnen sind, wird in den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) beschrieben.

Die Korngrößenverteilung der Kieselguren liegt zu 80 % zwischen 1 und 50 µm. Kieselgur ist deshalb als mindergiftig einzustufen.

Zur Einhaltung des MAK-Grenzwertes müssen die Annahme, die Kieselgurlager und die Mischeinrichtungen mit staubfrei arbeitenden Anlagen versehen sein.

Generell ist beim Umgang mit Kieselgur auf eine möglichst staubfreie Arbeitsweise zu achten. Ist eine gefährliche Staubentwicklung nicht zu verhindern, so kann ein geeigneter Atemschutz als kurzfristige Übergangslösung eingesetzt werden. Diese Maßnahme kann allerdings eine technische Schutzmaßnahme nicht ersetzen.

Der zulässige Grenzwert von 0,15 mg/m³ kann eingehalten werden, wenn durch technische Schutzmaßnahmen eine Staubentwicklung wirksam verhindert wird.

Das Bundesamt für gesundheitlichen Verbraucherschutz gibt bei den gesundheitlichen Gefahren folgendes an:

Risiko der Lungenschädigung bei Inhalation hoher Konzentrationen; möglich sind Effekte auf die Lunge; es entstehen leichte Fibrosen.

Die International Agency for Research on Cancer (IARC), ein Organ der Weltgesundheitsorganisation, bewertet das Krebsrisiko von Stoffen.

Danach gibt es vier Krebsrisikoklassen:

Klasse 1: Dieser Stoff ist krebserregend bei Menschen.

Klasse 2: Dieser Stoff ist wahrscheinlich krebserregend bei Menschen.

Klasse 3: Dieser Stoff ist in seiner Kanzerogenität nicht einstuftbar.

Klasse 4: Dieser Stoff ist wahrscheinlich nicht krebserregend bei Menschen.

Die IARC stuft Quarz und Cristobalit, wenn sie aus Emissionsquellen am Arbeitsplatz in die Lunge gelangen, in die Krebsrisikoklasse 1 ein, amorphes Siliziumdioxid wird in die Klasse 3 eingestuft [79, 80, 81, 82, 83, 84].

2. Verbraucherschutz

Das Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz erfasst alle Stoffe, die vom Menschen zu sich genommen werden, mit Ausnahme der Medikamente.

In diesem Gesetz werden toxikologische und hygienische Absicherungen getroffen.

Kieselgur ist ein Bedarfsgegenstand, der zur Herstellung eines Lebensmittels verwendet wird.

Bedarfsgegenstände dürfen Lebensmittel nicht so verändern, dass sie gesundheitlich gefährdend sind. Bedarfsgegenstände können mit Warnhinweisen versehen werden.

Hygienisch darf ein Bedarfsgegenstand nicht abstoßend sein, und es dürfen von ihm keine nachteiligen Beeinflussungen durch z.B. Mikroorganismen ausgehen.

Gebrannte Kieselgur stellt bei sachgerechter Lagerung kein hygienisches Problem dar.

Eine gesundheitliche Gefährdung kann dem Cristobalitanteil des Siliziumdioxids unterstellt werden. Diese Gefährdung ergibt sich aber nur beim Anwender, nicht aber beim Endverbraucher. Nicht ausgeschlossen wäre eine gesundheitliche

Beeinträchtigung durch auswaschbare Bestandteile der Kieselgur, wie Eisen oder Quecksilber [85].

3. Entsorgung

Wenn man die Filtration als „black box“ betrachtet, kann man folgendes feststellen. Es liegt ein System mit drei Eingangs- und drei Ausgangsströmen vor (siehe Abbildung 2.21).

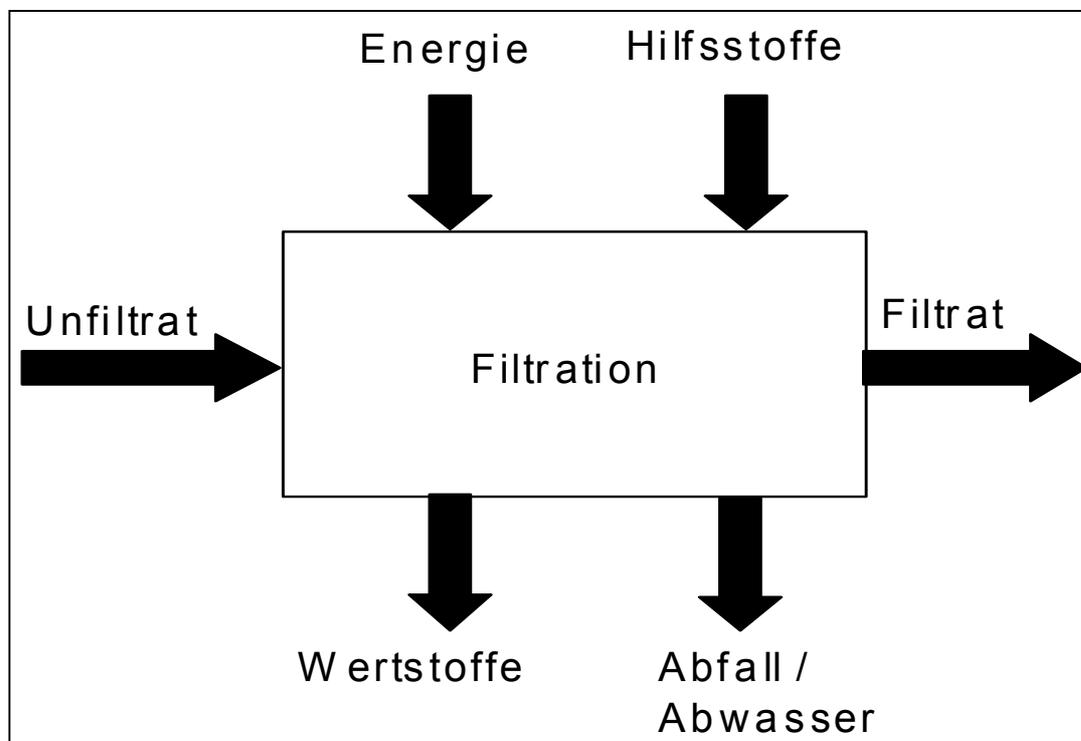


Abbildung 2.21: Filtration als „black-box“

Diese Eingangsströme sind Unfiltrat, Energie und Hilfsstoffe (z.B. Kieselgur). Die Ausgangsströme sind Filtrat, Wertstoffe und Abfall/Abwasser.

Als Wertstoff kann dabei alles betrachtet werden, was einer weiteren Verwendung zugeführt werden kann. Dabei ist die Grenze zwischen Wertstoff und Abfall durchaus fließend. Somit gibt es zwei Strategien.

Zum einen das grundsätzliche Vermeiden und zum anderen die Umwandlung von Abfällen in Wertstoffe mit sinnvoller Weiterverarbeitung.

Filtrationsschlamm bzw. Kieselgurschlamm stellt den mengenmäßig größten Teil der Reststoffströme dar. Für die Entsorgung von Kieselgurschlamm gibt es eine Reihe von Lösungen. Daneben fallen aber auch Abwässer aus der Reinigung, Bierreste und Reinigungsлаугen an. Diese Reststoffströme unterscheiden sich bei den unterschiedlichen Filtersystemen.

Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz:

Abfälle im Sinne des Kreislaufwirtschaftsgesetzes sind alle beweglichen Sachen, derer sich ihr Besitzer entledigt, entledigen will oder entledigen muss und die unter die im Anhang I des Gesetzes aufgeführten Gruppen fallen. Dabei ist die Entledigung für den Abfall maßgeblich.

Das Kreislaufwirtschaftsgesetz unterscheidet generell nur noch zwischen Abfällen und Produkten. Entsprechend sind sämtliche produktionsspezifischen Brauereireststoffe wie Kieselgurschlamm, Treber usw. den Abfällen zugeordnet.

Das Kreislaufwirtschaftsgesetz unterscheidet die Abfälle in:

- überwachungsbedürftige Abfälle
- besonders überwachungsbedürftige Abfälle
- nicht überwachungsbedürftige Abfälle.

Die überwachungsbedürftigen Abfälle sind in der Verordnung zur Bestimmung von überwachungsbedürftigen Abfällen festgelegt.

Die besonders überwachungsbedürftigen Abfälle sind in der Verordnung zur Bestimmung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen festgelegt.

Abfälle, die nach der Verordnung weder den überwachungsbedürftigen Abfällen noch besonders überwachungsbedürftigen Abfällen zugeordnet werden können, zählen zu den nicht überwachungsbedürftigen Abfällen.

Neben der Einteilung in überwachungsbedürftige, besonders überwachungsbedürftige und nicht überwachungsbedürftige Abfälle unterscheidet

das Kreislaufwirtschaftsgesetz noch zwischen Abfällen zur Beseitigung und Abfällen zur Verwertung.

Abfälle zur Beseitigung sind solche Stoffe, derer sich der Besitzer entledigt, entledigen will oder entledigen muss. Von den Abfällen zur Beseitigung sind die Abfälle zur Verwertung zu unterscheiden. Dabei ist entscheidend, dass es tatsächlich zu einer Verwertung im Sinne des KrW-/AbfG kommt.

Die potenzielle Verwertbarkeit des Stoffes genügt hingegen nicht, um von einem Abfall zur Verwertung zu sprechen. Das KrW-/AbfG enthält eine Prioritätenfolge für die Behandlung von Abfällen:

1. Vermeidung vor Verwertung
2. Verwertung vor Beseitigung.

Abfälle, die der Beseitigung zugeführt werden, zählen generell zu den überwachungsbedürftigen Abfällen. Abfälle zur Verwertung sind grundsätzlich nicht überwachungsbedürftige Abfälle. Die Verwertung kann sowohl stofflich als auch energetisch erfolgen. Vorrang hat die umweltverträglichere Verwertung [86, 87, 88].

EG Richtlinie 2000/532:

Die EG Richtlinie 2000/532 zählt die wichtigsten Abfallarten auf und macht dabei keine Unterscheidung zwischen Abfall zur Beseitigung und Abfall zur Verwertung. Ein Stoff ist als gefährlich einzustufen, wenn er eine Gesamtkonzentration von größer gleich 0,1 % an einem oder mehreren als Krebserreger bekannten Stoffen enthält.

Das Verzeichnis ist für alle Mitgliedsstaaten der Europäischen Union verbindlich. Mitgliedsstaaten müssen die Liste bis spätestens 1.1.2002 in nationales Recht umsetzen [89].

Bioabfallverordnung

Da das KrW-/AbfG die Verursacher von Abfall dazu verpflichtet, Abfälle, wenn möglich, zu verwerten, kommt einer Regelung der schadstoffseitigen Anforderungen

von Abfällen auf landwirtschaftlichen Flächen besondere Bedeutung zu. Der Gesetzgeber hat zu diesem Zweck 1998 die Bioabfallverordnung geschaffen. Nach der Bioabfallverordnung dürfen innerhalb von drei Jahren in Abhängigkeit des Schwermetallgehalts nicht mehr als 20 bzw. 30 Tonnen Bioabfälle (Trockenmasse) je Hektar aufgebracht werden.

Über die Schwermetallgehalte hinaus ist der aufzubringende Bioabfall auf pH-Wert, Salzgehalte, Anteil organischer Substanz, Trockenrückstand und Anteil an Fremdstoffen zu untersuchen. Die Aufbringung ist nur bei Einhaltung der Grenzwerte zulässig. Darüber hinaus dürfen die Schwermetallgehalte des Bodens, auf den die Bioabfälle aufgebracht werden sollen, bestimmte Grenzwerte nicht überschreiten. Innerhalb eines Zeitraumes von drei Jahren ist auf derselben Fläche nur die Aufbringung von Bioabfällen und Gemischen nach dieser Verordnung oder die Aufbringung von Klärschlamm nach der Klärschlammverordnung zulässig.

Filtrationsschlamm muss einer Hygienisierung zugeführt werden, und ein Nachweis über den Schadstoffgehalt (Schwermetalle) kann gefordert werden.

Die maximal zulässigen Schwermetallgehalte (Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink) werden bei Kieselgurschlamm weit unterschritten. Bei der erstmaligen Ausbringung sind die Böden auf Schwermetalle und den pH-Wert zu untersuchen.

Filtrationsschlamm, insbesondere Kieselgurschlamm, darf nicht in getrocknetem Zustand aufgebracht werden. Er ist unmittelbar nach der Aufbringung in den Boden einzuarbeiten [90].

Düngemittelverordnung

Mit der Düngemittelverordnung werden die nährstoffseitigen Anforderungen u.a. an Filtrationsschlamm bzw. Kieselgurschlamm, welcher auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht wird, festgelegt.

Düngemittel und Stoffe nach §1 Nr. 3 bis 5 des Düngemittelgesetzes, die organische Bestandteile enthalten, dürfen gewerbsmäßig nur in den Verkehr gebracht werden, wenn Krankheiten bei Mensch, Tier und Pflanzen so wie die Verbreitung von Schadorganismen ausgeschlossen werden können.

Im Anhang zur Düngemittelverordnung wurden „Filtrationsrückstände aus Brauereien“ als Sekundärrohstoffdünger aufgenommen.

Gewisse Mindeststickstoffgehalte sind in der Verordnung gefordert. Die Verordnung unterscheidet zwischen organischem Stickstoffdünger mit einem Mindestgehalt an Gesamtstickstoff von 1,5 % in der Trockensubstanz und organisch-mineralischem Stickstoffdünger mit einem Mindestgehalt an Gesamtstickstoff von 3 % in der Trockensubstanz.

Der Stickstoffgehalt von getrocknetem Kieselgurschlamm schwankt zwischen 0,6 und 2,3 %. Ein Teil der Kieselgurschlämme muss also zu einem Wirtschaftsdünger (durch mineralische Ein- oder Mehrnährstoffdünger bzw. organische Düngemittel) aufgewertet werden. Ein organisches Düngemittel, das zugemischt werden kann, ist z.B. Abfallhefe.

Des Weiteren sind folgende Anforderungen zu berücksichtigen:

Der Anteil an groben Verunreinigungen darf 0,5 % nicht überschreiten.

Sekundärrohstoffdünger müssen mit folgenden für Kieselgurschlamm relevanten Angaben gekennzeichnet werden:

- Glühverlust
- Mengenanteile der einzelnen Komponenten bei einem Wirtschaftsdünger
- Nährstoffverfügbarkeit, insbesondere Stickstoff
- Stabilität der Produkteigenschaften [91].

3. Material und Methoden

3.1 Technikumsfilteranlage

Die Technikumsfilteranlage ist in der Abbildung 3.1 dargestellt. Diese Abbildung zeigt die gesamte Filterlinie, mit (von links nach rechts) dem vertikalen Durchlaufkühler, der Bierpumpe, dem Durchflussmessgerät, dem Kerzenfilter, dem Trübungsmessgerät und der Kieselgur-Dosierpumpe.

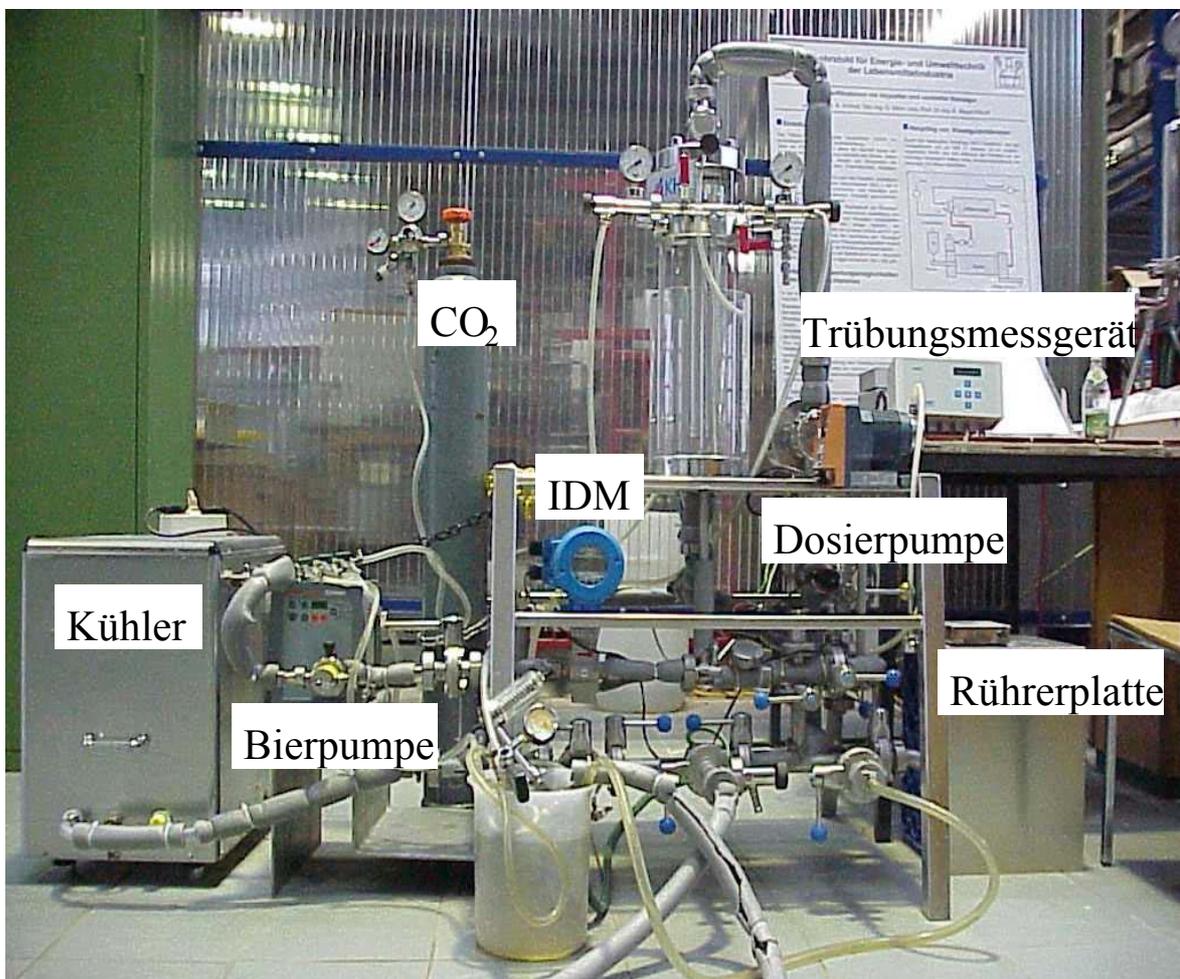
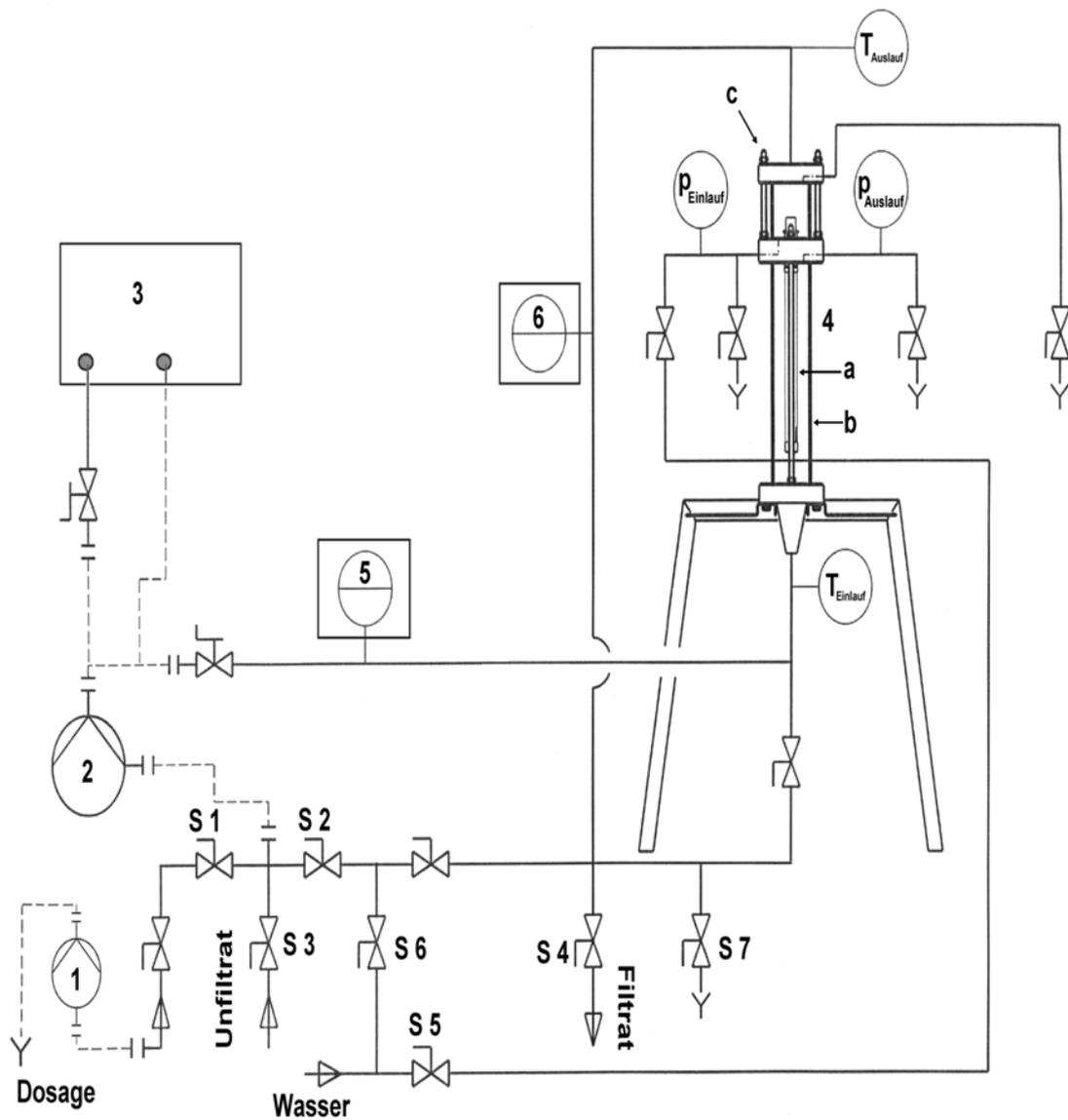


Abbildung 3.1: Technikumsfilteranlage

Um einen Überblick über die verwendeten Geräte und deren Anordnung zu bekommen, ist in Abbildung 3.2 ein Fließschema der Gesamtanlage aufgezeigt.



- 1) Dosierpumpe
- 2) Bierpumpe
- 3) Vertikaler Kühler
- 4) Kerzenfilter
- 5) Durchflussmesser
- 6) In-Line Trübungsmessgerät

- a) Kerze
- b) Unfiltratraum
- c) Filtratraum

Abbildung 3.2: Fließschema des Technikumfilters

3.1.1 Filterkomponenten

Der Filterstand ist aus folgenden Komponenten aufgebaut:

- Puffertank 1 (Unfiltratseite) mit 50 Liter Innenvolumen
- Puffertank 2 (Filtratseite) mit 50 Liter Innenvolumen
- Dosierpumpe für Filterhilfsmitteldosage
- Bierpumpe
- Vertikaler Kühler
- Durchflussmessgerät
- In-Line Trübungsmessgerät (25° und 90° Messung)
- Handventile
- Magnetrührer
- Rohrleitungen (DN 25 bzw. DN 10)
- PC als Überwachungsstation.
- Kerzenfilter

Der Kerzenfilter ist ein speziell für Technikumsfiltrationen hergestellter Filter, der auf der GETRA ECO Kerzenfiltertechnologie der KHS AG beruht. Außergewöhnlich sind vor allem der Betrieb des Filters mit nur einer Kerze und die Plexiglasskonstruktion der Filtrat- und Unfiltraträume, so dass die komplette Filtration immer visuell beobachtet werden kann.

In Tabelle 3.1 sind die Daten des Technikumfilters zusammengefasst [92].

Tabelle 3.1: Daten Technikumfilter

Beschreibung	Daten
Anzahl der Kerzen	1
Kerzendurchmesser	34 mm
Kerzenlänge	340 mm
Spaltrohr mit Spaltweite	30 µm
Metallische Filterfläche	0,033 m ²
Kieselguraufnahmevermögen	9 kg / m ²

Die verwendete Filterkerze ist in Abbildung 3.3 detaillierter dargestellt.

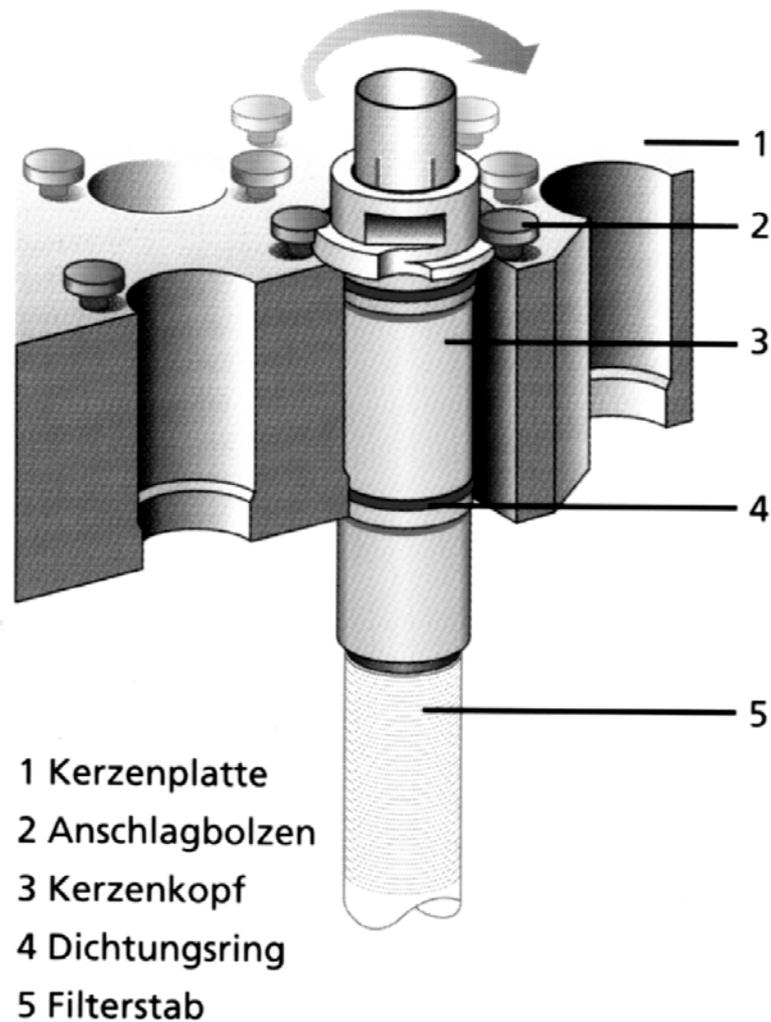


Abbildung 3.3: Filterkerze

- Dosierpumpe

Da nur geringe Mengen an Filterhilfsmitteln bei der Technikumsfiltration benötigt werden, wird als Dosierpumpe eine Membranpumpe verwendet. Es handelt sich um eine Dosierpumpe der ProMinent® GmbH vom Typ gamma G/4b 1203. Diese Pumpe bringt bei einer Einstellung von 180 Hübem/min eine Förderleistung von 2,5 l/h, bei einem maximalen Gegendruck von 12 bar. Es sind sowohl die Hubeinstellungen von 0-100 % als auch die Hubfrequenz von 0-180 Hübem/min manuell einstellbar [93].

- Magnetrührer

Der Magnetrührer der Variomag GmbH, Typ Compact HP 1, dient zur Mischung der Filterhilfsmittel im Dosiergefäß [94].

- Bierpumpe

Die verwendete Bierpumpe ist eine Zahnradpumpe der Heidolph GmbH vom Typ PD 5230 mit einem ZP 3 Pumpenkopf. Die Pumpe arbeitet mit einer maximalen Fördermenge von 3154 ml/min bei einem maximalen Gegendruck von 7 bar. Der Drehzahlbereich ist sowohl manuell als auch digital regelbar und bewegt sich zwischen 100 und 3000 U/min. Die Volumendosierung liegt zwischen 0,1-9999 ml. Außerdem besitzt das Modell PD 5230 eine RS 232 digitale Schnittstelle für eine computergesteuerte Regelung [95].

- Durchlaufkühler

Um bei gleichbleibenden Temperaturen von 0 bis 2 °C arbeiten zu können, wird zur ständigen Bierkühlung ein Durchlaufkühler verwendet. Dabei handelt es sich um einen vertikalen Kühler der Cornelius GmbH mit der Typenbezeichnung Eurtotex 100. Der max. Volumenstrom liegt bei 135 dm³/min. Im kontinuierlichen Betrieb können 90 dm³/h bei einer Kühlleistung von 860 Watt gekühlt werden [96].

- Durchflussmesser

Der im Technikumsfilter verwendete Durchflussmesser der Krohne GmbH mit der Typenbezeichnung IFM 6080 K ist neben dem Kompakt-Durchflussmesser zusätzlich noch mit einem Messwertempfänger mit digitaler Anzeige ausgestattet [97].

- In-Line Trübungsmessgerät

Das im Technikumsfilter verwendete Trübungsmessgerät Dual Scat der SIGRIST Photometer AG ist ein In-Line Trübungsmessgerät, das gleichzeitig über einen Sensorkopf das 90°-Streulicht und das 25°-Vorwärts-Streulicht erfassen kann. Das 90°-Signal erfasst den Anteil an kleineren Partikeln wie Eiweiß-Moleküle, das 25°-Vorwärts-Streulicht wird hauptsächlich durch große Partikel, wie Hefezellen oder Kieselgur, verursacht. In der Filtration erlaubt dies eine Auswertung bezüglich Glanzfeinheit und damit Bierqualität (90°) und eine Filtrationskontrolle, z. B. Kieselgurdurchbruch (25°). Der Messumfang des DualScat Photometers liegt zwischen 0 bis 500 EBC bei einer Messwellenlänge von 650 nm gemäß MEBAK Empfehlung [98].

3.1.2 Messwertaufnahme

Zur Messwertaufnahme wird das Almemo Messsystem der Ahlborn Mess- und Regeltechnik GmbH benutzt.

Die Einzelkomponentenmessgeräte sind über ihren analogen Stromausgang (4 - 20 mA) mit dem Datenlogger verbunden, der die Daten über eine serielle Schnittstelle an den PC weiter gibt.

Zum Anschluss der Fühler an den Datenlogger werden Almemo-Stecker verwendet, die einen programmierbaren Datenträger (EPROM) enthalten. So werden die angeschlossenen Fühler automatisch erkannt und Messbereich, Messwertkorrekturen, Skalierungen, Dimensionen und Fühlerbezeichnung an den Datenlogger übertragen.

Zur Auswertung der Messergebnisse werden alle Messdaten auf dem Laptop gespeichert, in eine einheitliche Form gebracht und anschließend mit einem Tabellenkalkulationsprogramm weiterverarbeitet [99]. Tabelle 3.2 zeigt die aufgenommenen Messgrößen am Filterstand.

Tabelle 3.2: Messgrößen am Filterstand

Nr.	Messgröße	Messprinzip	Übertragung
1	Einlaufdruck Unfiltrat	Keramikkesszelle	analog 0 – 20 mA
2	Auslaufdruck Filtrat	Keramikkesszelle	analog 0 – 20 mA
3	Volumenstrom Filtrat	magnetisch-induktiv	analog 4 – 20 mA
4	Temperatur Unfiltrat	Thermospannung	analog 0 – 20 mA
5	Temperatur Filtrat	Thermospannung	analog 0 – 20 mA
6	Trübung des Filtrats	Streulichtmessung 90°	analog 0 – 20 mA
7	Trübung des Filtrats	Streulichtmessung 25°	analog 0 – 20 mA
8	Zeit		

3.1.3 Verfahrensablauf der Filtration

Bei der Anschwemmfiltration wird zwischen der Voranschwemmung und der laufenden Dosage unterschieden.

1. und 2. Voranschwemmung:

Vor der Voranschwemmung wurde der Filter mit entgastem Wasser aufgefüllt. Die erste Voranschwemmung hat die Aufgabe, eine Art Trägerschicht, auf der später der Filterkuchen aufgebaut wird, zu bilden. Dazu werden grobe Perlite und grobe Kieselguren verwendet.

Bei der zweiten Voranschwemmung wird eine Mischung aus Grob- und mittelfeiner Kieselgur eingesetzt.

Optimierungen führten zu je 600 g/m² Voranschwemmung für die erste und die zweite Voranschwemmung. Die Voranschwemmung wurde mit einer Dosierpumpe auf der Druckseite der Förderpumpe in den mit 30 Litern pro Stunde zirkulierenden Wasserkreislauf dosiert. Die Dosierzeit betrug je 20 Minuten, und der sich anschließende Kreislauf betrug jeweils 10 Minuten zwischen den einzelnen Voranschwemmungen.

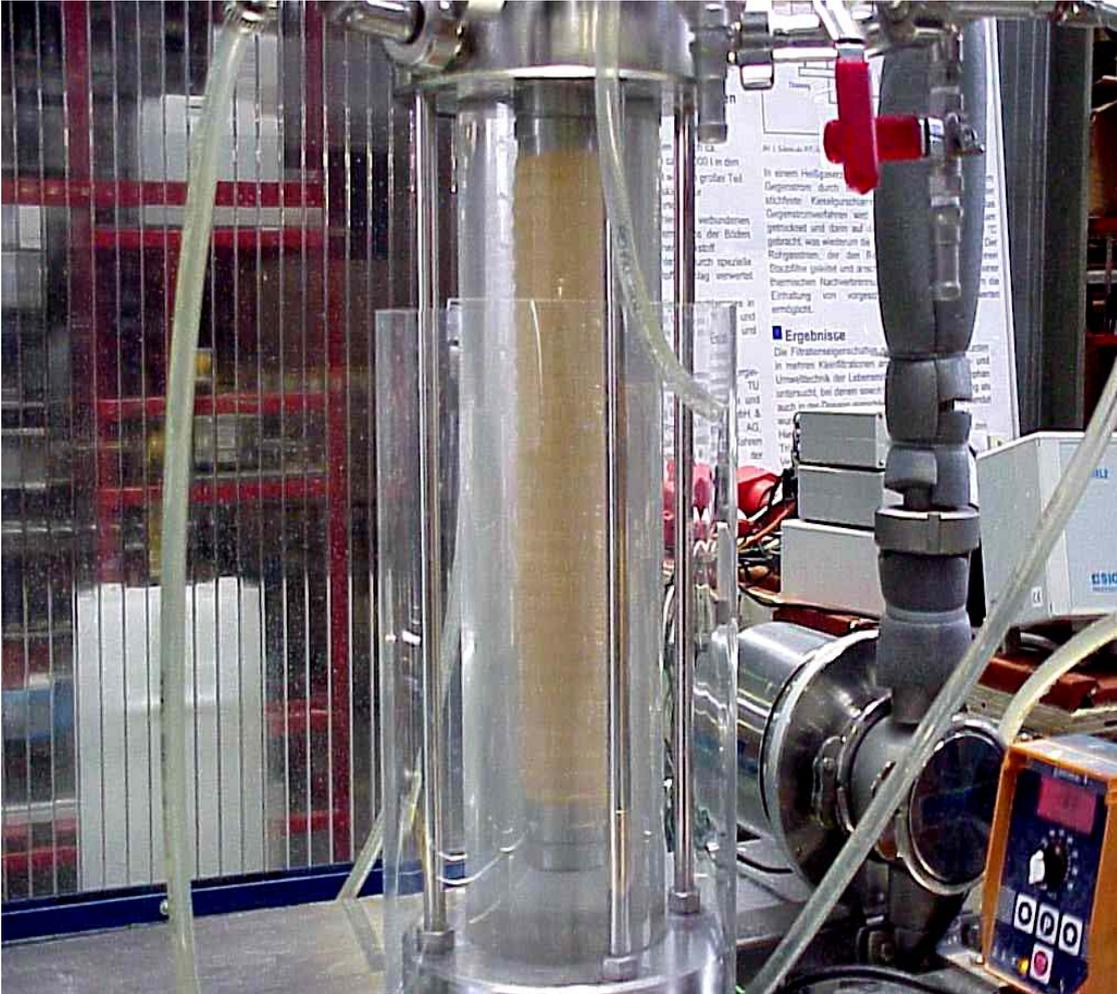


Abbildung 3.4: Kerzenfilter nach der Voranschwemmung

Laufende Dosage

Der Filtrationsbeginn wurde mit dem Umstellen des Filters von Wasserkreislauf auf Durchlauf mit Bier eingeleitet. Die Dosierpumpe begann zum gleichen Zeitpunkt mit der Dosage. Die Verdrängung des Wassers durch Bier (Vorlauf) dauerte ca. 20 Minuten und entsprach ca. 8 Liter. Die Filtrationen wurden mit ca. 20 l/h, beziehungsweise $4 \text{ l/h} \cdot \text{m}^2$, gefahren.

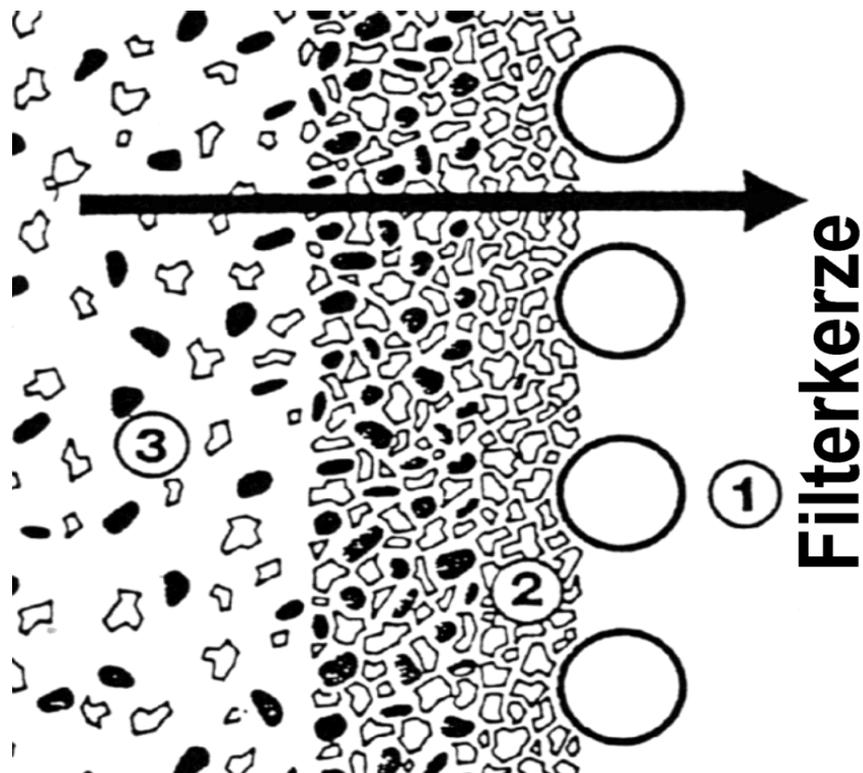


Abbildung 3.5: Vorlauf

Der durch die zwei Voranschwemmungen gebildete Filterkuchen wird durch die laufende Dosage in seiner Oberfläche stark vergrößert. Dadurch kann eine verstärkte Zurückhaltung der unerwünschten Inhaltsstoffe erfolgen. Somit wird von Beginn an ein klares Filtrat ermöglicht. Die Dosagemenge sollte bei Beginn der Filtration höher liegen (degressives Verfahren), um einen stabilen Filterkuchen und eine größere Oberfläche zu erhalten und im Laufe der Filtration, in Abhängigkeit vom jeweiligen Trübungswert, sukzessiv zurückgefahren werden.

Um eine höchstmögliche Filtrationsleistung, beste Reinheit und Wirtschaftlichkeit des Filtrervorganges zu erreichen, erfolgt eine laufende Dosage der Filtrationsgur zu dem zu filtrierenden Produkt.

Abbildung 3.6 zeigt die drei gebildeten Schichten bei der Anschwemmfiltration.



- 1) Trägerschicht
- 2) 1. und 2. Anschwemmschicht
- 3) Filterkuchen laufende Filtration.

Abbildung 3.6: Schichten bei der Anschwemmfiltration [21]

Bei den Technikumsfiltrationen wurde mit den folgenden Mengenverhältnissen der Filterhilfsmittel gearbeitet.

Tabelle 3.3: Mengenverhältnisse der Filterhilfsmittel für Voranschwemmung und Dosage

	Mengenverhältnisse [%]	Filterhilfsmittel
1. Voranschwemmung	40 + 60	Perlite + Grobgur
2. Voranschwemmung	40 + 60	Grobgur + Mittelfeine Gur
Laufende Dosage	100	Mittelfeine Gur

Die Gesamtmenge der Voranschwemmung 1200 g/m^2 und die Gesamtmenge der laufenden Dosage 50 g/hl entsprach.

3.2 Zur Filtration eingesetzte Biere

Die Filtrationsversuche im Technikumsmaßstab wurden mit hellen Vollbieren, der Bayerischen Staatsbrauerei Weihenstephan durchgeführt.

Die Bieranalysen sowie die chemisch-technischen Analysen wurden nach den Vorschriften der MEBAK [68] durchgeführt.

Die Trübungen (90° und 25°) wurden mit einem Zweiwinkel-In-Line Trübungsmessgerät detektiert. Die Trübung ist eine wichtige Messgröße zur Sicherstellung der Produktionsreinheit und zur Steuerung verschiedener Prozessschritte (z. B. Filtration) in der Lebensmittelindustrie. Trübungen in Flüssigkeiten werden durch Feststoffteilchen hervorgerufen.

Ein Lichtstrahl wird beim Durchgang durch die Probe von diesen Feststoffteilchen gestreut. Die Messung der Streulichtintensität und die Bestimmung des Trübungswertes erlauben daher eine Aussage über die Konzentration der Feststoffteilchen in der Flüssigkeit. Die gleichzeitige Messung von 90° -Streulicht und 25° -Vorwärts-Streulicht ergibt zwei Aussagen mit unterschiedlichem Informationsgehalt. Grund ist die räumlich unterschiedliche Streulichtverteilung für

Teilchen verschiedener Größe. Die Abbildung 3.7 zeigt typische Streulichtverteilungen für einige ausgewählte Stoffe.

So gibt das 90°-Signal vorwiegend den Anteil an kleineren Partikeln, wie Eiweiß-Moleküle, an, das 25°-Vorwärts-Streulicht wird hauptsächlich durch große Partikel, wie Hefezellen oder Kieselgur, verursacht.

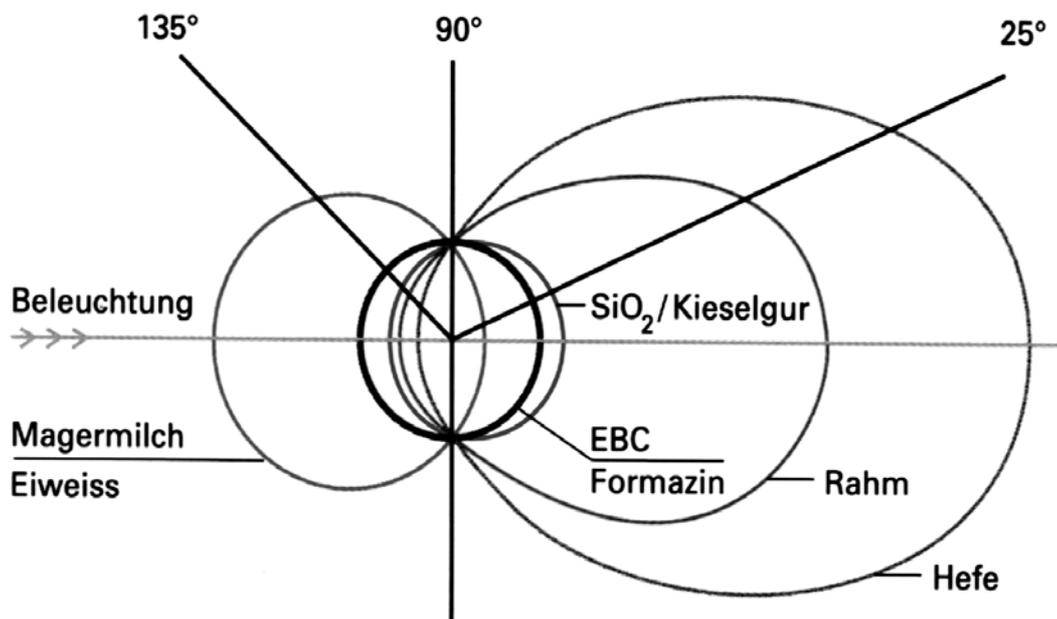


Abb. 3.7: Typische Streulichtverteilungen einiger ausgewählter Stoffe [100]

3.3 Charakterisierung der eingesetzten Filterhilfsmittel

An die Kieselgur als Filterhilfsmittel werden grundsätzlich folgende allgemeine Anforderungen gestellt:

- geruchs- und geschmacksneutral
- mikrobiologisch einwandfrei
- chemisch einwandfrei
- geringe Abgabe von löslichen Stoffen, wie Eisen und Calcium
- definierte Permeabilität gemessen in Darcy
- definierte Naßdichte
- Korngrößenverteilung.

3.3.1 Charakterisierung nach MEBAK

Durch die modernen Aufbereitungs- und Selektierungsmethoden der Filterhilfsmittelhersteller wird heutzutage eine große Anzahl an unterschiedlichsten, für den jeweiligen Gebrauch abgestimmten Filterhilfsmitteln auf dem Markt angeboten. Ihre Eigenschaften sind abhängig vom Aufbereitungsverfahren und dem Abbaugebiet. Die Filterhilfsmittel unterscheiden sich vor allem durch:

- Farbe
- Geruch und Geschmack
- Wassergehalt
- Glühverlust
- pH-Wert
- lösliches Eisen
- Sedimentationsverhalten
- Naßdichte
- Wasserdurchlässigkeit
- Partikelgröße (grob, mittel, fein).

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden laut MEBAK durchgeführt [68].

Die sensorischen Kontrollen der Kieselguren und Perlite erfolgten über die Beurteilungen von Farbe, Geruch und Geschmack.

Es wird ein Esslöffel trockene Kieselgur- oder Perlitprobe in ein Messbecher mit 250 ml Wasser oder Bier bei Gebrauchstemperatur und bei ca. 60 °C gegeben und beurteilt.

Die Farben können sich bei den einzelnen Kieselguren von braun-beige über gelb-beige bis hin zu rosa-weiß erstrecken. Perlite sind meist weiß oder grau-weiß. Geruch und Geschmack sollten neutral sein, damit im Filtrat kein Fehlgeschmack auftritt.

Der Sedimentationstest ist nicht in den MEBAK-Richtlinien beschrieben, wird jedoch in der Praxis häufig angewendet, und wurde deshalb auch hier verwendet. Dabei lässt man einen Esslöffel der Kieselgurprobe in ein Messbecher mit 250 bis 350 ml Wasser einrieseln. Zu beobachten ist das Sinkverhalten (Geschwindigkeit und Ablauf) der Teilchen sowie der schwebende Anteil der Kieselgurteilchen (Verfärbung, Trub- und Schwebeverhalten oder Fremdstoffe, wie z.B. Sand).

- Wassergehalt

Der Wassergehalt wird durch Differenzwägung der Probe, vor und nach dem Trocknen, ermittelt. Um den Wassergehalt zu bestimmen, werden ca. 2 g eines Filterhilfsmittels drei Stunden bei 105 –107 °C getrocknet und nach Abkühlen im Exsikkator gewogen.

$$\text{Formel 16: Wassergehalt} = \frac{\text{Gewichtsverlust [g]} * 100}{\text{Eingewogene Probe [g]}}$$

Der Wassergehalt sollte unter 1 Mass. % liegen.

- Glühverlust

Der Glühverlust kann Aufschluss über den Calcinierungsgrad von geglähten Filterhilfsmitteln geben und eignet sich zur Überprüfung von rohen und geglähten Diatomeen. Er wird im wesentlichen beeinflusst vom Gehalt an Carbonaten und organischen Substanzen.

Um den Glühverlust zu bestimmen, werden ca. 2 g eines Filterhilfsmittels eine Stunde bei 900 °C im Muffelofen gegläht und nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen.

$$\text{Formel 17: Glühverlust} = \frac{\text{Gewichtsverlust [g]} * 100}{\text{Eingewogene Probe [g]}}$$

Der Glühverlust sollte bei geglähten Filterhilfsmitteln unter 1,5 % liegen.

- pH-Wert

Zur pH-Wert Ermittlung wird ein zuvor laut MEBAK-Vorschriften geeichtes pH-Meter mit pH-Messkette verwendet.

- Lösliches Eisen

Kieselgurqualität, Dosiermenge und Filtersystem beeinflussen den Eisengehalt des Bieres.

Um den Anteil an löslichem Eisen zu bestimmen, werden ca. 5 g eines Filterhilfsmittels mit 200 ml Kaliumhydrogenphthalat zwei Stunden gerührt, anschließend filtriert und dann spektralphotometrisch bestimmt.

$$\text{Formel 18: Eisen} = \frac{\text{Eisen im Filtrat abzgl. Blindwert [mg/l]} * \text{Extraktionsvol. [ml]}}{\text{Eingewogene Probe [g]} * 10}$$

Der Grenzwert für lösliches Eisen liegt im Bereich von 0,1-10 mg/100g.

- Naßdichte

Das Volumen, das von einer definierten Menge eines Filterhilfsmittels eingenommen wird, kann einen Anhaltspunkt über den benötigten Platzbedarf des Filterhilfsmittels im Filter liefern.

Um die Naßdichte zu bestimmen, werden ca. 5 g eines Filterhilfsmittels in einen mit 100 ml Wasser gefüllten Messzylinder eingemischt. Das Volumen des abgesetzten Filterkuchens wird nach 24 Stunden abgelesen.

$$\text{Formel 19: Naßdichte} = \frac{\text{Eingewogene Probe [g]}}{\text{Volumen [l] des abgesetzten Filterkuchens nach 24 h}}$$

Die Naßdichte sollte möglichst gering sein, sie liegt:

- bei Feinguren zwischen 280 und 400 g/l
- bei Mittelguren zwischen 280 und 400 g/l
- bei Grobguren zwischen 280 und 350 g/l.

- Wasserwert

Die Wasserwertbestimmung wurde nach der Methode Schenk durchgeführt. Dabei wird die Zeit gemessen bis 100 ml Filtrat durch einen Labor-Druckfilter, bei 0,2 bar Druck und einer Anschwemmung von 12,5 kg/m², geflossen sind.

$$\text{Formel 20: Wasserwert} = \frac{76,8 \text{ (Konstante)}}{\text{Zeit [h] für 100 ml Filtrat}}$$

Die Angaben der Ergebnisse erfolgen in l/h. Dabei gelten folgende Normwerte:

Kieselgur, fein	< 35 l/h
mittel	35 – 130 l/h
grob	120 – 320 l/h
sehr grob	> 320 l/h.

- Permeabilität

Die Wasserdurchlässigkeit ist das entscheidende Kriterium der Filterhilfsmittel.

Das Durchflussverhalten eines Filtermittels wird durch seine spezifische

Permeabilität – gemessen in Darcy – ausgedrückt.

Definition:

Ein poröses Filterbett hat eine Durchlässigkeit von einem Darcy, wenn es von einem Medium durchströmt wird, welches eine Viskosität von einem Centipoise, bei einem Druck von 1 atm pro cm Bettstärke hat.

Messung der Durchlässigkeit:

Diese Größe wird mit einem Permeameter gemessen, indem man bei einem konstanten Druck eine reine Flüssigkeit durch einen bereits gebildeten Filterkuchen durchströmen lässt.

Formel 21:

$B \text{ (darcy)} = (5,07 \cdot \mu \cdot h) / t$ bei konstanten Druck von $0,2 \cdot 10^5$ Pascal

B = Durchlässigkeit in Darcy [kg/s^2]

μ = Viskosität [$\text{kg/m} \cdot \text{s}$]

h = Dicke des Filterkuchens [m]

t = Zeit [s]

- Feinguren liegen in einem Bereich von 40 bis 100 mDarcy
- Mittelguren von 180 bis 400 mDarcy
- Grobguren von 1000 bis 1500 mDarcy.

Den in diesem Abschnitt beschriebenen Methoden ist gemeinsam, dass sich zwar mit ihrer Hilfe eine Einteilung von Filterhilfsmitteln vornehmen lässt, aber kaum eine Aussage über die Filtrationseigenschaften mit Bier getroffen werden kann. Ferner konnten mit den oben beschriebenen Methoden Unterschiede zwischen den thermisch behandelten und den nicht behandelten Filterhilfsmitteln festgestellt werden. Deshalb wurde versucht, mit den nachfolgenden Untersuchungsmethoden diese Unterschiede zwischen den einzelnen Filterhilfsmitteln weiter zu verifizieren und somit die veränderten filtrationstechnischen Eigenschaften zu erklären.

3.3.2 Ermittlung der Korngrößenverteilung

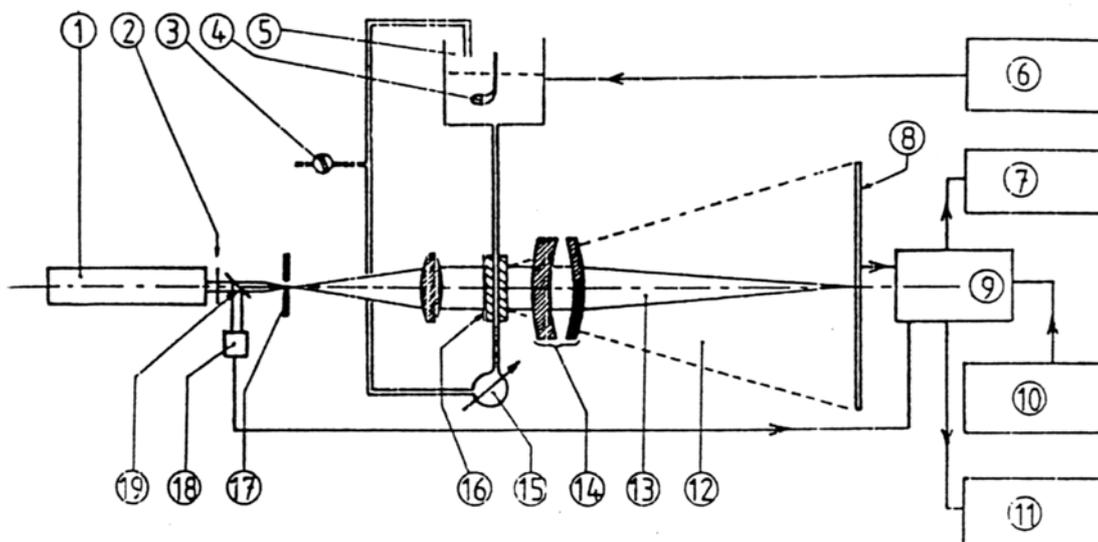
Es zeigt sich, dass Kieselguren häufig bei gleichen Darcy-Werten unterschiedliches Filtrationsverhalten aufweisen.

Moderne Partikelgrößenanalysen erlauben es, die Partikelgrößenverteilung von Filterhilfsmitteln, schnell und reproduzierbar zu ermitteln.

Kieselguren mit gleichen Partikelgrößenverteilungen zeigen grundsätzlich gleiches Filtrationsverhalten. Als Mittel der Wahl bieten sich heute Partikelmessgeräte mittels Laserbeugung an.

- Prinzip der Partikelgrößenanalyse

Werden Partikel von Licht angestrahlt, entstehen nicht nur Schattenbilder, sondern das Licht wird je nach Partikelgröße am Rand gebeugt. Dieser Effekt wird bei den Beugungszählern für die Partikelgrößenanalyse genutzt.



- | | | |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1) Laser-Quelle | 7) Bildschirm | 14) Linse |
| 2) Modulator | 8) Multizellenplatte | 15) Pumpe |
| 3) Abflussrohr | 9) Computer | 16) Messküvette |
| 4) Rührer | 10) Tastatur | 17) Filter |
| 5) Ultraschallbad | 11) Drucker | 18) Monitorzelle |
| 6) Ultraschall-generator | 12) gebeugter Strahl | 19) teildurchlässige Platte |
| | 13) direkter Strahl | |

Abbildung 3.8: Prinzipskizze eines Beugungszählers

Ein Laser-Sender (1) mit einer Wellenlänge von 623 nm erzeugt einen kohärenten Helium-Neon-Laserstrahl (13), der durch ein Blenden- und Linsensystem aufgeweitet und parallel gerichtet wird. Der Strahl passiert die Küvette (16) mit der Partikelsuspension. Die Partikel beugen das Licht entsprechend ihrer Größe (12), das dann über ein weiteres Linsensystem (14) zur Mehrzellenplatte (8) gelangt. An ihr wird die Intensitätsverteilung gemessen, die vom Rechner aufgenommen wird. Daraus wird die Anzahldichtenverteilung errechnet und in die Volumensummenverteilung umgerechnet [101].

Die Untersuchungen wurden mit einem Mastersizer der Malvem GmbH durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind unter Punkt 4.3.3 dargestellt.

3.3.3 Röntgendiffraktometrie zur Differenzierung von kristallinen Partikeln

Hierbei handelt es sich um ein röntgenographisches Analyseverfahren, bei dem das zu untersuchende pulverförmige kristalline Material von einem monochromatischen Röntgenstrahl bestrahlt wird.

Die Röntgendiffraktometrie basiert auf der Braggschen Gleichung.

Die Röntgenstrahlen werden beim Kontakt mit der Probe gebeugt. Die Beugung beruht darauf, dass die Elektronen des Objektes im Röntgenstrahl erzwungene Schwingungen ausführen und daher Ausgangspunkt sekundärer Wellen sind. Die sekundären Wellen interferieren untereinander, zeigen jedoch nur in ganz bestimmten Richtungen konstruktive Interferenz. Die Interferenzbedingung wird von der Braggschen Gleichung beschrieben.

Formel 22:
$$n * \lambda = 2 * d * \sin \theta$$

n = Reflexionsordnung

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]

d = Netzebenenabstand der Substanz [Å]

θ = Winkel zwischen Röntgenstrahl und Netzebene.

Die Interferenzbedingungen hängen vom Einstrahlwinkel des Röntgenstrahls und vom Netzebenenabstand der Substanz ab. Das Röntgendiffraktometer durchfährt mit konstanter Geschwindigkeit einen gewissen Winkelbereich. Dadurch erhält man eine für die Substanz charakteristische Menge und Lage von Reflexen, das sog. Röntgenogramm. Die erhaltenen Reflexe lassen sich durch Vergleich mit einer Datensammlung bestimmten Substanzen zuordnen. Dadurch ist es in gewissen Grenzen auch möglich, die verschiedenen Komponenten eines Pulvergemisches zu identifizieren. Es handelt sich um ein relativ einfaches und schnelles qualitatives Analyseverfahren für hinreichend kristalline Substanzen. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,1-5 Mass. % [102].

Die Untersuchungen wurden mit einem X`pert-MPD PW 3040 der Philips AG durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind unter Punkt 4.3.4 dargestellt.

3.3.4. Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Kieselguren nach BET

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Kieselguren wurde das Verfahren der Gasadsorption von Feststoffen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren) verwendet (DIN 66131) [103].

Das Verfahren beruht auf der Bestimmung der Menge des Stickstoffs, die erforderlich ist, um die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche eines Feststoffes mit einer vollständigen Stickstoff-Monoschicht zu bedecken. Diese sogenannte Monoschichtkapazität kann aus der Adsorptionsisotherme mit Hilfe der BET-Gleichung berechnet werden.

Die Untersuchungen wurden mit einem GEMINI 2360 der Micromeritics GmbH durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind unter Punkt 4.3.5 dargestellt.

3.3.5 Bestimmung der Porengrößen von Kieselguren

Mit Hilfe der Gasadsorption kann die Porengrößenverteilung der Probe bestimmt werden. Der erfasste Porenbereich reicht von 1,7 bis 300 nm. In den Kapillaren wird Gas adsorbiert. Ursache dafür ist das Überlappen der Orbitale von Stickstoff und Substratoberfläche. Die Adsorption ist druckabhängig und erfolgt bis zu einem Radius, bei dem sich ein Gleichgewicht zwischen Kondensation und Verdampfung einstellt. Den Zusammenhang zwischen Kapillarradius und Dampfdruck in der Kapillare beschreibt die Kelvin-Gleichung:

Formel 23:
$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2 * \sigma * V_m}{r * R * T} * \cos\psi$$

p	=	Dampfdruck in der Kapillare [N/mm ²]
p ₀	=	Dampfdruck über planer Oberfläche [N/mm ²]
σ	=	Oberflächenspannung [J/m ²]
V _m	=	Molvolumen des Adsorptivs [m ³ /mol]
ψ	=	Benetzungswinkel [°]
R	=	allgemeine Gaskonstante [8,314 J/mol * K]
T	=	absolute Temperatur [K]
r	=	Kapillarradius [m]

Bei der Berechnung des Porenradius r_p wird die Dicke t [m] der adsorbierten Schicht berücksichtigt.

$$r_p = r + t$$

Formel 24:
$$T = \sqrt[3]{\frac{172,6}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}}$$

Das Porenvolumen ergibt sich aus dem jeweiligen Porenradius und dem dort adsorbierten Stickstoffvolumen [103].

Die Untersuchungen wurden mit einem ASAP 2000 der Micromeritics GmbH durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind unter Punkt 4.3.6 dargestellt.

3.3.6 Bestimmung der Struktur von Filterhilfsmitteln mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden am Lehrstuhl für Physik an der TU München durchgeführt.

Das REM bildet die Oberfläche des Objektes, d. h. die Membran- oder Deckschichtoberfläche, ab. Dazu wird die zuvor präparierte Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl im Hochvakuum „abgerastert“. Beim Auftreffen der Primärelektronen auf der Probe werden Sekundärelektronen ausgesandt, die zur Erzeugung der Abbildung genutzt werden.

Die Untersuchung im Hochvakuum und die Bestrahlung mit Elektronen setzt eine spezielle Probenvorbereitung voraus, wie sie im Folgenden kurz geschildert wird.

- Trocknen der Proben

Die Proben werden entweder mit Luft getrocknet oder gefriergetrocknet. Letztere Methode hat den Vorteil, dass die Struktur der feuchten Deckschicht auch nach der Trocknung erhalten bleibt. Sie wird nach einem am Lehrstuhl für Physik standardisierten Verfahren (Cryoverfahren) durchgeführt. Nach der Trocknung ist die Probe „vakuumfest“.

- Beschichten der Probe mit einer leitenden Oberfläche

Dazu wird eine Gold-Palladium-Mischung in einer Dicke von ca. 5 nm aufgetragen. Dieser Vorgang wird als „Sputtern“ bezeichnet und ist notwendig, um einerseits die ungehinderte Ableitung der eingestrahnten Elektronen zu gewährleisten und damit die Aufladung des Objekts zu vermeiden und andererseits die Sekundärelektronenausbeute zu erhöhen [104].

3.3.7 Bestimmung des Zetapotenzials von Filterhilfsmitteln

Wenn ein Feststoff von einer wäßrigen Elektrolytlösung umgeben ist, so bildet sich in der Regel eine charakteristische Ladungsverteilung zwischen fester und flüssiger Phase aus, die allgemein als elektrische Doppelschicht bezeichnet wird. Dies ist die Folge eines Ladungsungleichgewichtes zwischen beiden Phasen aufgrund von Oberflächenladungen, die nahezu alle Feststoffe in irgendeiner Form tragen. Die Ursachen für die Entstehung derartiger Oberflächenladungen sind vielfältig, und es seien an dieser Stelle nur einige wichtige genannt:

- Dissoziation von polaren Gruppen an der Feststoffoberfläche
- Orientierung von polaren Gruppen an der Phasengrenze
- bevorzugte Adsorption einer Ionenart
- Gitterbaufehler im Kristallgitter der festen Phase.

Die Kompensation der Oberflächenladungen erfolgt durch Ionen aus der flüssigen Phase. An dieser Stelle soll der prinzipielle Aufbau der elektrischen Doppelschicht kurz erläutert werden.

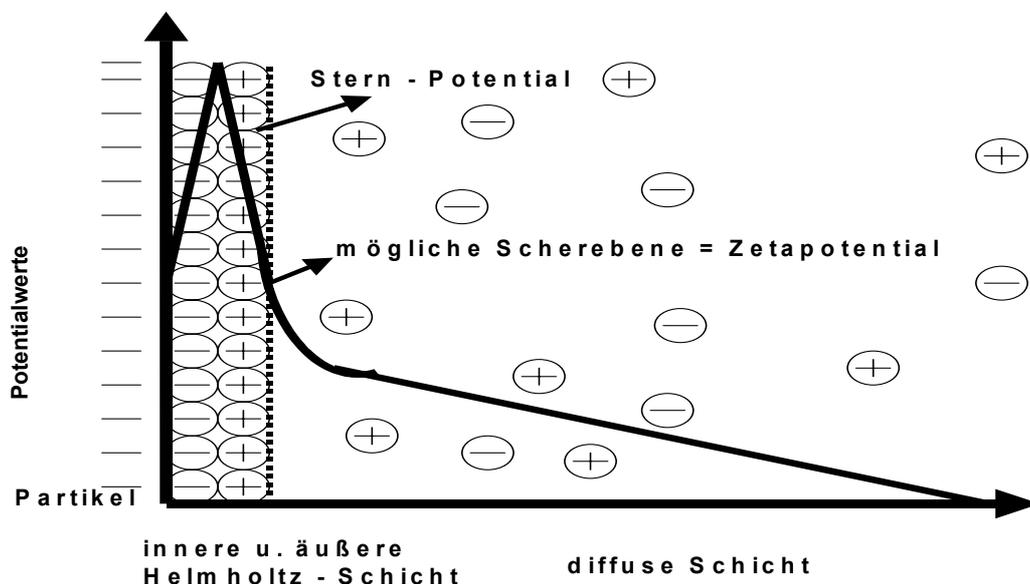


Abbildung 3.9: Modellvorstellungen nach Stern

Abbildung 3.9 gibt die von Stern [105] entwickelten Modellvorstellungen wieder. Die Oberflächenladungen des Feststoffes werden durch eine entgegengesetzte äquivalente Anzahl von Ionen aus der Flüssigkeit kompensiert. Diese sogenannten Gegenionen reichern sich an der Phasengrenze ab.

Ein Teil der Gegenionen ist in einer starren Schicht angeordnet („Sternschicht“), in der das Potenzial abfällt. Die restlichen Gegenionen sind diffus verteilt.

Unabhängig von der Oberflächenladung des Feststoffes können unmittelbar auf der festen Phase dehydratisierte Anionen adsorbiert werden, da ihre Hydrathülle schwächer ausgebildet ist als die der Kationen. In einem solchen Fall besteht der starre Teil der Doppelschicht aus zwei Anteilen, nämlich der Schicht aus spezifischen adsorbierten Anionen (innere Helmholtz-Schicht) und der Schicht aus hydratisierten Gegenionen (Sternschicht), die auch als äußere Helmholtz-Schicht bezeichnet wird. Für den Aufbau der elektrischen Doppelschicht ergeben sich die in Abbildung 3.9 skizzierten Verhältnisse.

Die für das System Feststoff/Elektrolyt gültige Elektroneutralitätsbedingung ist folgendermaßen zu formulieren:

Formel 25: $A+B+C+D=0$

- A = Oberflächenladung des Feststoffes
- B = Ladung der inneren Helmholtz-Schicht
- C = Ladung der äußeren Helmholtz-Schicht
- D = Ladung des diffusen Teils der elektrischen Doppelschicht.

Für die elektrokinetischen Erscheinungen ist ausschließlich der bewegliche Ladungsanteil innerhalb des diffusen Teils der elektrischen Doppelschicht D maßgebend. Die Elektrolytstruktur in der Nähe der Phasengrenze nähert sich für geringe Elektrolytkonzentrationen dem Modell der elektrischen Doppelschicht an, während mit wachsender Konzentration der starre Teil der Doppelschicht immer ausgeprägter wird und somit die Dicke des diffusen Teils der Doppelschicht abnimmt.

Die Beschreibung des Potenzialverlaufs in einer elektrischen Doppelschicht ist nur unter stark vereinfachenden Randbedingungen möglich.

Dabei werden folgende Annahmen zugrundegelegt:

- Die Doppelschicht ist eben.
- Die Ladungen sind auf der Doppelschicht homogen verteilt.
- Die Ionen in der Doppelschicht können als Punktladung angesehen werden.
- Zur Überführung eines Ions in die Doppelschicht ist nur Coulomb'sche Arbeit erforderlich.
- Das Lösungsmittel ist ein strukturfrees Dielektrikum.

Das Zetapotenzial

Das Zeta- oder auch das elektrokinetische Potenzial ist eine ausschließlich indirekt messbare Größe, die in Erscheinung tritt, wenn eine Relativbewegung zwischen einer Feststoffoberfläche und einer polaren Flüssigkeit stattfindet.

Bei den dargestellten Doppelschichtmodellen führt eine tangential zur Feststoffoberfläche gerichtete Flüssigkeitsströmung zu einer partiellen Abscherung des diffusen Teils der elektrischen Doppelschicht.

Die Lage der Scherebene ist normalerweise nicht exakt lokalisierbar und fällt im Grenzfall mit dem Übergang zur Sternschicht zusammen.

Die Potentialdifferenz zwischen dem Wert in der Scherebene und dem in der Bulk-Phase ist das, was als Zetapotenzial bezeichnet wird. In der Regel wird sich der Übergang zwischen unbewegten und bewegten Elektrolyten irgendwo im diffusen Teil der Doppelschicht befinden, wie es in Abb. 3.9 wiedergegeben ist.

Das messtechnisch erfassbare Zetapotenzial ist dem zufolge ein indirektes Maß für die Oberflächenladung eines von einer polaren Flüssigkeit umgebenen Feststoffes.

Die relativ einfache Bestimmbarkeit des Zetapotenzials durch elektrokinetische Messverfahren ist mit entscheidend für die Beurteilung einer Vielzahl von Grenzflächenvorgängen.

Daneben bietet das Zetapotenzial die Möglichkeit, die Vorstellungen von der Struktur zwischen der Grenzfläche Feststoff/Elektrolyt zu vertiefen.

Die Anwendung des Zetapotenzials ist nur bei geometrisch genau definierten Systemen, wie z.B. glatten kugelförmigen Partikeln oder ebenen Oberflächen

sinnvoll. Neben dieser Voraussetzung ist für die Bestimmung des Zetapotenzials von porösen Systemen die elektrische Homogenität der Oberfläche zwingend erforderlich. Sind die Systeme aus unterschiedlichen Substanzen aufgebaut, so ist die Charakterisierung eines solchen Systems durch ein einheitliches Zetapotenzial nicht sinnvoll, da deren Oberflächenladung sowohl ein negatives als auch ein positives Vorzeichen tragen kann. Somit wird nur der „Netto-Effekt“ der am stärksten vertretenen Ladungsart erfasst.

Messverfahren zur Bestimmung des Zetapotenzials

Die gebräuchlichsten Messverfahren zur Bestimmung des Zetapotenzials beruhen auf den vier grundlegenden elektrokinetischen Effekten. Diese treten dann auf, wenn bei einer ausgebildeten elektrischen Doppelschicht eine Relativbewegung zwischen fester und flüssiger Phase vorliegt, die entweder durch elektrische oder mechanische Kräfte verursacht wird.

Beispiele für den ersten Fall sind die Elektroosmose und die Elektrophorese und für den zweiten Fall das Strömungs- und Sedimentationspotenzial.

- Elektroosmose

Befindet sich ein poröses System in einem äußeren elektrischen Feld, bewegen sich die Ionen des beweglichen Teils der Doppelschicht entsprechend ihres Vorzeichens. Das durch Hydratisierung an die Ionen angelagerte Wasser wird dabei mitgeführt, und es kommt demzufolge zu einer makroskopischen Flüssigkeitsströmung. Zur Auswertung wird die Verschiebung des Flüssigkeitsmeniskus pro Zeiteinheit in einer Kapillare gemessen. Wenn die Kapillare senkrecht nach oben gehalten wird, bestimmt man den Druck, der sich im Gleichgewichtsfall einstellt („electroosmotic counter pressure“).

- Elektrophorese

Die Elektrophorese kennzeichnet die Wanderung von suspendierten Partikeln in einem elektrischen Feld. Ein Maß für das Zetapotenzial eines Teilchens ist die

elektrophoretische Beweglichkeit, die dem Quotienten aus Wanderungsgeschwindigkeit und Feldstärke entspricht.

- Sedimentationspotenzial

Als inverse Erscheinung zur Elektrophorese kann das Sedimentationspotenzial aufgefasst werden. Durch die Wirkung eines äußeren Kraftfeldes (z.B. Zentrifugalfeld) bewegen sich Partikel in einer Flüssigkeit. Die Abscherung der Gegenionen der diffusen Doppelschicht führt dabei zum Aufbau einer Potenzialdifferenz.

- Strömungspotenzial

Wenn aufgrund eines Druckgradienten Flüssigkeit durch ein poröses System fließt, wird der bewegliche Teil der diffusen elektrischen Doppelschicht abgeschert. Die dabei im Überschuss vorhandenen Gegenionen stellen einen konvektiven transportierten Ladungsstrom dar, der zwischen beiden Seiten des porösen Systems eine Potenzialdifferenz generiert. Im Gleichgewichtsfall ist der konvektive transportierte Ladungsstrom gleich dem elektrischen Strom, der aufgrund der Potenzialdifferenz durch die Elektrolyte zurückfließt.

Das Strömungspotenzial kann durch zwei Elektroden mit einem hochohmigen Verstärker gemessen werden. Wenn stattdessen die Messelektroden kurzgeschlossen betrieben werden, wird ein elektrischer Strom bestimmt, der bei idealen reversiblen Elektroden, die keine Polarisation zeigen, dem konvektiv transportierten Ladungsstrom entspricht [106, 107, 108, 109].

Messmethode: Strömungspotenzial

Zur Bestimmung des Strömungspotenzials wurde ein Particle Charge Detektor (PCD 02, Müttek Analytic GmbH) verwendet, der qualitative Aussagen über Potenzialverläufe liefert. Das Gerät besteht aus einem zylindrischen Gefäß, in dem sich ein speziell eingepasster Verdrängungskolben mit einer konstanten Frequenz (4 Hz) auf- und abbewegt und die erforderliche Flüssigkeitsströmung erzeugt.

Ein dünner Film der Flüssigkeit bewegt sich in wechselnder Richtung mit hoher Geschwindigkeit entgegen der Kolbenbewegung. Durch die hohe Geschwindigkeit in der zu messenden Probe werden die Gegenionen hydraulisch abgeschert, während die trägen Partikel an der Kolbenoberfläche adsorbiert bleiben. Je nach Richtung des Kolbens wird die Gegenladungswolke einmal nach oben und einmal nach unten verzerrt.

Der sinusförmige Strom, der in der Größenordnung von einigen Nanoampere liegt, wird durch zwei Silberelektroden aufgenommen und zu einem auswertbaren PCD-Signal verstärkt.

Dieses ist eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit und folgt dem sinusförmigen Verlauf der Kolbengeschwindigkeit. Die Phasenlage des Signals wird mit der aktuellen Bewegungsrichtung des Kolbens verglichen und hieraus das Ladungsvorzeichen der an der Probengefäßoberfläche gebundenen Ladungsträger bestimmt.

Das PCD-Signal korreliert mit dem Zetapotenzial, muss aber für jede Messung neu kalibriert werden. Da es sich um eine relativ einfache und robuste Messtechnik handelt, wird sie häufig in Bereichen angewendet, in denen das Wissen von Absolutwerten nicht erforderlich ist, sondern Tendenzen dokumentiert werden sollen [110].

Zusammenhang zwischen Strömungs- und Zetapotenzial

Um den direkten Zusammenhang zwischen Strömungs- und Zetapotenzial zu ermitteln, wurden identische Proben sowohl mit dem PCD-Ladungsdetektor als auch mit dem Zetasizer gemessen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich eine lineare Beziehung zwischen dem Strömungspotenzial und dem Zetapotenzial sowohl im positiven als auch im negativen Bereich experimentell bestätigen lässt. Damit ist es möglich, aus den angezeigten Strömungspotentialen des Ladungsdetektors das Zetapotenzial von Partikeln zu bestimmen [111].

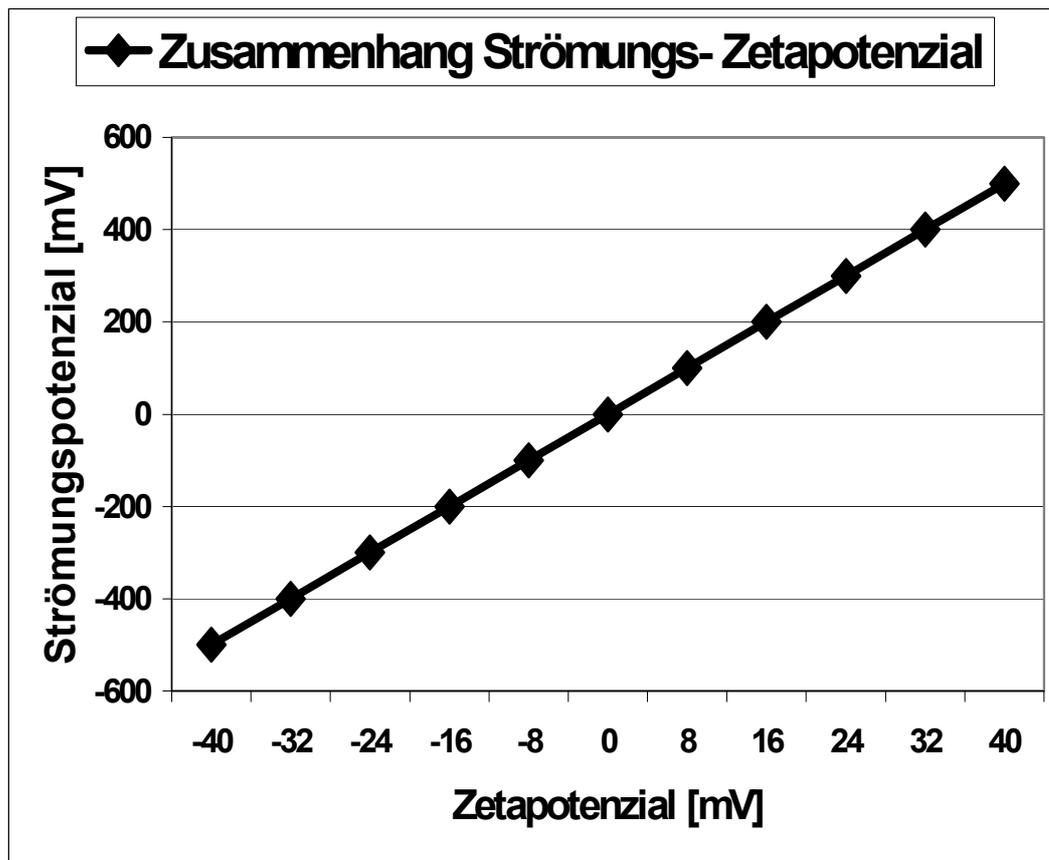


Abbildung 3.10: Zusammenhang zwischen Strömungs- und Zetapotenzial

Bestimmung der Oberflächenladungsmenge

Mit dem Mütek PCD 02 lassen sich in wässrigen Dispersionen und Polyelektrolytlösungen Oberflächenladungen in Menge und Vorzeichen bestimmen. Die Ladungsmenge an z.B. anionisch reagierenden Polymerlösungen und Dispersionen lässt sich durch Titration mit einer kationischen Polyelektrolytlösung (Poly-Dadmac), dessen Ladungsdichte bekannt ist, bis zum Ladungsnullpunkt (isoelektrischer Punkt) bestimmen. Der Verbrauch des Titrationsmittels in ml dient als Messwert, mit dem die Berechnung der Ladungsmenge vorgenommen wird.

Als Standardreagenzien zur Titration werden Polyethensulfonsaures Natrium (Pes-Na, anionisch) und Poly-Dially-dimethyl-ammonium-chlorid (Poly-Dadmac, kationisch) verwendet.

Messung der Ladungsmenge [110]

Jeweils 10 ml einer Probe werden mit einem der Ladung entsprechenden 0,001 n Polyelektrolyten bis zum Äquivalenzpunkt titriert.

Formel 26: Ladungsmenge $q = \left(\frac{\Delta V * c * 1000}{w} \right)$

ΔV : = Differenz der Volumina zwischen der Ladung des frischen Poly-Dadmac und der Ladung des reagierten Poly-Dadmac

C: = Konzentration des Titrationsmittels (hier: 0,001n)

1000: = Verrechnungsfaktor, um die Ladungsmenge in $\mu\text{eq/g}$ zu erhalten

w: = Einwaage der Originalprobe.

3.3.8 Differential Scanning Calorimetrie (DSC) von Filterhilfsmitteln

Bei der Differential Scanning Calorimetrie (DSC) handelt es sich um ein thermoanalytisches Verfahren, durch das physikalische oder chemische Reaktionen erfasst werden können. Diese Methode wird eingesetzt, um Wärmeströme und Wärmeumsätze zu messen. Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode erlauben schon mit sehr kleinen Probenmengen zuverlässige und reproduzierbare Aussagen über das Verhalten von Werkstoffen bei Vorgängen, die mit thermischen Effekten verbunden sind, z.B. Erweichungs- und Schmelzpunkte, chemische Reaktionen, Kristallumwandlungen und Zersetzungen. Bei der Methode wird der Unterschied der Wärmeströme zwischen einem Proben- und einem Referenztiegel gemessen. Beide Tiegel befinden sich in einer Messzelle und werden gleichzeitig demselben Temperaturprogramm unterworfen. Ein Wärmestrom entspricht einer übertragenen Leistung und wird deshalb in Watt oder mW gemessen. Integriert man die Leistung über die Zeit, erhält man eine Energiemenge in mWs = mJ. Wird Energie von der Probe aufgenommen, handelt es sich um eine endotherme Wärmetönung oder Enthalpieänderung. Verliert die Probe Energie an die Umgebung, spricht man von einem exothermen Effekt. Der Temperaturbereich, in dem die DSC eingesetzt werden kann, beschränkt sich jedoch auf maximal 600 °C. Für die DSC-Messung wurde ein Gerät Typ 910 der Du Pont AG mit den entsprechenden Messzellen eingesetzt. [112, 113, 114].

3.4 Thermische Aufbereitungsverfahren von Kieselgur im Technikumsmaßstab

Dieses thermische Aufbereitungsverfahren, das am Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie an der TU München durchgeführt wurde, basiert auf der Grundlage des WTU-Aufbereitungsverfahrens. Die Abbildung 3.11 zeigt ein Fließschema der Aufbereitung im Technikumsmaßstab.

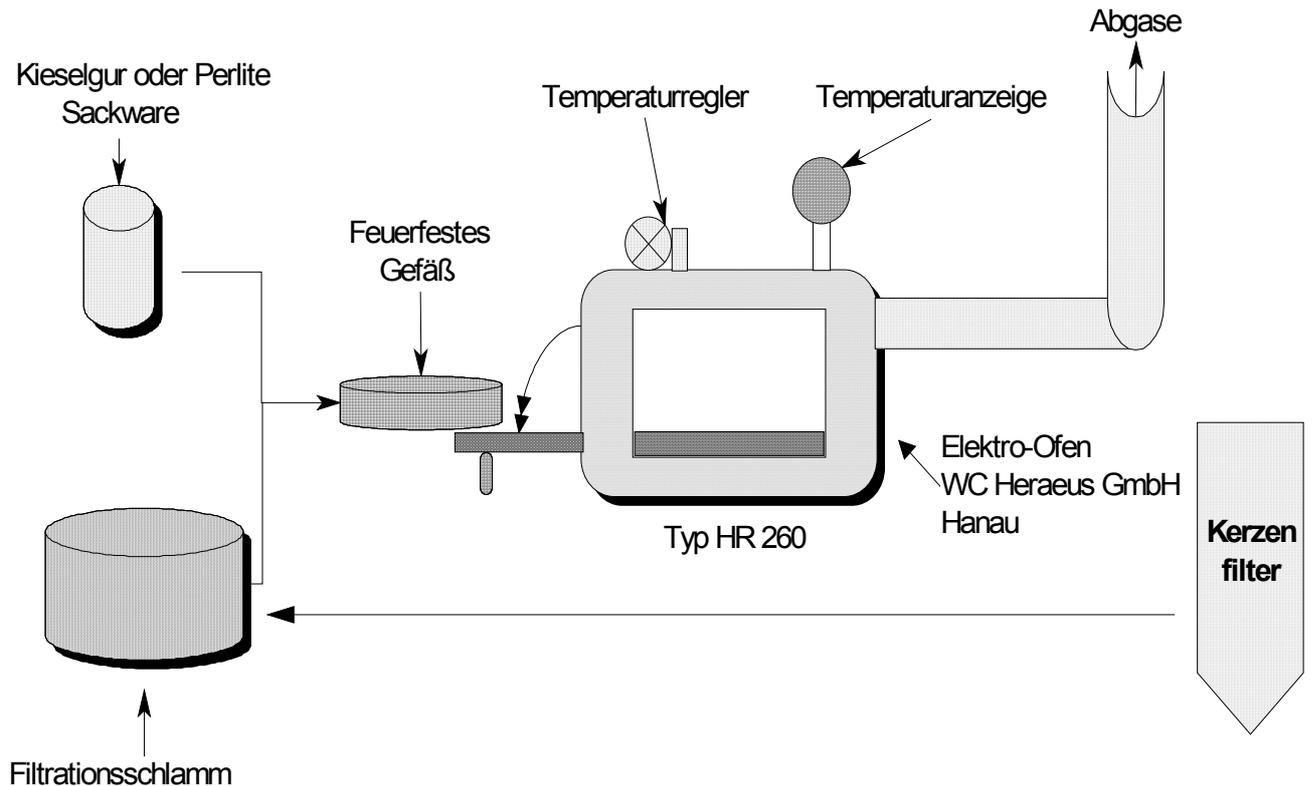


Abbildung 3.11: Aufbereitungsverfahren im Technikumsmaßstab

Die Filterhilfsmittel werden gleichmäßig in ein feuerfestes Gefäß eingebracht. Der schon auf die richtige Temperatur vorgeheizte elektrisch betriebene Ofen der WC Heraeus GmbH vom Typ HR 260 mit einer Nenntemperatur von $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Regelbarkeit von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird mit dem feuerfesten Gefäß bestückt [115]. Das Gefäß wird nach einer definierten Zeit wieder entfernt und abgekühlt. Die aufbereitete Kieselgur kann in Säcke abgefüllt und direkt zu 100% zur Filtration verwendet werden.

Da es keine gesicherten Erkenntnisse darüber gibt, in welchem Temperaturbereich sowie mit welcher Verweilzeit die Filterhilfsmittel aufbereitet werden sollen, sind weitere Versuche nötig.

Im Rahmen der Promotionsarbeit wurden die Filterhilfsmittel mit Temperaturen zwischen 350 °C und 650 °C und Verweilzeit zwischen 60 und 180 Minuten behandelt. Anschließend wurden die behandelten Filterhilfsmittel zur Kieselgurfiltration im Technikumsmaßstab eingesetzt und analysiert (siehe Kapitel 4).

4 VERSUCHSERGEBNISSE

4.1 Filtrationsergebnisse im Technikumsmaßstab

Die für die Versuchsreihen verwendeten Kieselguren und Perlite wurden nach dem unter Punkt 3.4 beschriebenen thermischen Aufbereitungsverfahren hergestellt.

Da bei der Filtration vor allem die Standzeit des Filters, der über die Druckdifferenz ($\Delta p = p_{\text{Einlaufdruck}} - p_{\text{Auslaufdruck}}$) pro Stunde bestimmt wird, und die Trübungswerte (25°- und 90°-Streulicht) in EBC von Bedeutung sind, werden bei der Versuchsauswertung nur diese Daten verwendet.

Um die im 30-Sekunden-Takt vom PC aufgenommene Datenmenge übersichtlicher zu gestalten, werden bei den anschließenden tabellarischen Darstellungen die Druckdifferenzen und Trübungswerte nur in 30-Minuten-Schritten dargestellt. Außerdem gelten für die nachfolgenden Ergebnisse folgende Abkürzungen, welche in Tabelle 4.1 dargestellt sind:

Tabelle 4.1: Abkürzungen für die nachfolgenden Versuchsergebnisse

Abkürzung	Abbauggebiet	Aufbereitungsart
Typ A unbehandelt	Frankreich	Frischgur
Typ A behandelt	Frankreich	Thermisch aufbereitete Frischgur
Typ B	USA	veredelte Frischgur
Typ X unbehandelt	Island	Frischgur
Typ X behandelt	Island	thermisch aufbereitete Frischgur

Tabelle 4.2 zeigt die mit unterschiedlichen Kieselguren durchgeführten Versuchsreihen. Diese wurden zum Teil mit unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten behandelt.

Um die unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten besser miteinander vergleichen zu können, ist in Tabelle 4.3 eine bereinigte Datensammlung dargestellt. Dabei werden die Anfangsdrücke, die durch unterschiedliches Vorspannen der Puffertanks entstanden sind, ausgeglichen.

In Tabelle 4.4 sind die Versuchsdaten aus Tabelle 4.3 sowie die dazugehörigen gemittelten Trübungswerte aufgezeigt.

Tabelle 4.2, Teil I: Allgemeine Versuchsdaten

Kieselgur	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	p _{Einlauf} [bar] 0 min	p _{Auslauf} [bar] 0 min	p _{Einlauf} [bar] 30 min	p _{Auslauf} [bar] 30min	p _{Einlauf} [bar] 60 min	p _{Auslauf} [bar] 60 min	p _{Einlauf} [bar] 90 min	p _{Auslauf} [bar] 90 min	p _{Einlauf} [bar] 120 min	p _{Auslauf} [bar] 120 min
Kg A beh.	350	60	2,45	2,20	2,63	2,21	2,87	2,23	3,20	2,23	3,59	2,24
Kg A beh.	350	90	2,15	2,01	2,48	2,05	2,77	2,04	3,46	2,05	-	-
Kg A beh.	350	120	2,00	1,75	2,95	2,59	3,20	2,74	4,01	3,45	4,81	4,19
Kg A beh.	450	90	2,07	1,82	2,56	2,06	2,91	2,25	3,17	2,26	3,52	2,28
Kg A beh.	450	120	2,03	1,83	2,33	2,07	2,99	2,60	3,67	3,16	3,82	3,20
Kg A beh.	450	180	2,34	2,16	2,52	2,25	2,68	2,25	2,83	2,25	3,13	2,37
Kg A beh.	500	60	1,98	1,63	2,24	1,76	2,44	1,84	2,57	1,81	2,75	1,89
Kg A beh.	500	90	2,56	2,32	2,78	2,40	2,96	2,43	3,06	2,44	3,31	2,48
Kg A beh.	500	120	1,75	1,56	1,93	1,67	2,06	1,70	2,17	1,73	2,27	1,75
Kg A beh.	500	180	2,03	1,66	2,26	1,70	2,54	1,78	2,85	1,83	3,20	1,99
Kg A beh.	500	240	1,89	1,71	2,33	2,00	2,58	2,12	2,82	2,15	2,99	2,20
Kg A beh.	550	60	2,11	2,10	2,29	2,09	2,56	2,10	2,80	2,08	3,31	2,27
Kg A beh.	550	90	2,36	2,13	2,49	2,18	2,69	2,09	2,92	2,21	3,24	2,31
Kg A beh.	550	120	2,14	1,84	2,53	2,15	2,68	2,18	3,06	2,21	3,10	2,32
Kg A beh.	550	180	1,90	1,59	2,65	2,27	2,92	2,44	3,04	2,48	3,74	2,52
Kg A beh.	650	60	1,79	1,46	2,31	1,92	2,76	2,25	2,99	2,27	3,14	2,30
Kg A beh.	650	90	1,83	1,68	2,32	2,06	2,70	2,26	2,94	2,41	3,29	2,47
Kg A beh.	650	120	1,98	1,67	2,57	2,05	3,01	2,19	3,30	2,20	4,05	2,25
Kg A beh.	650	180	2,02	1,84	2,28	1,86	2,78	1,90	3,26	1,90	4,27	1,90
Kg A	-	-	2,22	2,15	2,41	2,13	2,65	2,25	2,85	2,25	3,42	2,27
Kg B	-	-	2,02	1,94	2,47	2,29	2,72	2,50	2,93	2,51	2,97	2,52
Kg X	-	-	2,49	2,23	2,65	2,28	2,77	2,29	2,91	2,32	3,07	2,34
Kg X beh.	500	120	1,98	1,62	2,65	2,29	2,69	2,29	2,70	2,29	2,80	2,30

Tabelle 4.2, Teil II: Allgemeine Versuchsdaten

Kieselgur	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	ρ_{Einlauf}	ρ_{Auslauf}	ρ_{Einlauf}	ρ_{Auslauf}	ρ_{Einlauf}	ρ_{Auslauf}
			[bar] 150 min	[bar] 150 min	[bar] 180 min	[bar] 180min	[bar] 210 min	[bar] 210 min
Kg A beh.	350	60	-	-	-	-	-	-
Kg A beh.	350	90	-	-	-	-	-	-
Kg A beh.	350	120	-	-	-	-	-	-
Kg A beh.	450	90	4,26	2,80	-	-	-	-
Kg A beh.	450	120	4,12	3,35	4,24	3,36	4,66	3,53
Kg A beh.	450	180	3,37	2,43	4,02	2,75	4,74	3,05
Kg A beh.	500	60	3,09	2,08	3,43	2,21	4,30	2,62
Kg A beh.	500	90	3,55	2,53	3,90	2,56	4,47	2,58
Kg A beh.	500	120	2,37	1,78	2,54	1,83	2,88	2,06
Kg A beh.	500	180	4,21	2,70	5,00	2,33	-	-
Kg A beh.	500	240	3,94	2,35	-	-	-	-
Kg A beh.	550	60	3,95	2,40	-	-	-	-
Kg A beh.	550	90	3,55	2,32	4,17	2,33	4,90	2,36
Kg A beh.	550	120	3,54	2,37	4,19	2,36	-	-
Kg A beh.	550	180	5,06	2,54	-	-	-	-
Kg A beh.	650	60	3,45	2,32	4,07	2,44	5,03	2,48
Kg A beh.	650	90	3,97	2,72	-	-	-	-
Kg A beh.	650	120	-	-	-	-	-	-
Kg A beh.	650	180	-	-	-	-	-	-
Kg A	-	-	4,07	2,62	-	-	-	-
Kg B	-	-	3,21	2,54	3,32	2,58	3,64	2,60
Kg X	-	-	3,11	2,31	3,22	2,33	3,73	2,55
Kg X beh.	500	120	3,09	2,55	3,28	2,58	3,29	2,40

Tabelle 4.3: Allgemeine Versuchsdaten mit Druckdifferenzen

Kieselgur	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Δp [bar] 0-60 min	Δp [bar] 30-90 min	Δp [bar] 60-120 min	Δp [bar] 90-150 min	Δp [bar] 120-180 min	Δp [bar] 150-210 min
Kg A beh.	350	60	0,40	0,51	0,71	-	-	-
Kg A beh.	350	90	0,58	0,98	1,15	-	-	-
Kg A beh.	350	120	0,20	0,20	0,16	-	-	-
Kg A beh.	450	90	0,41	0,42	0,57	0,55	-	-
Kg A beh.	450	120	0,20	0,23	0,24	0,25	0,26	0,37
Kg A beh.	450	180	0,25	0,30	0,34	0,38	0,51	0,74
Kg A beh.	500	60	0,25	0,27	0,26	0,25	0,37	0,67
Kg A beh.	500	90	0,19	0,25	0,20	0,38	0,51	0,88
Kg A beh.	500	120	0,16	0,19	0,17	0,15	0,18	0,23
Kg A beh.	500	180	0,39	0,46	0,45	0,48	1,39	-
Kg A beh.	500	240	0,29	0,45	0,53	0,92	-	-
Kg A beh.	550	60	0,45	0,52	0,58	0,82	-	-
Kg A beh.	550	90	0,37	0,35	0,33	0,52	0,91	1,31
Kg A beh.	550	120	0,22	0,47	0,42	0,39	0,91	-
Kg A beh.	550	180	0,18	0,18	0,73	2,0	-	-
Kg A beh.	650	60	0,17	0,33	0,34	0,31	0,80	1,42
Kg A beh.	650	90	0,29	0,27	0,38	0,71	-	-
Kg A beh.	650	120	0,51	0,58	0,98	-	-	-
Kg A beh.	650	180	0,70	0,95	1,45	-	-	-
Kg A	-	-	0,34	0,32	0,74	0,85	-	-
Kg B	-	-	0,14	0,24	0,23	0,25	0,29	0,37
Kg X	-	-	0,22	0,21	0,25	0,22	0,19	0,38
Kg X beh.	500	120	0,04	0,04	0,12	0,13	0,18	0,33

Legende: Δp = Druckdifferenz pro Stunde [bar]

Tabelle 4.4: Versuchsdaten mit Druckdifferenzen und Trübungswerten

Kieselgur	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Δp [bar] 0-60 min	Δp [bar] 60-120 min	Δp [bar] 120-180 min	Δp [bar] 150-210 min	Trübung 25° [EBC]	Trübung 90° [EBC]
Kg A beh.	350	60	0,40	0,71	-	-	0,37	0,37
Kg A beh.	350	90	0,58	1,15	-	-	0,31	0,21
Kg A beh.	350	120	0,20	0,16	-	-	0,29	0,28
Kg A beh.	450	90	0,41	0,57	-	-	0,37	0,46
Kg A beh.	450	120	0,20	0,24	0,26	0,37	0,28	0,26
Kg A beh.	450	180	0,25	0,34	0,51	0,74	0,37	0,50
Kg A beh.	500	60	0,25	0,26	0,37	0,67	0,23	0,28
Kg A beh.	500	90	0,19	0,20	0,51	0,88	0,47	0,36
Kg A beh.	500	120	0,16	0,17	0,18	0,23	0,24	0,33
Kg A beh.	500	180	0,39	0,45	1,39	-	0,30	0,36
Kg A beh.	500	240	0,29	0,53	-	-	0,13	0,27
Kg A beh.	550	60	0,45	0,58	-	-	0,26	0,27
Kg A beh.	550	90	0,37	0,33	0,91	1,31	0,23	0,26
Kg A beh.	550	120	0,22	0,42	0,91	-	0,40	0,32
Kg A beh.	550	180	0,18	0,73	-	-	0,28	0,31
Kg A beh.	650	60	0,17	0,34	0,80	1,42	0,54	0,59
Kg A beh.	650	90	0,29	0,38	-	-	0,54	0,49
Kg A beh.	650	120	0,51	0,98	-	-	0,89	0,77
Kg A beh.	650	180	0,70	1,45	-	-	0,99	0,98
Kg A	-	-	0,34	0,74	-	-	0,32	0,23
Kg B	-	-	0,14	0,23	0,29	0,37	0,70	0,60
Kg X	-	-	0,22	0,25	0,19	0,38	0,54	0,37
Kg X beh.	500	120	0,04	0,12	0,18	0,33	0,57	0,43

Legende: Δp = Druckdifferenz pro Stunde [bar]

Trübung 25° und 90° = Mittelwerte der gemessenen Trübung [EBC]

4.2 Analysenergebnisse

4.2.1 Bieranalyse von Unfiltrat und Filtrat

Das verwendete Bier wurde vor und nach der Filtration im Labor nach den MEBAK-Richtlinien analysiert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 4.5 und 4.6 dargestellt. Bei dem verwendeten Unfiltrat handelt es sich jeweils um helles Vollbier mit ca. 500000 Hefezellen/ml, das zu dem Zeitpunkt aus den Lagertanks der Brauerei gezogen wurde, als es auch dort filtriert wurde. Die Analysenergebnisse der Filtrate, die mit thermisch aufbereiteten Filterhilfsmitteln filtriert wurden, unterscheiden sich nicht von denen, die mit den vergleichbaren unbehandelten Frischguren filtriert wurden. Beispielhaft sollen die zwei nachfolgenden Tabellen die Analysenwerte der Unfiltrate bzw. Filtrate darstellen.

Tabelle 4.5: Analyse Unfiltrat

Bezeichnung	Abkürzung	Wert
Stammwürze	°P	11,92 %
Alkoholgehalt	Alk.	5,50 Vol. %
pH-Wert	pH	4,47
Farbe	Col.	6,71 EBC
CO ₂ -Gehalt	CO ₂	4,16 g/l
scheinbarer Extrakt	Es	1,56 %
wirklicher Extrakt	Ew	3,53 %
scheinbarer Vergärungsgrad	°Vs	87,00 %
wirklicher Vergärungsgrad	°Vw	70,43 %
Bitterstoffe	BE	24,5 EBC
Viskosität		1,68 cp
Alfa-Amino-Stickstoffe	FAN	115,6 mg/l
Polyphenole		272 mg/l
Antocyanogene		125 mg/l
Diacetyl-Gehalt	Diac.	0,03 mg/l
Pentosane	Pent.	0,02 mg/l

Tabelle 4.6: Analyse Filtrat

Bezeichnung	Abkürzung	Wert
Stammwürze	°P	11,13 %
Alkoholgehalt	Alk.	5,12 Vol. %
pH-Wert	pH	4,42
Farbe	Col.	5,84 EBC
CO ₂ -Gehalt	CO ₂	3,35 g/l
scheinbarer Extrakt	Es	1,45 %
wirklicher Extrakt	Ew	3,29 %
scheinbarer Vergärungsgrad	°Vs	87,00 %
wirklicher Vergärungsgrad	°Vw	70,43 %
Bitterstoffe	BE	21,4 EBC
Viskosität		1,64 cp
Alfa-Amino-Stickstoffe	FAN	97,5 mg/l
Polyphenole		205 mg/l
Antocyanogene		106 mg/l
Diacetyl-Gehalt	Diac.	0,03 mg/l
Pentosane	Pent.	0,02 mg/l

Das Hauptziel der Filtration ist die Entfernung der Trübungsstoffe und Hefen. Dadurch ergeben sich Veränderungen der analytischen Merkmale. Von Bedeutung für die Bierqualität sind die Eiweiß- und Bitterstoffverluste, die pH-Wert-Verschiebung sowie Veränderungen der Farbe und der Viskosität. Diese Veränderungen stehen im engen Zusammenhang mit der adsorptiven Wirkung des Filterhilfsmittels und der Filtrationstemperatur.

Die Hefezellzahl in den Unfiltraten von ca. 500000 / ml ist sehr niedrig.

Die Abnahme der Stickstoffsubstanzen bei der Kieselgurfiltration betrug 16 %. Die Bitterstoffverluste betragen 2,1 EBC-Einheiten oder 13 %. Der pH-Wert sank um 0,05 Einheiten. Durch die Filtration erfahren die Biere eine Aufhellung ihrer Farbe. Die Farbe nahm um 0,87 EBC-Einheiten ab. Die Viskosität nahm um 0,04 cp ab.

4.2.2 Charakterisierung der Kieselguren nach MEBAK

Die Kieselguren und Perlite der Firma A und dem Abbauggebiet Frankreich werden des Weiteren als Kg A bzw. PE A bezeichnet.

Die Kieselgur und Perlite der Firma B und dem Abbauggebiet USA werden des Weiteren als Kg B bzw. PE B bezeichnet.

Die Kieselgur und Perlite der Firma X und dem Abbauggebiet Island werden des Weiteren als Kg X bzw. PE X bezeichnet.

Tabelle 4.7: Sensorische Daten der verwendeten Kieselguren und Perlite

Filterhilfsmittel	Farbe	Geruch	Geschmack	Sedimentationsverhalten
Kg A unbehandelt	gelb-beige	neutral	neutral	gleichmäßiges, spezifisches Absinkverhalten
Kg A behandelt	braun-beige	neutral	neutral	gleichmäßiges, spezifisches Absinkverhalten
PE A unbehandelt	weiß	neutral	neutral	ungleichmäßig, verweilt länger an der Oberfläche
PE A behandelt	grau-weiß	neutral	neutral	gleichmäßiges, spezifisches Absinkverhalten
Kg B	braun-beige	neutral	neutral	gleichmäßiges, spezifisches Absinkverhalten
PE B	weiß	neutral	neutral	gleichmäßiges, spezifisches Absinkverhalten
Kg X unbehandelt	braun-beige	neutral	neutral	gleichmäßiges, spezifisches Absinkverhalten
Kg X behandelt	braun	neutral	neutral	sehr schnelles, gleichmäßiges Absinkverhalten
PE X unbehandelt	weiß	neutral	neutral	ungleichmäßig, verweilt länger an der Oberfläche
PE X behandelt	weiß	neutral	neutral	ungleichmäßig, verweilt länger an der Oberfläche

Tabelle 4.8: Nassdichten und pH-Werte der Filterhilfsmittel

Filterhilfsmittel	Naßdichte [g/l]	pH-Wert
Kg A unbehandelt	340	6,1
Kg A behandelt	356	6,2
PE A unbehandelt	325	6,0
PE A behandelt	333	6,1
Kg B	398	6,2
PE B	313	6,2
Kg X unbehandelt	378	6,3
Kg X behandelt	387	6,4
PE X unbehandelt	298	6,2
PE X behandelt	310	6,2

Tabelle 4.9: Wasserwert und Permeabilität der Filterhilfsmittel

Filterhilfsmittel	Wasserwert [g/l]	Permeabilität [mDarcy]
Kg A unbehandelt	20	108
Kg A behandelt	22	121
PE A unbehandelt	125	685
PE A behandelt	132	724
Kg B	72	132
PE B	123	676
Kg X unbehandelt	47	258
Kg X behandelt	52	288
PE X unbehandelt	121	667
PE X behandelt	128	704

4.2.3 Korngrößenverteilungen von unbehandelten und thermisch behandelten Kieselguren

In Abbildung 4.1 ist die Korngrößenverteilung einer thermisch unbehandelten Kieselgur vom Typ Kg A zum einen kumulativ (Linie) und zum anderen distributiv (Balken) dargestellt. Die dazugehörige Tabelle 4.10 liefert für jede einzeln dargestellte Korngröße das entsprechend kumulative Volumen. Aus dieser Tabelle geht z.B. hervor, dass 50% des Volumens von Partikeln eingenommen werden, die kleiner gleich 12,48 μm sind.

In Abbildung 4.2 ist die Korngrößenverteilung einer thermisch behandelten Kieselgur vom Typ Kg A zum einen kumulativ (Linie) und zum anderen distributiv (Balken) dargestellt. Die dazugehörige Tabelle 4.11 liefert für jede einzeln dargestellte Korngröße das entsprechend kumulative Volumen.

In Abbildung 4.3 ist die Korngrößenverteilung einer thermisch behandelten (WTU-Verfahren) Kieselgur vom Typ Kg B zum einen kumulativ (Linie) und zum anderen distributiv (Balken) dargestellt. Die dazugehörige Tabelle 4.12 liefert für jede einzeln dargestellte Korngröße das entsprechend kumulative Volumen.

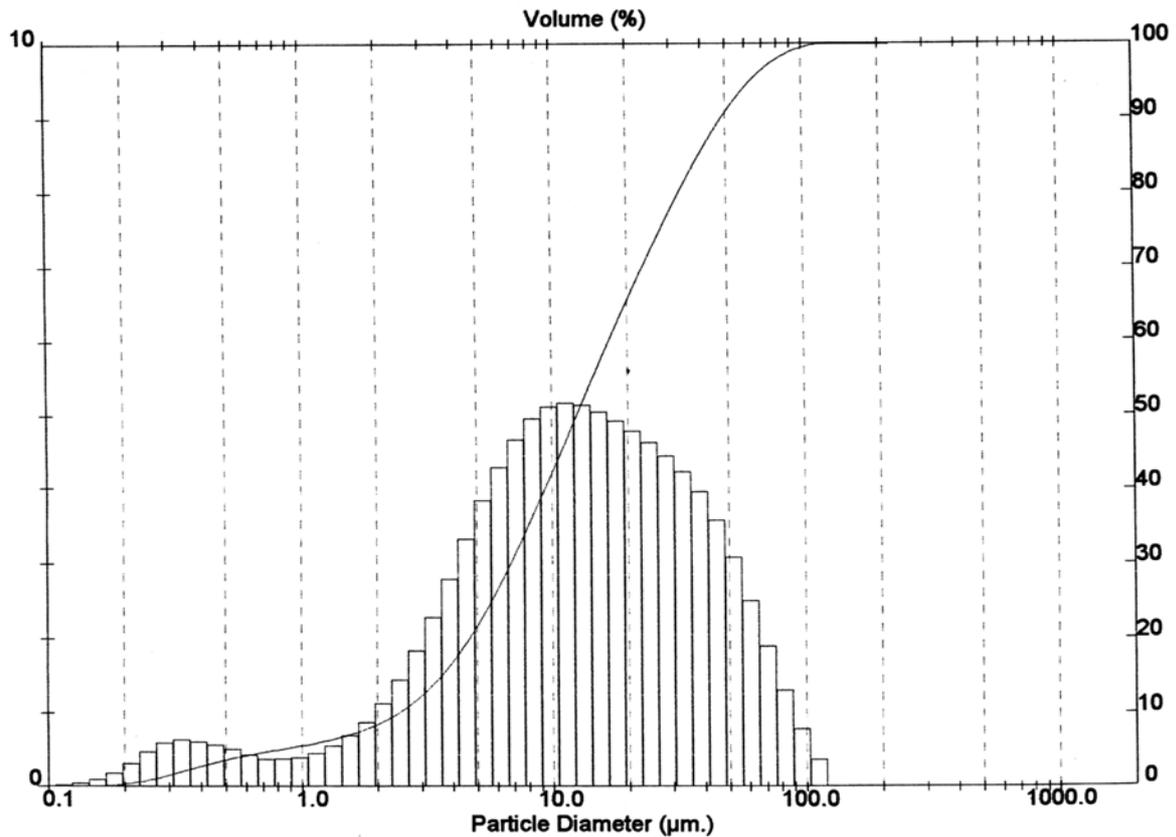


Abbildung 4.1: Korngrößenverteilung unbehandelter Kieselgur vom Typ Kg A

Tabelle 4.10: Unbehandelte Kieselgur vom Typ Kg A

Verteilung in Prozent - Volumen							
Prozent		Größe [µm]		Prozent		Größe [µm]	
10 %		2.42		90 %		48,12	
50 %		12.48		100%		120,67	
Größe [µm]	Volumen [%]	Größe [µm]	Volumen [%]	Größe [µm]	Volumen [%]	Größe [µm]	Volumen [%]
0,060	0,00	0,600	4,28	7,00	30,96	70,00	96,56
0,070	0,00	0,700	4,70	10,00	42,51	80,00	98,01
0,080	0,00	0,800	5,03	15,00	56,17	90,00	98,93
0,090	0,01	0,900	5,33	20,00	65,50	100,0	99,48
0,100	0,01	1,00	5,60	25,00	72,40	125,0	100,0
0,200	0,42	2,00	8,50	30,00	77,78	150,0	100,0
0,300	1,63	3,00	12,37	40,00	85,61	175,0	100,0
0,400	2,84	4,00	16,93	50,00	90,83	200,0	100,0
0,500	3,68	5,00	21,73	60,00	94,29	250,0	100,0

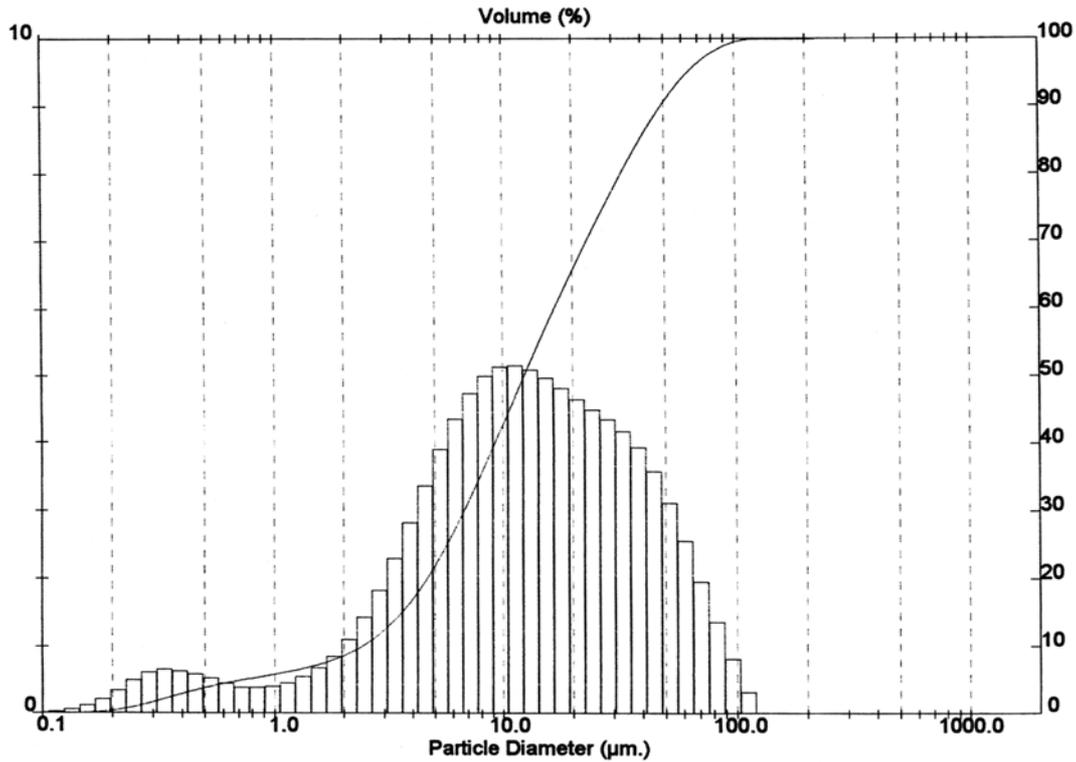


Abb. 4.2: Korngrößenverteilung der thermisch behandelten Kieselgur vom Typ A

Tabelle 4.11: Behandelte Kieselgur vom Typ Kg A

Verteilung in Prozent - Volumen							
Prozent		Größe [µm]		Prozent		Größe [µm]	
10 %		2,37		90 %		48,56	
50 %		12,31		100%		123,78	
Größe [µm]	Volumen [%]	Größe [µm]	Volumen [%]	Größe [µm]	Volumen [%]	Größe [µm]	Volumen [%]
0,060	0,00	0,600	4,48	7,00	31,34	70,00	96,47
0,070	0,00	0,700	4,91	10,00	42,99	80,00	97,99
0,080	0,00	0,800	5,25	15,00	56,57	90,00	98,95
0,090	0,01	0,900	5,55	20,00	65,72	100,0	99,53
0,100	0,02	1,00	5,83	25,00	72,43	125,0	100,0
0,200	0,49	2,00	8,68	30,00	77,67	150,0	100,0
0,300	1,76	3,00	12,53	40,00	85,40	175,0	100,0
0,400	2,99	4,00	17,12	50,00	90,60	200,0	100,0
0,500	3,86	5,00	21,98	60,00	94,15	250,0	100,0

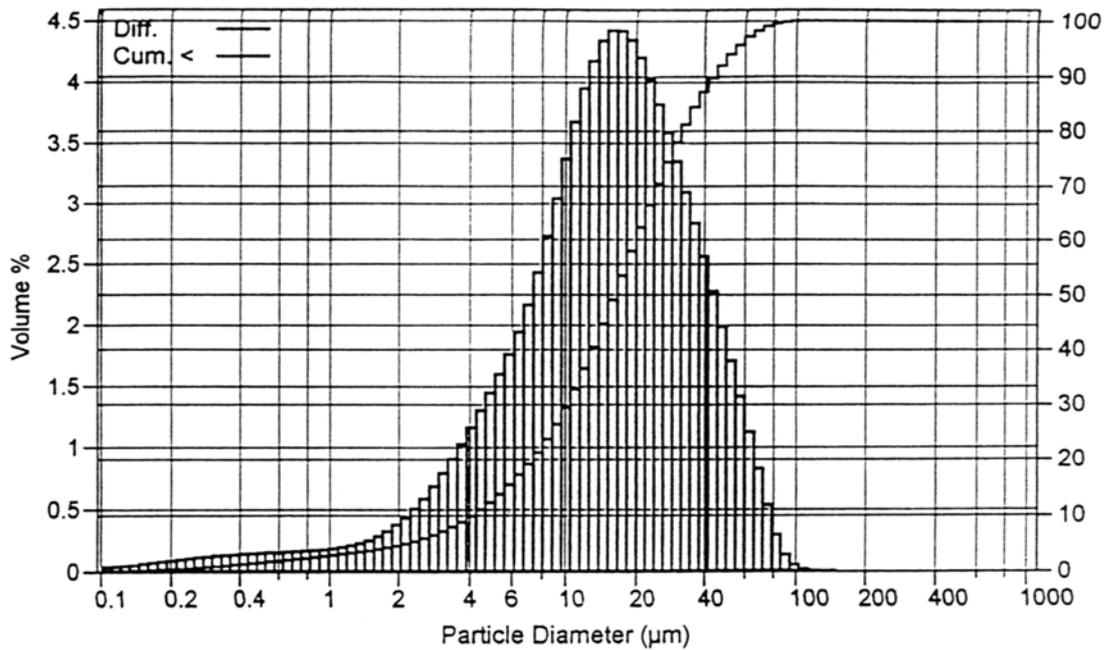


Abbildung 4.3: Korngrößenverteilung Kieselgur vom Typ Kg B

Tabelle 4.12: Kieselgur vom Typ Kg B

Verteilung in Prozent - Volumen							
Prozent		Größe [μm]		Prozent		Größe [μm]	
10 %		3,95		90 %		41,20	
50 %		15,30		100%		160,0	
Größe [μm]	Volumen [%]	Größe [μm]	Volumen [%]	Größe [μm]	Volumen [%]	Größe [μm]	Volumen [%]
0,060	0,00	0,400	1,36	10,00	31,45	160,0	100,0
0,070	0,00	0,630	2,11	16,00	52,28	-	-
0,080	0,00	1,000	2,97	25,00	72,85	-	-
0,090	0,01	1,600	4,12	40,00	89,14	-	-
0,100	0,01	2,500	6,13	63,00	97,91	-	-
0,160	0,25	4,000	10,52	90,00	99,89	-	-
0,250	0,69	6,300	18,17	100,0	99,98	-	-

4.2.4 Röntgenogramme von Kieselguren

Bei den Abbildungen 4.4 und 4.5 sind vor allem die Peaks die entscheidenden Charakteristika bei der Beurteilung der Proben. Sie machen deutlich, ob es sich um einen Quarz oder Cristobalit Peak handelt. Welche Phase welchen Peak verursacht, ist an der Markierung auf den Quarz bzw. Cristobalit Linien ablesbar.

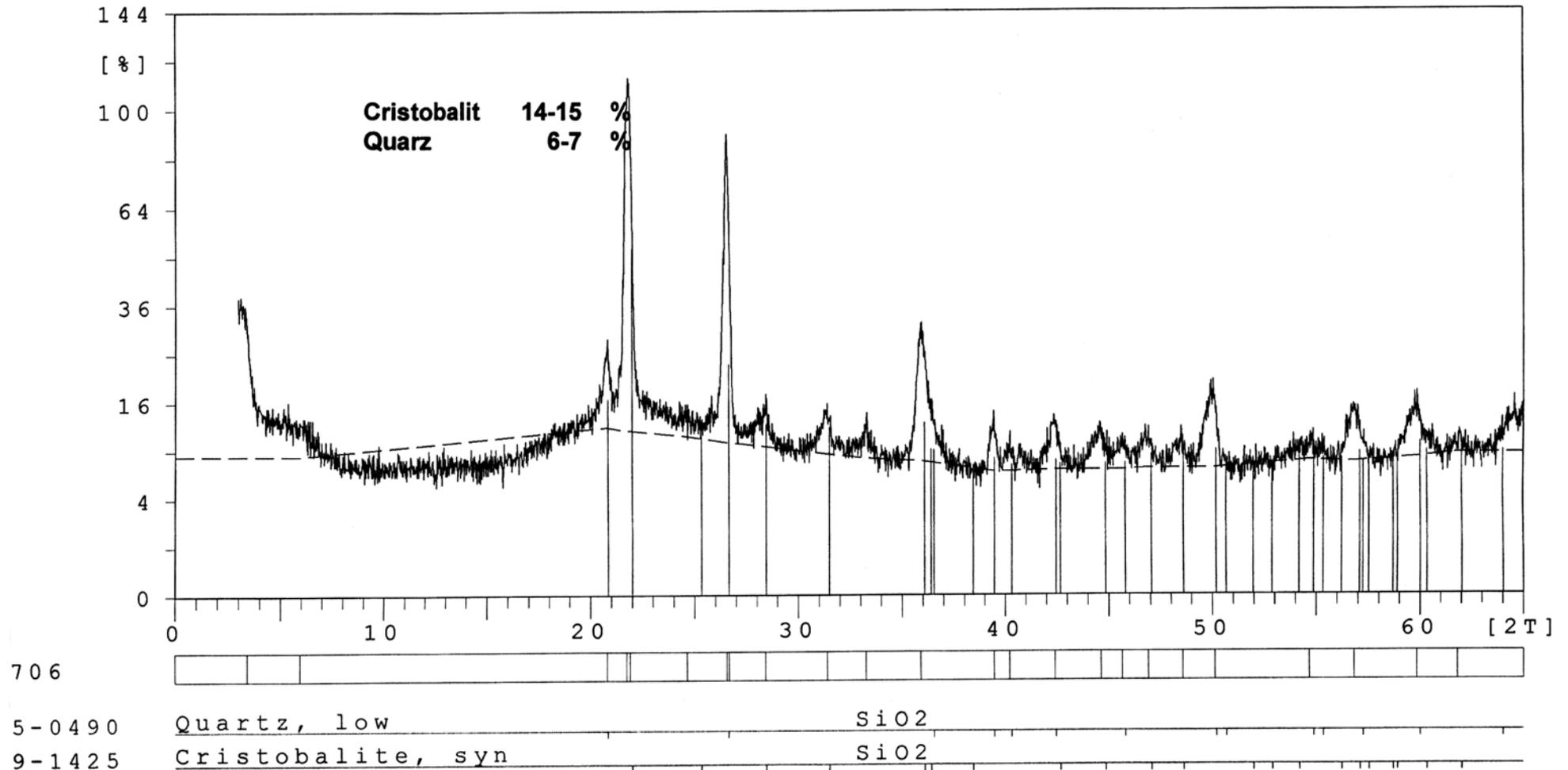


Abbildung 4.4: Röntgendiffraktometrie unbehandelter Kieselgur vom Typ Kg A

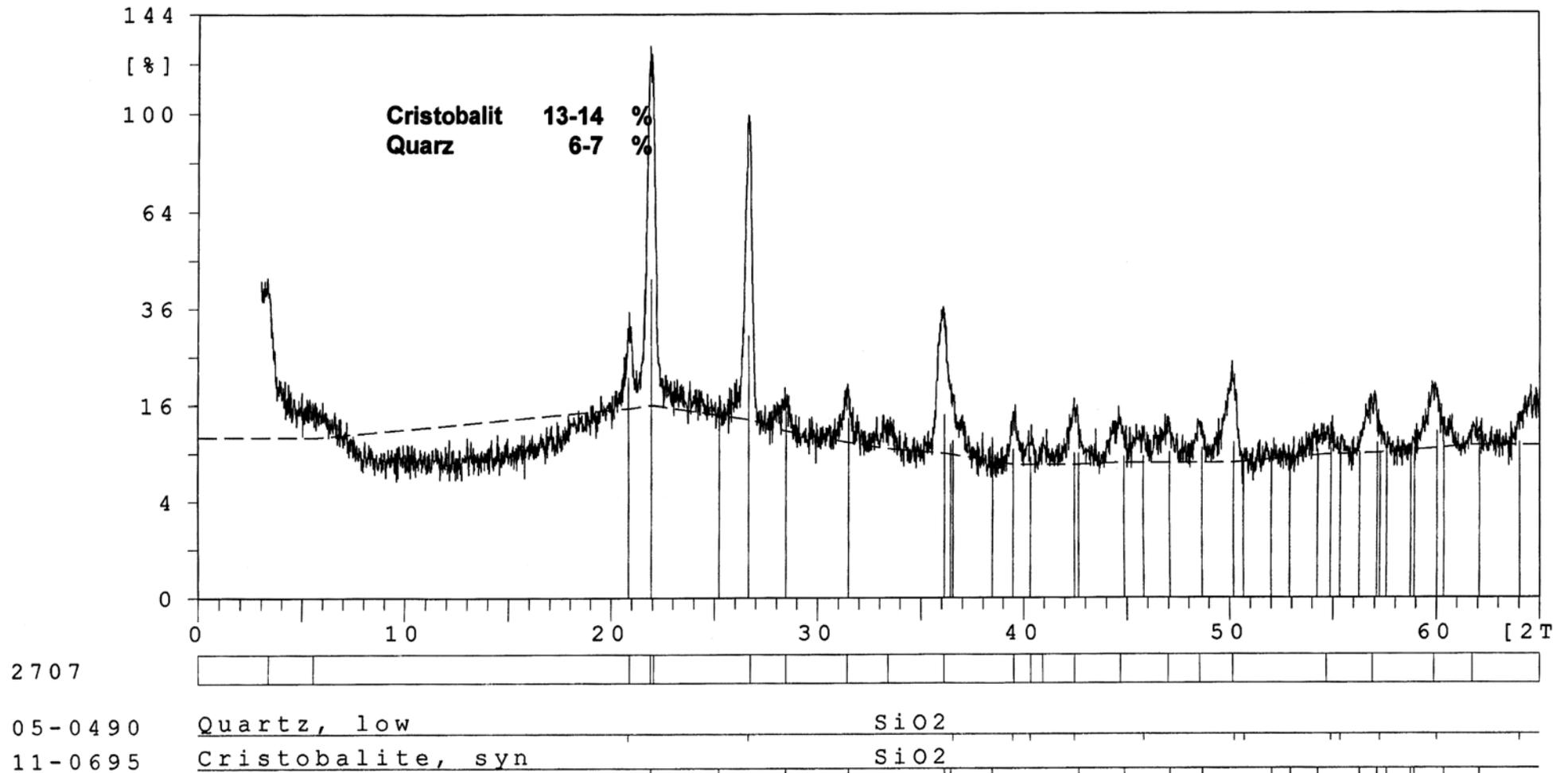


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktometrie behandelter Kieselgur vom Typ Kg A

4.2.5 Spezifische Oberfläche von Kieselguren nach BET

Tabelle 4.13: Spezifische Oberflächen der unterschiedlichen behandelten Kieselguren.

	spez. Oberfläche [m ² /g]
Kg Typ A unbehandelt	7,3
Kg Typ A behandelt	5,2
Kg Typ B	4,0

4.2.6 Porengrößenanalyse von Kieselguren

Mit Hilfe der BET-Analyse wurden die spez. Porenoberfläche, das spez. Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser bestimmt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

Tabelle 4.14: Porengrößenanalyse der Kieselguren Typ A

Kieselguren	Kg Typ A unbehandelt	Kg Typ A behandelt
Spezifische Porenoberfläche [m ² /g]	5,5	1,7
Spezifisches Porenvolumen [mm ³ /g]	22,0	13,0
Mittlerer Porendurchmesser [nm]	16,0	30,6

Bei der Bestimmung der Porenanalyse ergibt sich für die jeweilige Probe eine Adsorptionsisotherme. Dabei liefert die adsorbierte Gasmasse (Stickstoff) als Funktion des Druckes bei konstanter Temperatur die charakteristischen Isothermen (siehe Abbildung 4.6).

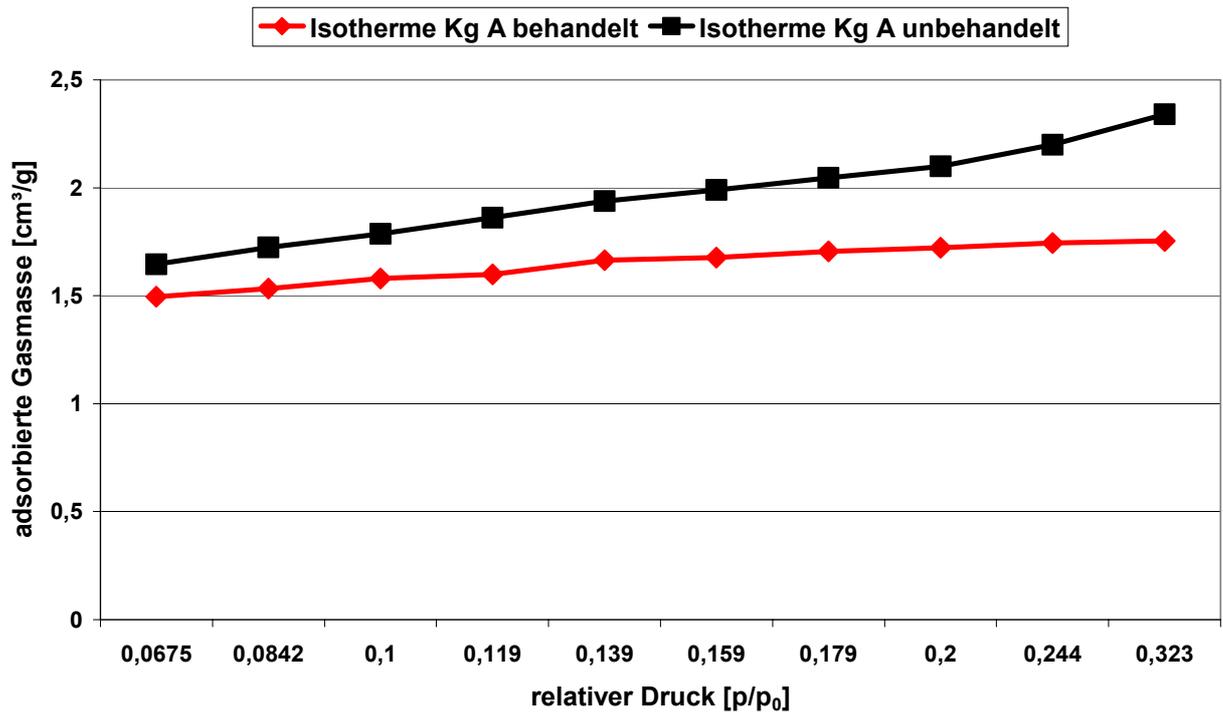


Abbildung 4.6: Adsorptionsisotherme der Kieselguren Typ A

Durch Summieren der differentiellen Porenvolumina bzw. Porenflächen erhält man das Gesamtporenvolumen und die Gesamtoberfläche des Materials.

Aufgrund der unterschiedlichen Wichtung von Oberflächen und Volumina ist die Porenverteilung je nach Art der Bezugsgröße unterschiedlich.

Kleine Poren liefern einen großen Beitrag zur Oberfläche. Große Poren tragen verstärkt zum Gesamtporenvolumen bei.

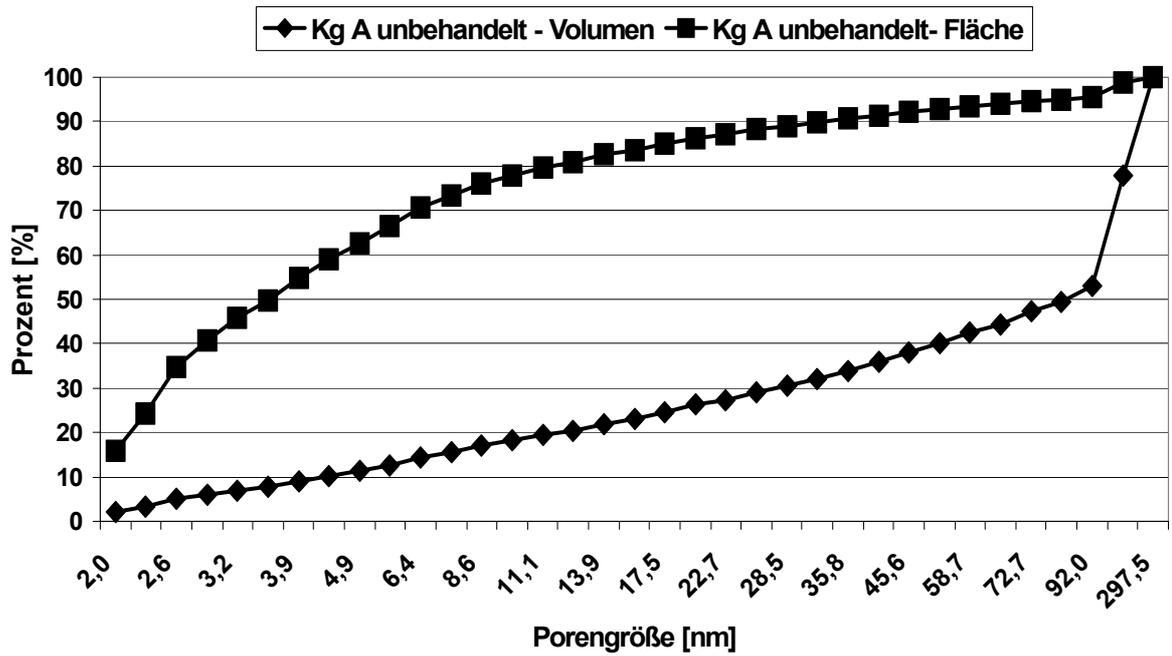


Abbildung 4.7: Porenverteilung (Volumen, Fläche) der Kieselguren Typ A unbehandelt

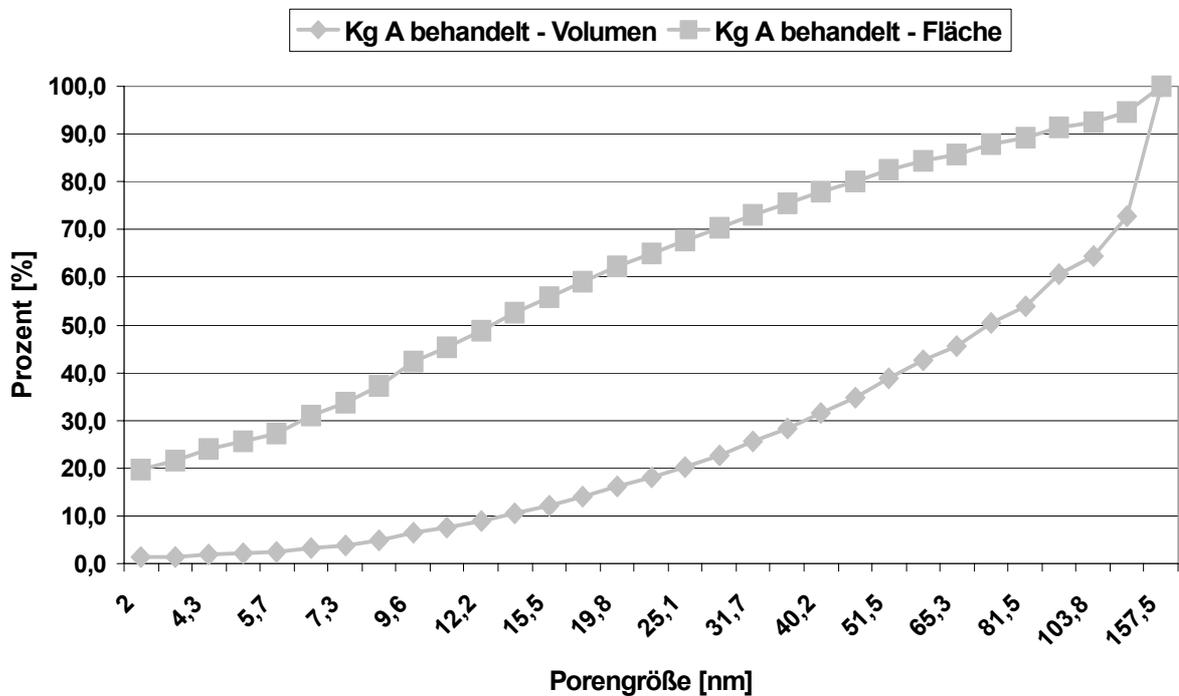


Abbildung 4.8: Porenverteilung (Volumen, Fläche) der Kieselguren Typ A behandelt

4.2.7 Rasterelektronenmikroskopische Beurteilung und Aufnahmen von Filterhilfsmitteln

Mit Hilfe der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen lassen sich die Zustände der Filterhilfsmittel erkennen. Bei den unbehandelten Filterhilfsmitteln sind die unterschiedlichen Formen sehr gut erhalten. Durch die thermische Behandlung der Filterhilfsmittel (500 °C und 650 °C) kommt es teilweise zu Agglomeraten bzw. die kleineren Poren verschmelzen, und es bleiben z.T. nur noch große offene Poren übrig. In der Tabelle 4.15 sind die einzelnen Filterhilfsmittel hinsichtlich ihrer charakteristischen Merkmale beschrieben.

Tabelle 4.15: Charakteristische Merkmale der einzelnen Filterhilfsmittel

Filterhilfsmittel	Form	Größe der Teilchen	Zustand	Zustand der Poren	Agglomerate
Kg A unbehandelt	rund, länglich, plättchenförmig	sehr klein bis groß	gut erhalten, Bruch	offen	keine
Kg A behandelt (500 °C, 120 min)	rund, länglich, plättchenförmig	klein bis groß	Bruch, teilweise verschmolzen	offen, einige wenige verschmolzen	wenige
Kg A behandelt (650 °C, 180 min)	rund, länglich, plättchenförmig	klein bis groß	Bruch, teilweise stark verschmolzen	große Poren offen, Rest verschmolzen	einige große
PE A unbehandelt	glasscherbenartig	sehr klein bis groß	gut erhalten, Bruch	Keine Poren, glatte Oberfläche	keine
PE A behandelt (500 °C, 120 min)	glasscherbenartig	sehr klein bis groß	gut erhalten, Bruch	Keine Poren, glatte Oberfläche	keine
Kg X unbehandelt	rund, nadel-, plättchenförmig	klein bis groß	gut erhalten, Bruch	offen	keine
Kg X behandelt (500 °C, 120 min)	rund, nadel-, plättchenförmig	klein bis groß	Bruch, teilweise verschmolzen	offen, einige wenige verschmolzen	wenige

Es wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sowohl von Kieselguren (unbehandelt wie behandelt) und Perliten gemacht. Allerdings zeigen sich bei den Perliten keine Veränderungen hinsichtlich der Struktur. D.h. die thermische Behandlung hat keinen Einfluss auf ihre Struktur. Bei den Kieselguren ist der Einfluss der Temperatur erkennbar. Bei den folgenden Aufnahmen handelt sich um Kieselguren vom Typ A.

Abb. 4.9 zeigt eine Aufnahme von Kg A in unbehandeltem Zustand. Um den direkten Vergleich mit einer thermisch behandelten Kieselgur zu ermöglichen, zeigt Abb. 4.10 Kg A behandelt bei einer Verweilzeit von 120 min und einer Temperatur von 500 °C.

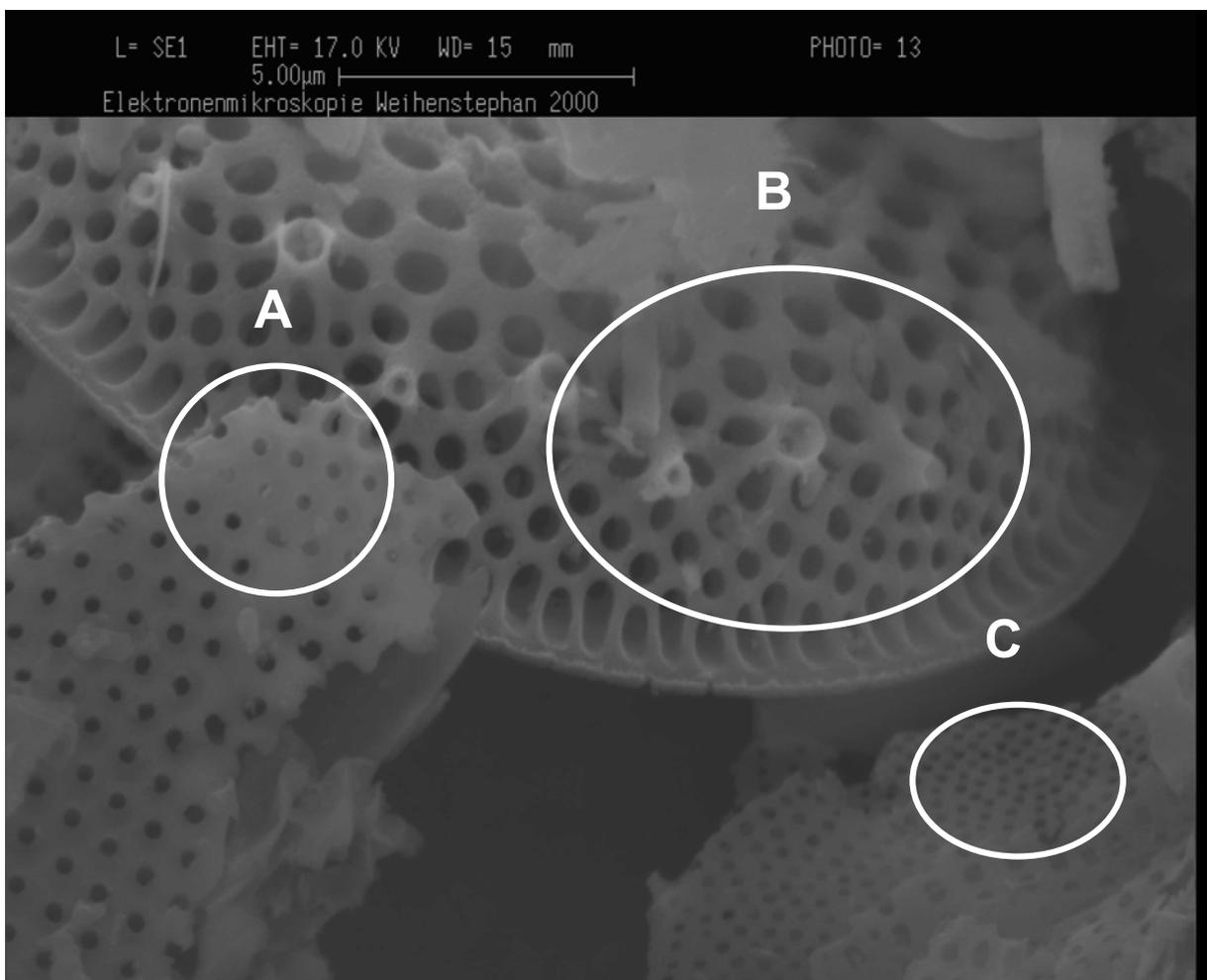


Abbildung 4.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kg A unbehandelt

Die Kieselgur A in Abb. 4.9 stellt eine unbehandelte Kieselgur dar. Die unterschiedlichen Porengrößen sind deutlich in den Bereichen B und C zu erkennen.

Die Poren in B und C sind offen und nicht verschmolzen. Die Poren im Bereich A sind teilweise verschmolzen. Diese Verschmelzungen sind durch die Aufbereitung der natürlichen Kieselgur nach dem Kieselgurabbau zu erklären.

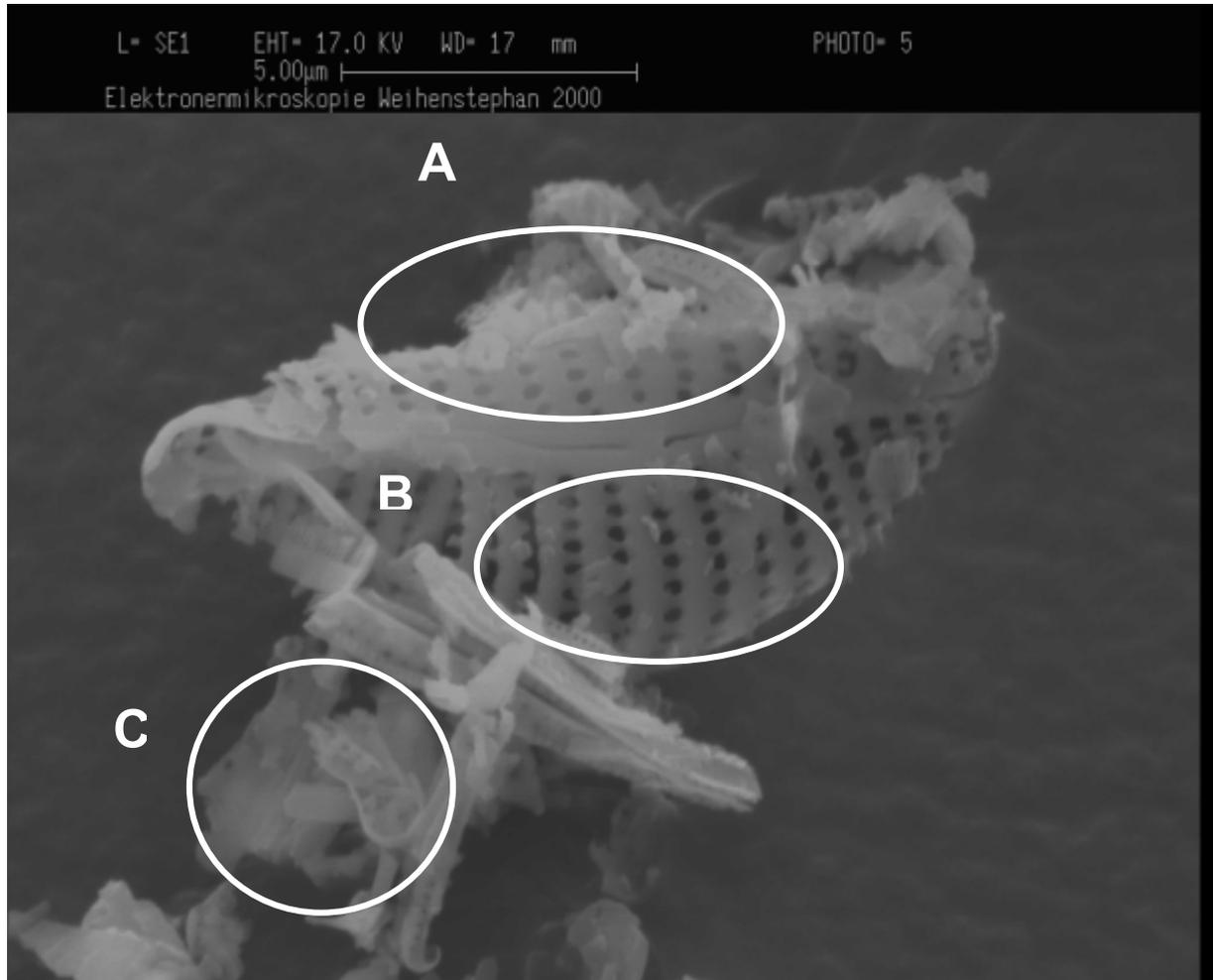


Abbildung 4.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kg A behandelt (500 °C und 120 min)

Die Kieselgur A in Abb. 4.10 stellt eine Kieselgur dar, die bei 500 °C und 120 Minuten behandelt worden ist. Im Bereich A sind die Poren alle schon verschmolzen, und es bilden sich zum Teil Agglomerate.

Im Bereich B sind die Poren offen und nicht verschmolzen.

Im Bereich C ist die zunehmende Agglomeratbildung erkennbar.

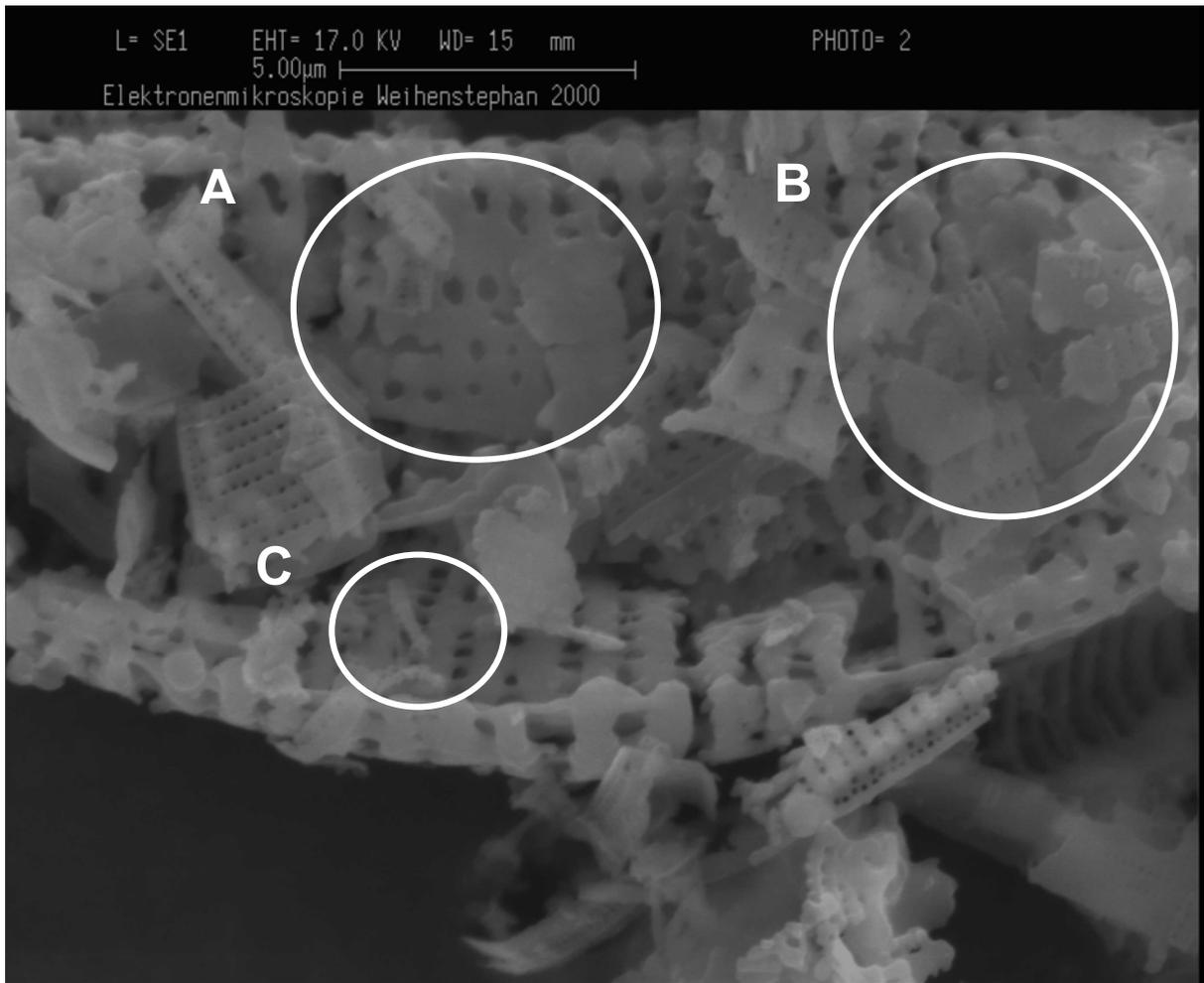


Abbildung 4.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kg A behandelt (650 °C und 180 min)

Die Kieselgur A in Abb. 4.11 stellt eine Kieselgur dar, die bei 650 °C und 180 Minuten behandelt worden ist. Die Verschmelzungen der Poren lassen sich sehr deutlich erkennen, vor allem im Bereich A. Des Weiteren ist im Bereich B die Verschmelzung sowie die fortschreitende Agglomeratbildung ebenfalls deutlich sichtbar. Im Bereich C sind noch einige wenige Poren offen.

Die Veränderungen der Poren bzw. der Agglomeratbildung zeigen sich auch bei den Kieselguren vom Typ X.

4.2.8 Zetapotenziale von Filterhilfsmitteln

Das Strömungs- bzw. Zetapotenzial wurde von allen eingesetzten Kieselgurproben aufgenommen. Bei den unbehandelten Proben war das Potenzial immer höher als bei den behandelten Proben, diese Tendenz ist in der Tabelle 4.16 dargestellt.

Tabelle 4.16: Strömungs- und Zetapotenzial der Filterhilfsmittel

Kieselguren	Strömungs- [mV]	Zetapotenzial [mV]
Kg A unbehandelt	-204	-16,3
Kg A behandelt	-181	-14,5
PE A unbehandelt	-235	-18,8
PE A behandelt	-210	-16,8
Kg B	-215	-17,2
PE B	-305	-24,4
Kg X unbehandelt	-220	-17,6
Kg X behandelt	-197	-15,8
PE X unbehandelt	-284	-22,7
PE X behandelt	-247	-19,8

Ferner wurde mittels Ladungsneutralisationstirration versucht, Änderungen des Strömungsladungspotenzials festzustellen. Dabei wurde der Verbrauch an Polyelektrolyt bis zum Ladungsausgleich ermittelt, und die spezifische Ladungsmenge (s. Tabelle 4.17) wurde berechnet. Es ist festzustellen, dass die thermisch behandelten Kieselgurproben einen geringeren Verbrauch an Polyelektrolyt und damit eine niedrigere Ladungsmenge haben als die vergleichbaren unbehandelten Kieselgurproben. Bei den behandelten Perlite ist dies nicht festzustellen. Hier haben die thermisch behandelten Perlite einen höheren Verbrauch an Polyelektrolyt als die nicht thermisch behandelten Proben und damit eine höhere Ladungsmenge.

Tabelle 4.17: Spez. Ladungsmenge der Filterhilfsmittel

Filterhilfsmittel	Spez. Ladungsmenge [$\mu\text{eq/g}$]
Kg A unbehandelt	6,2
Kg A behandelt	5,0
PE A unbehandelt	1,7
PE A behandelt	2,0
Kg B	1,7
PE B	3,1
Kg X unbehandelt	2,3
Kg X behandelt	2,1
PE X unbehandelt	1,7
PE X behandelt	2,1

4.2.9 DSC-Kurven von Kieselguren

Bei der Differential Scanning Calorimetrie (DSC) Analyse sind vor allem die Peaks die entscheidenden Charakteristika bei der Beurteilung der Proben. Da in jedem Diagramm zwei Kurven dargestellt sind, wird der Nullpunkt der Kurven der Übersichtlichkeit halber etwas gegeneinander verschoben. Die Proben, die mit normal bezeichnet sind, entsprechen den unbehandelten Kieselguren. Die thermisch behandelten Proben, sind die mit recycelt bezeichnet sind, entsprechen den thermisch behandelte Kieselguren.

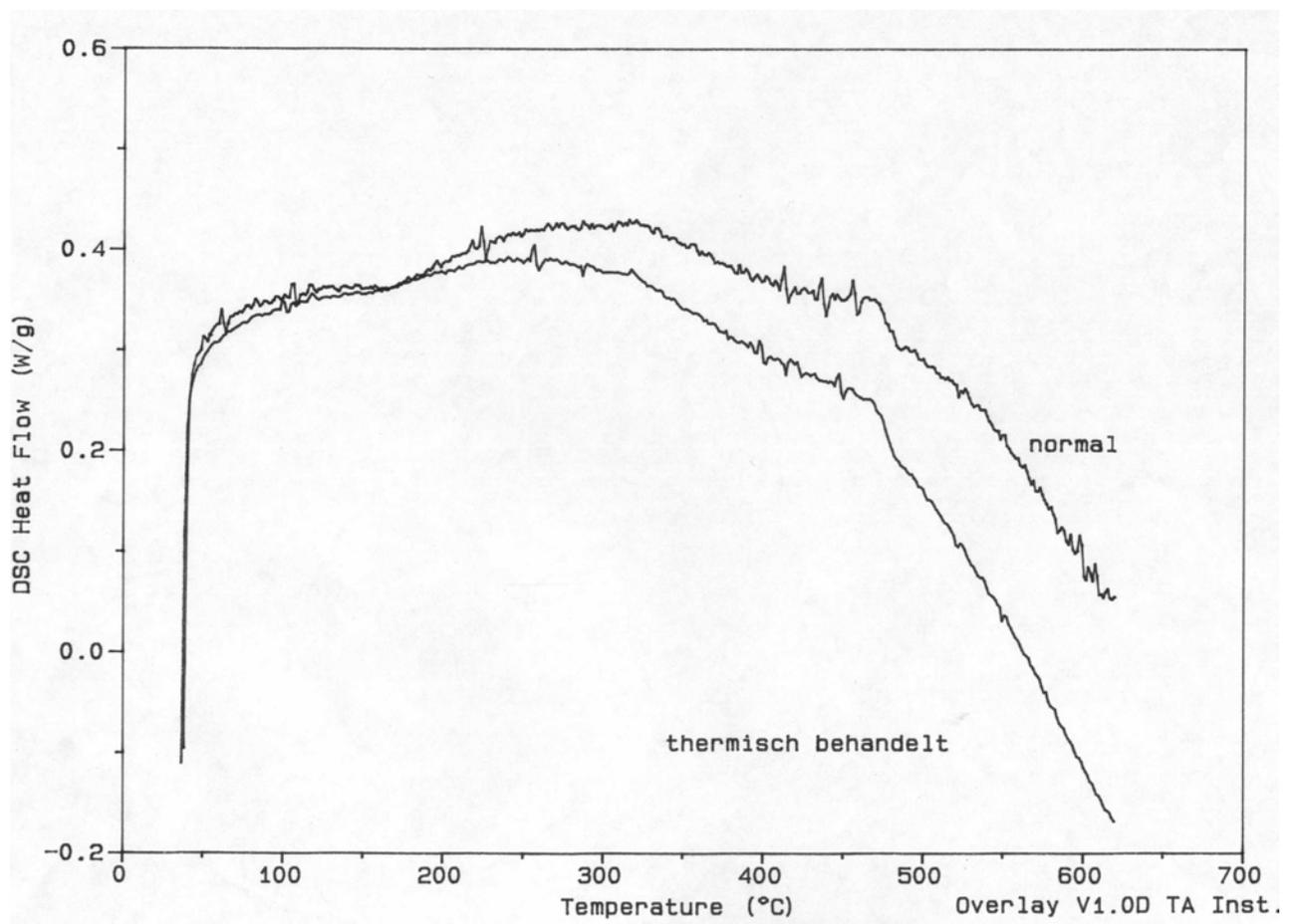


Abbildung 4.12: DSC Kurve von Kieselgur Typ A

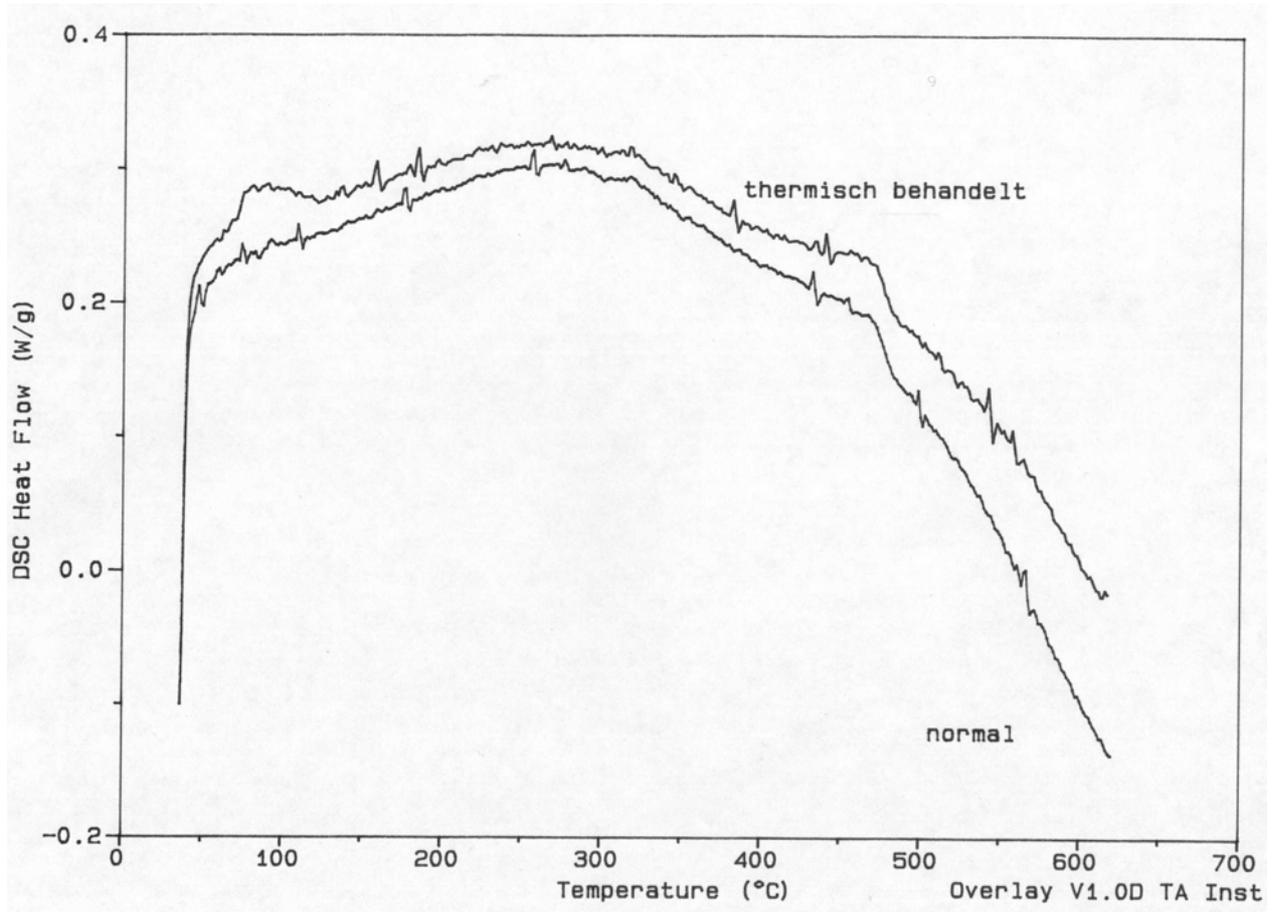


Abbildung 4.13: DSC Kurve von Kieselgur Typ X

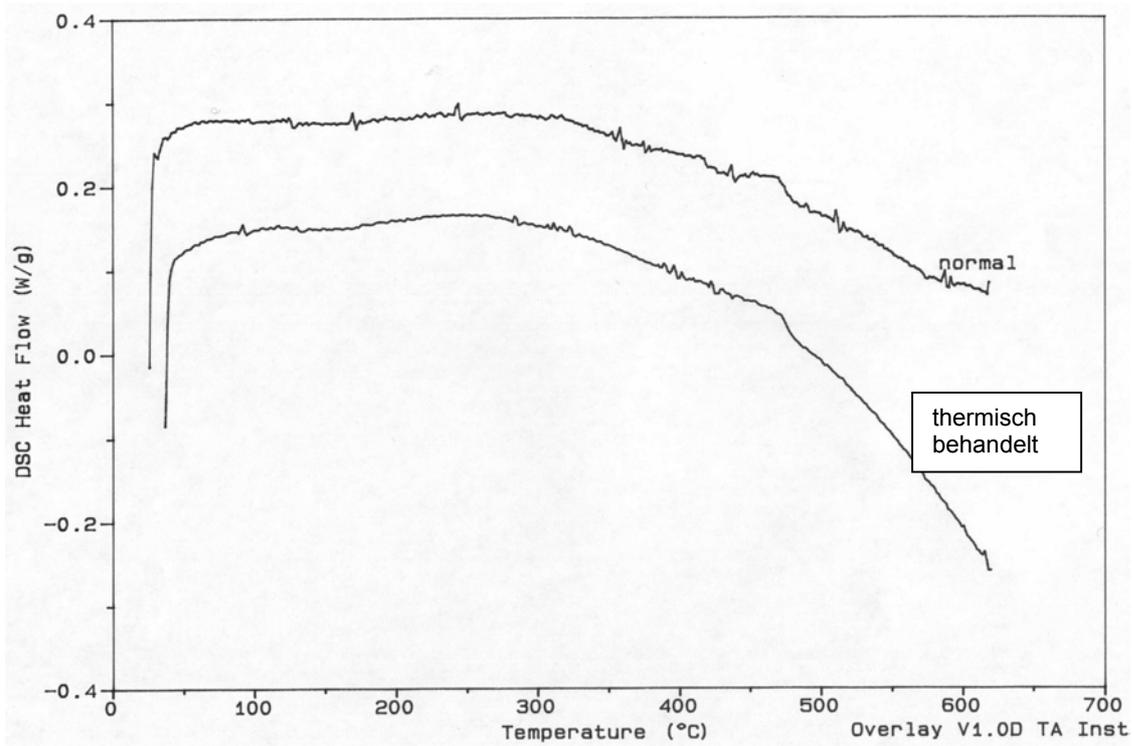


Abbildung 4.14: DSC Kurve von Kieselgur Typ B

5 Diskussion der Versuchsergebnisse

Um eine Aussage darüber treffen zu können, welche Temperatur mit welcher Verweilzeit die optimalen Aufbereitungsbedingungen, in Bezug auf verbesserte Filtrationseigenschaften der Filterhilfsmitteln darstellen, werden die aufgezeichneten Filtrationsdaten detaillierter miteinander verglichen.

Anschließend wird versucht, mit Hilfe der Analysenergebnisse den Grund für die erreichte Verbesserung der Filtrationseigenschaften der aufbereiteten Filterhilfsmittel zu erklären.

5.1 Beurteilung der Filtrationsergebnisse

Damit die unter Kapitel 4.1 aufgezeigten Versuchsdaten besser miteinander vergleichbar sind, werden die Daten der Kieselgursorte Kg A miteinander verglichen.

Die Versuchsdaten mit den gefundenen Druckdifferenzen sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Dabei entspricht Kg A, ohne Anhang, der reinen unbehandelten Kieselgursackware und kann als Vergleichs- oder Nullprobe herangezogen werden.

Um den günstigsten Temperaturbereich für die thermische Behandlung der Kieselguren zu finden, werden in Tabelle 5.2 die Werte der einzelnen Temperaturen in Bezug auf den geringsten Druckanstieg pro Stunde der gesamten Filtration miteinander verglichen. Die Trübungen werden ebenfalls ausführlicher betrachtet.

Abbildung 5.1 zeigt die grafische Darstellung der Druckdifferenz über die Zeit.

Tabelle 5.1 Versuchsdaten der Kg A mit Druckdifferenzen und Trübungen

Kieselgur	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Δp [bar] 0-60 min	Δp [bar] 60-120 min	Δp [bar] 120-180 min	Δp [bar] 150-210 min	Trübung 25° [EBC]	Trübung 90° [EBC]
Kg A beh.	350	60	0,40	0,71	-	-	0,37	0,37
Kg A beh.	350	90	0,58	1,15	-	-	0,31	0,21
Kg A beh.	350	120	0,20	0,16	-	-	0,29	0,28
Kg A beh.	450	90	0,41	0,57	-	-	0,37	0,46
Kg A beh.	450	120	0,20	0,24	0,26	0,37	0,28	0,26
Kg A beh.	450	180	0,25	0,34	0,51	0,74	0,37	0,50
Kg A beh.	500	60	0,25	0,26	0,37	0,67	0,23	0,28
Kg A beh.	500	90	0,19	0,20	0,51	0,88	0,47	0,36
Kg A beh.	500	120	0,16	0,17	0,18	0,23	0,24	0,33
Kg A beh.	500	180	0,39	0,45	1,39	-	0,30	0,36
Kg A beh.	500	240	0,29	0,53	-	-	0,13	0,27
Kg A beh.	550	60	0,45	0,58	-	-	0,26	0,27
Kg A beh.	550	90	0,37	0,33	0,91	1,31	0,23	0,26
Kg A beh.	550	120	0,22	0,42	0,91	-	0,40	0,32
Kg A beh.	550	180	0,18	0,73	-	-	0,28	0,31
Kg A beh.	650	60	0,21	0,34	0,80	1,42	0,54	0,59
Kg A beh.	650	90	0,29	0,38	-	-	0,54	0,49
Kg A beh.	650	120	0,51	0,98	-	-	0,89	0,77
Kg A beh.	650	180	0,70	1,45	-	-	0,99	0,99
Kg A	-	-	0,34	0,74	-	-	0,32	0,23

Legende: Δp = Druckdifferenz pro Stunde [bar]
 Trübung 25° und 90° = Mittelwerte der gemessenen Trübung [EBC]

Tabelle 5.2: Vergleich der Kieselguren mit den niedrigsten Druckdifferenzen bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten

Kieselgur	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Δp [bar] 0-60 min	Δp [bar] 30-90 min	Δp [bar] 60-120 min	Δp [bar] 90-150 min	Δp [bar] 120-180 min	Δp [bar] 150-210 min
Kg A beh.	350	120	0,20	0,20	0,16	-	-	-
Kg A beh.	450	120	0,20	0,23	0,24	0,25	0,26	0,37
Kg A beh.	500	120	0,16	0,19	0,17	0,15	0,18	0,23
Kg A beh.	550	90	0,37	0,35	0,33	0,52	0,91	1,31
Kg A beh.	650	60	0,21	0,33	0,34	0,35	0,79	1,42-
Kg A	-	-	0,34	0,32	0,74	0,85	-	-

Legende: Δp = Druckdifferenz pro Stunde [bar]

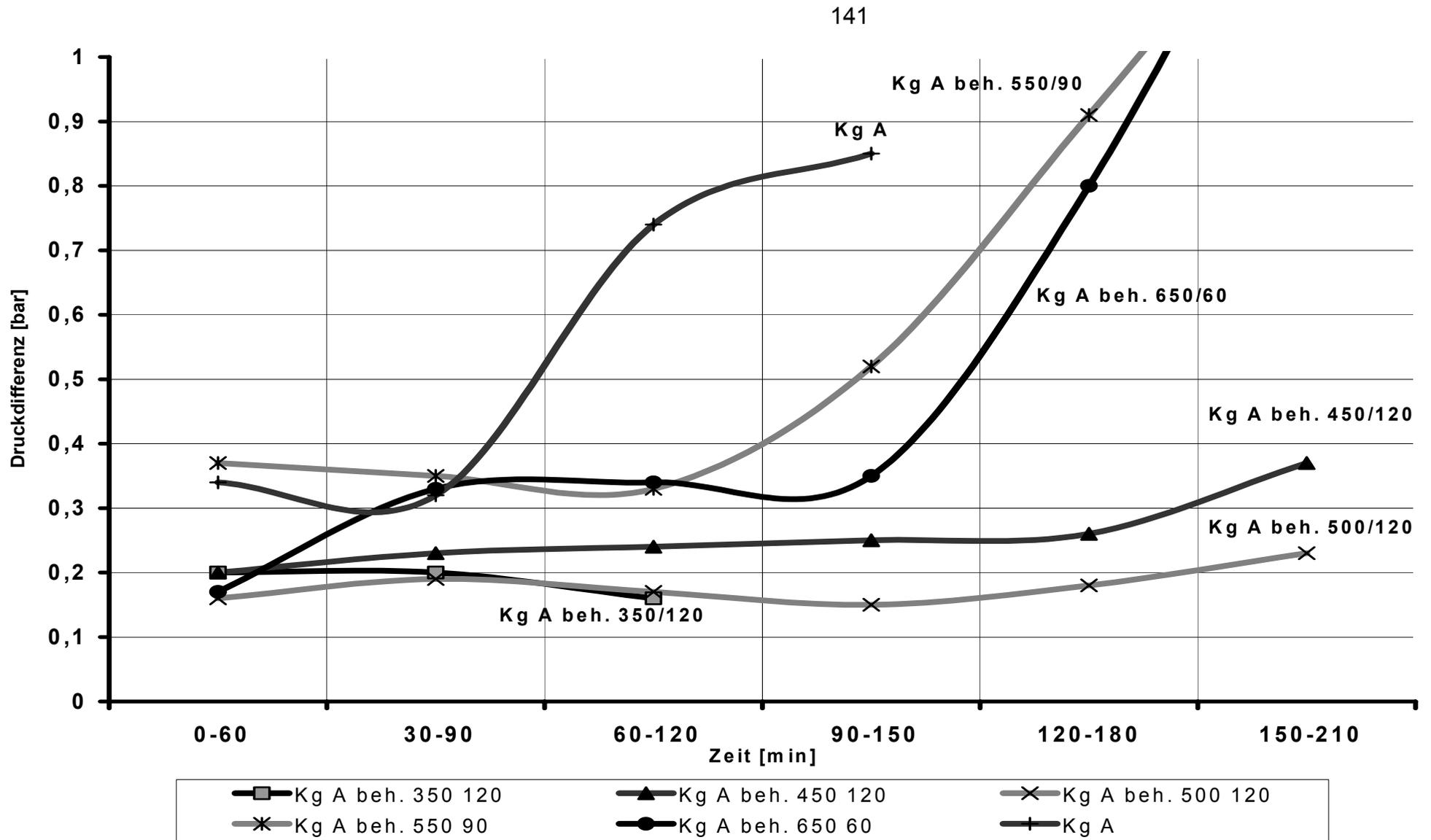


Abbildung 5.1: Druckdifferenzen der Proben mit den niedrigsten Druckdifferenzen bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten

Wie aus der Abbildung 5.1. und der Tabelle 5.2 ersichtlich ist, liegt der Temperaturbereich für die thermische Kieselgurbehandlung, bei dem die Standzeit des Filters die niedrigsten Druckdifferenzen über die gesamte Filtrationsdauer erreicht, bei 500 °C. Bei dieser Aufbereitungstemperatur der Kieselgur steigt die Druckdifferenz pro Stunde bis zum Ende der Filtration nicht über 0,23 bar an. Auch bei der Probe mit einer Temperatur von 350 °C liegt die Druckdifferenz bei ähnlichen Werten wie bei der 500 °C Probe. Negativ wirkt sich aber, wie aus Tabelle 4.2, Teil I ersichtlich ist, ein zu hohes Druckniveau von über 4 bar bereits nach 120 Minuten aus. Ferner stieg der Druck nach einer Filtrationsdauer von 120 Minuten innerhalb weniger Minuten auf den maximalen Wert von 6 bar an, und die Filtration musste abgebrochen werden. Dieses Phänomen trat auch bei den Wiederholungsfiltrationen auf. Deswegen hat die 350 °C Probe keine Relevanz für die späteren Probenaufbereitungen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass jede thermisch aufbereitete Kieselgurprobe gegenüber der Nullprobe (Kg A unbehandelt) einen niedrigeren Druckanstieg pro Stunde aufweist. Dadurch kann der positive Einfluss der Wärmebehandlung auf die Kieselgur, in Bezug auf die Verbesserung der Qualitätseigenschaften, bestätigt werden.

Um nun die optimale Verweilzeit der Kieselgur zu finden, wird die Temperatur von 500 °C, bei der der niedrigste Druckanstieg pro Stunde gefunden wurde, noch einmal detaillierter aufgeschlüsselt. In Tabelle 5.3 sind die Druckdifferenzen mit den dazugehörigen Verweilzeiten der 500 °C-Probe aufgezeigt. Die Abbildung 5.2 zeigt die dazugehörige Grafik.

Tabelle 5.3: Vergleich der Druckdifferenzen der 500 °C-Proben mit unterschiedlichen Verweilzeiten

Kieselgur	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Δp [bar] 0-60 min	Δp [bar] 0-90 min	Δp [bar] 0-120 min	Δp [bar] 0-150 min	Δp [bar] 120-180 min	Δp [bar] 150-210 min
Kg A beh.	500	60	0,25	0,27	0,26	0,25	0,37	0,67
Kg A beh.	500	90	0,19	0,25	0,20	0,38	0,51	0,88
Kg A beh.	500	120	0,16	0,19	0,17	0,15	0,18	0,23
Kg A beh.	500	180	0,39	0,46	0,45	0,48	1,39	-
Kg A beh.	500	240	0,29	0,45	0,53	0,92	-	-

Legende: Δp = Druckdifferenz pro Stunde [bar]

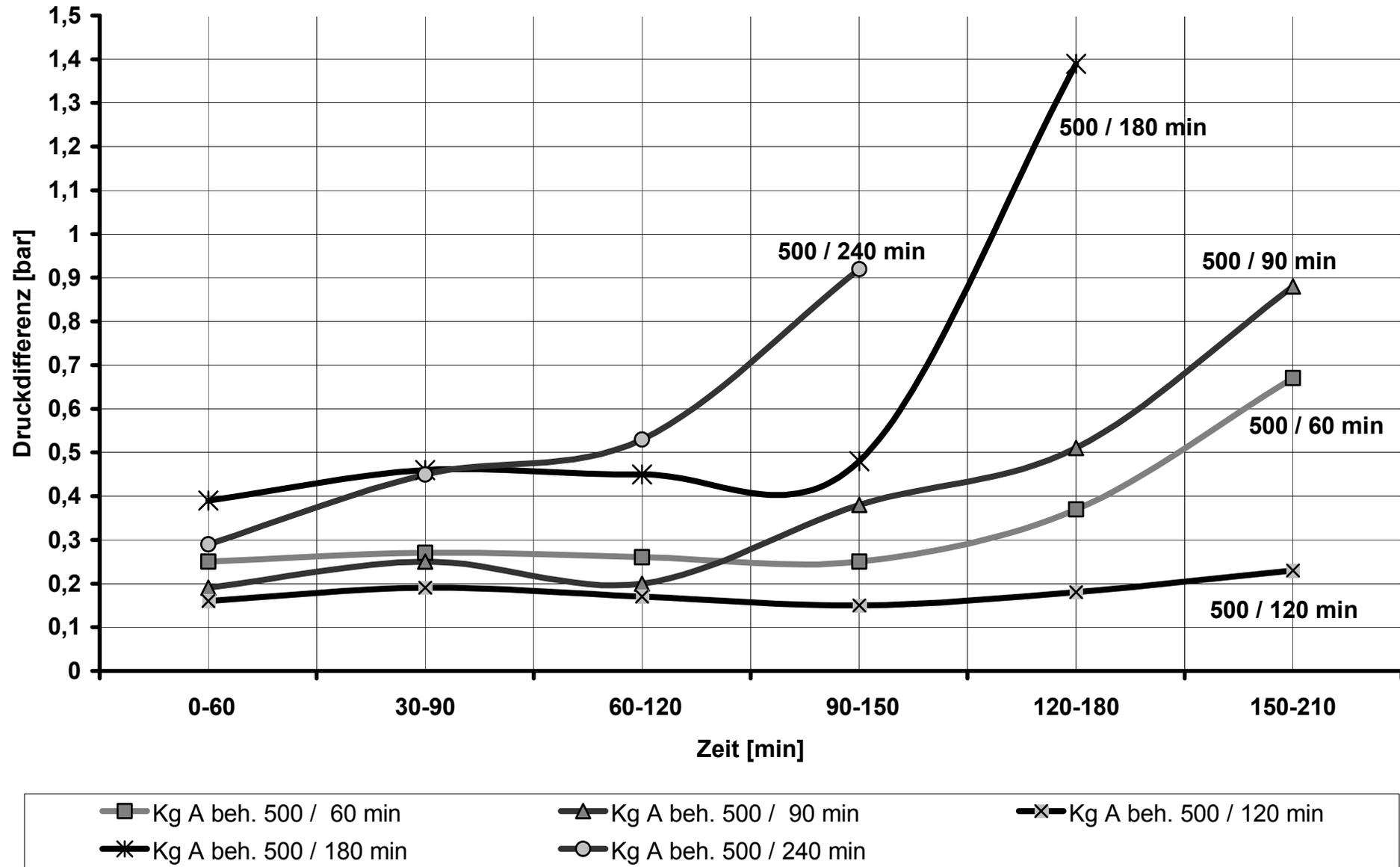


Abbildung 5.2: Druckdifferenzen der 500 °C-Proben bei unterschiedlichen Verweilzeiten über die Zeit

Die optimale Verweilzeit der thermischen Kieselgurbehandlung liegt eindeutig bei 120 Minuten. Auffallend ist, dass auch bei kürzeren Verweilzeiten von 60 bzw. 90 Minuten die Druckdifferenzen anfangs ähnlich niedrig wie bei der 120 Minuten Probe liegen, sie aber gegen Ende der Filtration stark ansteigen. Ähnliches gilt auch für die 180 bzw. 240 Minuten Proben, die anfangs noch in einem akzeptablen Differenzdruckbereich liegen, jedoch am Ende der Filtration sehr steil ansteigen.

Verifizierung:

Zur Bestätigung der Qualitätsverbesserung der Kieselgur durch das von der TU München entwickelte thermische Verfahren wird in Tabelle 5.4 ein Vergleich von behandelter (500 °C / 120 min) und unbehandelter Kieselgur vom Typ A sowie einer behandelten (500 °C / 120 min) und unbehandelten Kieselgur vom Typ X und einer nach dem WTU-Aufbereitungsverfahren behandelten Kieselgur vom Typ B aufgezeigt. Abbildung 5.3 zeigt die dazugehörige grafische Auswertung.

In Tabelle 5.5 sind die Trübungswerte der verschiedenen behandelten und unbehandelten Kieselgursorten dargestellt. Abbildung 5.4 zeigt die dazugehörige grafische Auswertung. Bei der Auswertung der Trübungswerte dürfen nur die Kieselguren desselben Typs untereinander verglichen werden, nicht die verschiedenen Kieselgurtypen (Kg A mit Kg B oder X) untereinander, da es sonst zu Fehlinterpretationen kommen kann. Bei der Kieselgur A handelt es sich um eine feine bis mittelfeine Kieselgur. Die Kieselguren B und X sind mittelfeine Kieselguren. Dieser Unterschied ist auch deutlich bei den Werten für die spezifische Oberfläche zu sehen. D.h. bei der Betrachtung der Trübungswerte ist die spezifische Oberfläche (4.2.5) bzw. die Korngrößenverteilung (4.2.3) der einzelnen Kieselgurtypen zu beachten. Eine größere Oberfläche und ein kleinerer Korndurchmesser wie bei Kieselgur A, führen zu niedrigeren Trübungswerten.

Es ist erkennbar, dass die thermische Behandlung der Kieselguren erst ab einer Temperatur von ca. 650 °C die Trübung negativ beeinflussen bzw. höhere Trübungswerte aufweisen. Bei niedrigeren Behandlungstemperaturen findet zwar eine Veränderung des Kieselgurgefüges statt, dies hat allerdings auf die Trübung keinen Einfluss.

Tabelle 5.4: Vergleich der Druckdifferenzen von unterschiedlich thermisch aufbereiteten Kieselguren

Kieselgur	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Δp [bar] 0-60 min	Δp [bar] 60-120 min	Δp [bar] 120-180 min	Δp [bar] 150-210 min
Kg A beh.	500	120	0,16	0,17	0,18	0,23
Kg A	-	-	0,34	0,74	-	-
Kg B	-	-	0,14	0,23	0,29	0,37
Kg X	-	-	0,22	0,25	0,19	0,40
Kg X beh.	500	120	0,04	0,12	0,18	0,33

Legende: Δp = Druckdifferenz pro Stunde [bar]

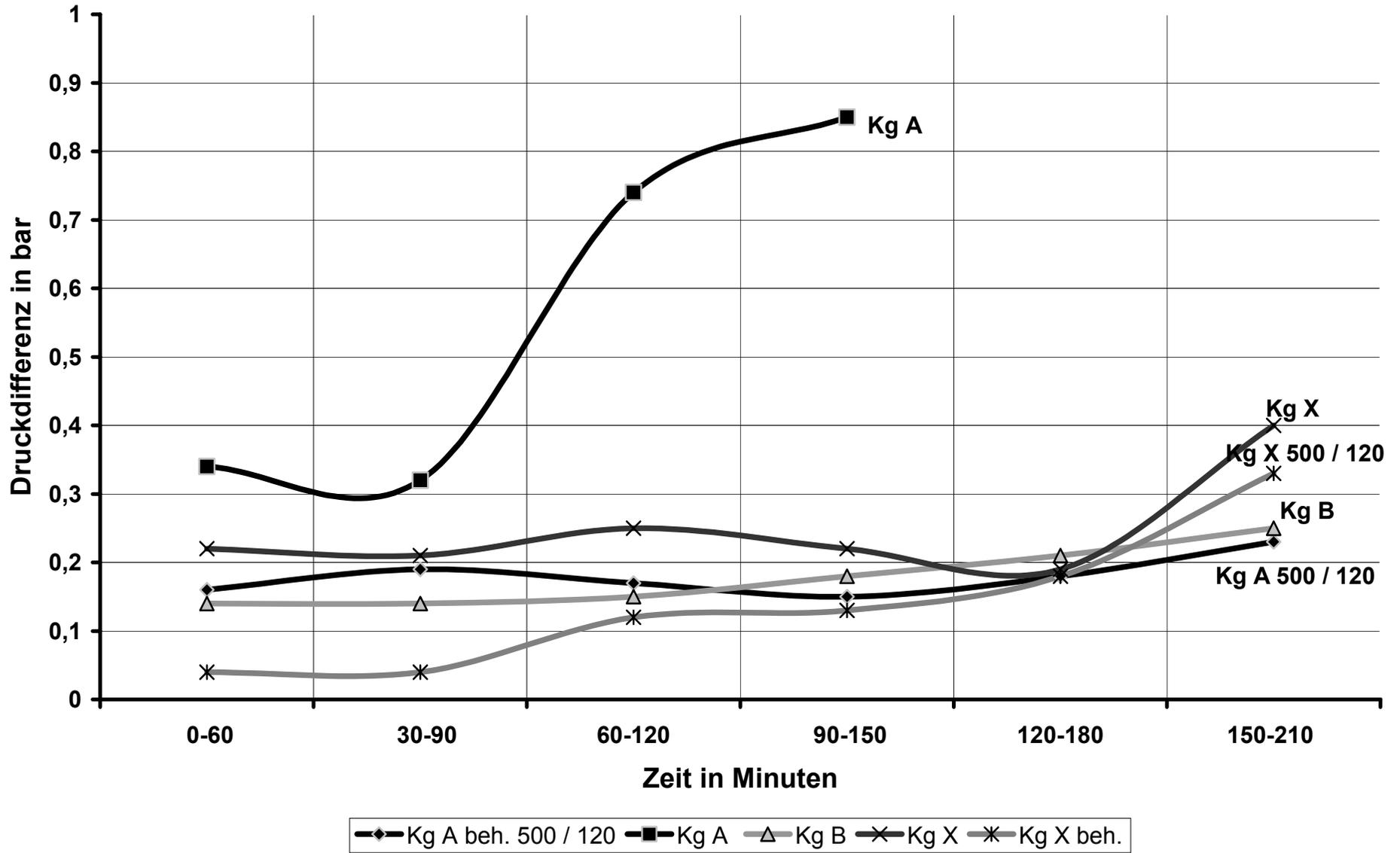


Abbildung 5.3: Vergleich der Druckdifferenzen von unterschiedlich thermisch aufbereiteten Kieselguren

Tabelle 5.5: Trübungswerte von unterschiedlich thermisch aufbereiteten Kieselguren

Kieselgur	0 Minuten		30 Minuten		60 Minuten		90 Minuten		120 Minuten		150 Minuten		180 Minuten		210 Minuten	
	Trübung		Trübung		Trübung		Trübung		Trübung		Trübung		Trübung		Trübung	
	25°	90°	25°	90°	25°	90°	25°	90°	25°	90°	25°	90°	25°	90°	25°	90°
Kg A	0,23	0,06	0,23	0,21	0,30	0,25	0,38	0,27	0,34	0,24	-	-	-	-	-	-
Kg A 500/120	0,13	0,19	0,26	0,34	0,12	0,25	0,15	0,34	0,14	0,28	0,22	0,33	0,29	0,31	0,35	0,30
Kg B	0,41	0,41	0,51	0,49	0,77	0,64	0,90	0,68	0,68	0,61	0,73	0,68	0,90	0,65	0,70	0,63
Kg X	0,54	0,36	0,60	0,42	0,61	0,45	0,56	0,40	0,39	0,31	0,44	0,33	0,59	0,37	0,58	0,38
Kg X 500/120	0,58	0,38	0,58	0,48	0,61	0,48	0,61	0,48	0,58	0,42	0,47	0,42	0,59	0,37	0,54	0,37

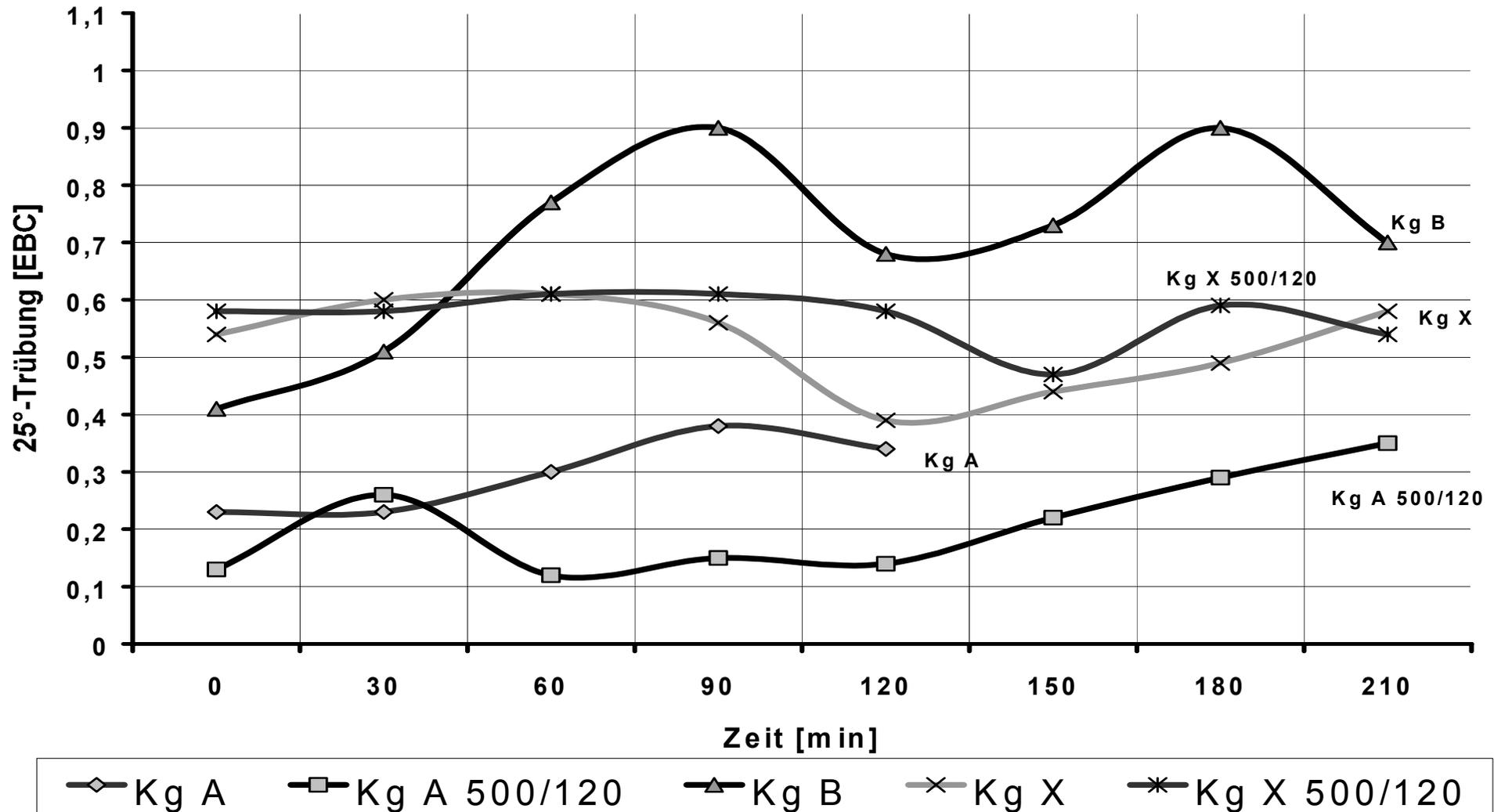


Abbildung 5.4: 25°-Trübungswerte von unterschiedlich thermisch aufbereiteten Kieselguren

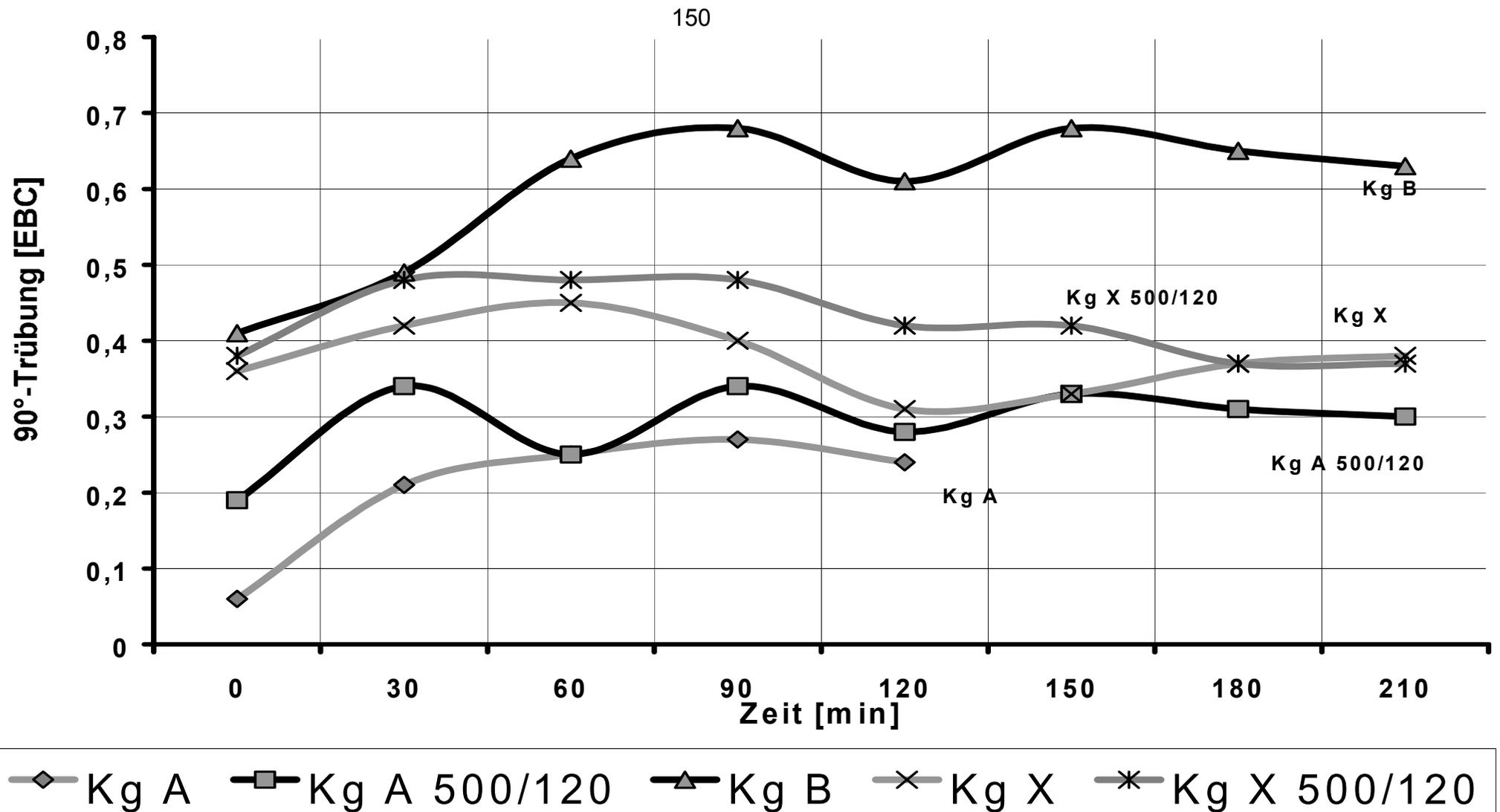


Abbildung 5.5: 90°-Trübungswerte von unterschiedlich thermisch aufbereiteten Kieselguren

Wie aus der Tabelle 5.4 und der Abbildung 5.3 ersichtlich ist, tritt die Verbesserung der filtrationstechnischen Eigenschaften von Kieselguren hinsichtlich eines niedrigeren Druckanstiegs pro Stunde auch bei der Kieselgur vom Typ X auf. Der niedrige Druckanstieg ist nicht so deutlich feststellbar wie bei der Kieselgur vom Typ A. Die Kieselgur vom Typ B, die mit dem WTU-Aufbereitungsverfahren behandelt wurde, liegt unterhalb der Linie der thermisch aufbereiteten Kieselgurproben vom Typ X, jedoch über der Linie der thermisch aufbereiteten Kieselgurproben vom Typ A. Somit lässt sich ableiten, dass die Verbesserung der filtrationstechnischen Eigenschaften durch eine thermische Behandlung hinsichtlich des Druckes von den nachfolgenden Faktoren abhängig ist:

- Kieselgursorte
- Temperatur
- Verweilzeit

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass eine Kieselgur, die nochmals thermisch aufbereitet worden ist, bessere filtrationstechnische Eigenschaften hinsichtlich der Druckdifferenz aufweist, als Kieselgur, die diese thermische Aufbereitung nicht erfahren hat. Dadurch ergibt sich zum einen die Möglichkeit weniger Kieselgur zu verbrauchen, wodurch weniger Kieselgurschlamm anfällt. Zum anderen erhöht sich die Standzeit der Filter, wodurch Einsparungsmöglichkeiten hinsichtlich Reinigungsmedien, Wasser und Abwasser gegeben sind.

Die Verbesserungen der filtrationstechnischen Eigenschaften hinsichtlich der Druckdifferenzen lassen sich nicht auf die Trübungswerte übertragen.

Es ist erkennbar, dass die thermische Behandlung der Kieselguren erst ab einer Temperatur von ca. 650 °C die Trübung negativ beeinflussen bzw. höhere Trübungswerte aufweisen. Bei niedrigeren Behandlungstemperaturen findet zwar eine Veränderung des Kieselgurgefüges statt, dies hat allerdings auf die Trübung keinen Einfluss. Somit lässt sich auch hier ableiten, dass die thermische Behandlung der Kieselguren hinsichtlich der Trübung von den nachfolgenden Faktoren abhängig ist:

- Kieselgursorte
- Temperatur
- Verweilzeit

5.2 Beurteilung der Analysenergebnisse

Es sollen die unter Punkt 5.1 gefundenen Filtrationsergebnisse:

- Erhöhung der Standzeit des Filters infolge Verringerung des Druckerstiegs pro Stunde durch die thermische Aufbereitung.
- Kieselguren mit den besten filtrationstechnischen Eigenschaften ergaben sich bei einer Aufbereitungstemperatur von 500 °C und einer Verweilzeit von 120 Minuten.
- Verschlechterung der Trübungswerte einzelner Kieselgursorten gegenüber den unbehandelten Kieselgurproben bei Aufbereitungstemperatur höher 650 °C

mit Hilfe der Analysenwerte erklärt werden.

5.2.1 Auswertung der Bieranalysen

Das verwendete Bier wurde nach den MEBAK-Richtlinien analysiert. Die Biere waren gut filtrierbar. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 4.5 und 4.6 dargestellt. Die Analysenergebnisse der Inhaltsstoffe der Biere, die mit thermisch aufbereiteten Filterhilfsmitteln filtriert wurden, unterscheiden sich nicht von denen, die mit den vergleichbaren unbehandelten Frischguren filtriert wurden. Die 25°- und 90°-Trübungswerte lagen bei allen Filtrationen, die mit thermisch aufbereiteten Filterhilfsmitteln filtriert wurden, minimal höher als bei den Filtrationen mit den unbehandelten Filterhilfsmitteln. Erst bei der Aufschlüsselung der Trübungswerte (siehe Tabelle 5.1 und 5.5) war ein Unterschied in Bezug auf die Kieselgurbehandlung (Temperatur und Verweilzeit) bzw. die Kieselgursorte bemerkbar.

Die Tatsache, dass die Kieselgur vom Typ A gegenüber den beiden anderen Kieselgursorten vom Typ X und B niedrigere Trübungswerte aufweist, ist durch die größere spezifische Oberfläche der Kieselgur A zu erklären. Bei der Kieselgur A

handelt es sich um eine feine bis mittelfeine Kieselgur. Die Kieselguren B und X sind mittelfeine Kieselguren. Die spezifische Oberfläche liegt bei Typ A bei 5,2 m²/g gegenüber 4,0 m²/g bei Typ X und B. Durch die größere Oberfläche der Kieselgur A können mehr Feststoffteilchen des Unfiltrates absorbiert werden, was niedrigere Trübungswerte zur Folge hat. Die Kieselgurproben, die mit Temperaturen kleiner gleich 500 °C behandelt wurden, weisen zwar Veränderungen hinsichtlich des mittleren Porendurchmesser und der offenen Poren auf, jedoch wirken sich diese Auswirkungen noch nicht negativ auf die Trübungswerte aus. Dass die Trübungswerte bei Filtrationen, die mit thermisch aufbereiteten Filterhilfsmitteln bei 650 °C behandelt wurde, höher liegen als die Werte der Filtrationen mit unbehandelten Filterhilfsmitteln, kann mit einem verstärkten Verschmelzen der Poren erklärt werden. Somit sind nur noch die wenigen Poren offen, wodurch die Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen Kieselgur und Trübungsteilchen geringer geworden ist. Dadurch können mehr Trübungsstoffe den Filterkuchen passieren und die Trübungswerte steigen an.

5.2.2 Charakterisierung der Kieselguren nach MEBAK

Folgende Untersuchungen wurden an den Filterhilfsmitteln durchgeführt :

- Naßdichte
- pH-Wert
- Wasserwert nach Schenk
- Permeabilität.

Die in Kapitel 4 dargestellten Versuchsergebnisse beziehen sich auf die Filterhilfsmittel, die bei 500 °C und 120 min behandelt wurden.

Alle anderen thermisch behandelten Proben wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Allerdings ist festzuhalten, dass sich die Analysewerte nach MEBAK für die Kieselgurproben, die mit 350 °C und 450 °C behandelt wurden, nicht von den vergleichbaren unbehandelten Proben unterscheiden. D.h. der Einfluss der thermischen Aufbereitung war noch nicht messbar. Die Filterhilfsmittel, die bei Temperaturen von 550 °C bis 650 °C

aufbereitet wurden, sind aufgrund der schlechten Filtrationsergebnisse ebenfalls weggelassen worden.

Bei allen Filterhilfsmitteln, die bei 500 °C behandelt wurden, ist festzustellen, dass die Werte bei den thermisch aufbereiteten Filterhilfsmitteln höher liegen als bei den unbehandelten Proben. Die Naßdichte liegt im Maximum um 5 % höher. Der pH-Wert steigt um 0,1 Einheiten an. Der Wasserwert und die Permeabilität nehmen durchschnittlich um 10 % zu. Zur Beurteilung der Eigenschaften eines Filterhilfsmittels für die Filtration ist die Bestimmung der Durchlässigkeit (Wasserwert, Permeabilität) eines Filterkuchens aus Kieselgur von entscheidender Bedeutung. Je höher diese Werte sind, um so höher ist die Filtrationsleistung, d.h. die Druckdifferenz pro Stunde ist geringer. Dadurch erhöhte sich die Standzeit des Filters, d.h. in derselben Zeit kann mehr Bier filtriert werden.

5.2.3 Vergleich der Korngrößenverteilungen

Die thermische Behandlung der Kieselguren vom Typ A führt zu keiner Änderung der Partikelgrößen gegenüber der unbehandelten Probe. Der mittlere Korndurchmesser unterscheidet sich nur minimal, er liegt bei der unbehandelten Probe bei 12,5 µm und bei der thermisch behandelten Probe bei 12,3 µm. Zur Verdeutlichung zeigt die Tabelle 5.6 die d_{10} , d_{50} , d_{90} und d_{100} Werte der beiden Proben. Durch die thermische Behandlung kommt es zu keiner Versinterung der Kieselgurpartikel, d.h. es kommt durch die schonende thermische Behandlung kaum zu Strukturveränderungen, was sich auch in der Korngrößenanalyse widerspiegelt. Im Vergleich zu der unbehandelten Kieselgur ergeben sich nahezu keine Veränderungen in der Korngrößenverteilung.

Tabelle 5.6: Vergleich der Partikelgrößen der Kieselguren A vor und nach der thermischen Aufbereitung

Kieselgur	d10 [µm]	d50 [µm]	d90 [µm]	d100 [µm]
Kg A unbehandelt	2,4	12,5	48,1	120,7
Kg A behandelt	2,4	12,3	48,5	123,8

5.2.4 Vergleich der Röntgenogramme

Die thermisch aufbereiteten und die unbehandelten Kieselgurproben des Typ A wurden röntgenografisch untersucht. Dabei ergibt sich ein amorpher Anteil beider Kieselguren von 80 % und ein kristalliner Anteil von 20 %. Der kristalline Anteil unterteilt sich in 14 % Cristobalit- und 6 % Quarz-Struktur. Die Kurven der beiden Röntgenogramme sind identisch. Durch die Behandlungstemperatur von 500 °C und einer Verweilzeit von 120 min hat sich keine kristallografische Änderung ergeben. D.h. die Verunreinigungen bzw. Fremdionen bewirken bei der Behandlungstemperatur noch keine katalysierten Reaktionen, die zu Umlagerungen im Kristallgitter führen könnten [116].

5.2.5 Vergleich der spezifische Oberfläche der Kieselguren

Die Oberfläche der unbehandelten Kieselgur ist deutlich größer als die der thermisch behandelten Probe. Es kommt durch die thermische Behandlung von 500°C und einer Verweilzeit von 120 min zu einer Reduzierung der Oberfläche um 29 %.

Die thermische Aufbereitung bewirkt ein Verschmelzen der kleineren Poren. Somit sind nur noch die großen Poren offen, wodurch die Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen Kieselgur und Trübungsteilchen geringer geworden ist. Dies führt zu einem lockeren Aufbau des Filterkuchens, d.h. der Widerstand, der dem Flüssigkeitsstrom (Unfiltrat) entgegengesetzt wird, ist geringer. Dadurch lagern sich am Filterkuchen weniger Feststoffteilchen aus dem Unfiltrat an, und die Druckdifferenz bleibt niedrig. Dieser Verschmelzungs- bzw. Versinterungsprozess wirkt sich erst ab einer Aufbereitungstemperatur von 650 °C negativ auf die Trübungswerte aus.

5.2.6 Betrachtung der Porengrößenanalysen

Die thermische Behandlung der Kieselguren hat einen sehr starken Einfluss auf die Poren. Die Porenoberfläche verringerte sich aufgrund der thermischen

Behandlung von 500 °C bei einer Verweilzeit von 120 min um 70 % im Vergleich zur unbehandelten Probe. Gleichzeitig stieg der mittlere Porendurchmesser auf nahezu das Doppelte, d.h. von 16 µm auf 30 µm an. Das Porenvolumen der thermisch behandelten Probe ging um 29 % im Vergleich zur unbehandelten Probe zurück. Durch die gleichzeitige Zunahme des Porendurchmessers und die Verringerung der Porenoberfläche, sind die filtrationstechnischen Eigenschaften der thermisch behandelten Filterhilfsmittel zu erklären. Für die Erniedrigung der Druckdifferenz bei gleichzeitiger Erhöhung der Trübungswerte durch die Temperatureinwirkung, ist die Veränderung der Porengröße verantwortlich. Die thermische Aufbereitung bewirkt ein Verschmelzen der kleineren Poren. Somit sind nur noch die großen Poren offen, wodurch die Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen Kieselgur und Trübungsteilchen geringer geworden ist. Dadurch können mehr Trübungsstoffe den Filterkuchen passieren und die Trübungswerte steigen an. Da nur noch größere Poren offen sind, wird dem Flüssigkeitsstrom ein geringer Widerstand des Filterkuchens entgegengesetzt, d.h. der Kieselgurkuchen verdichtet sich nicht so schnell, wodurch die Druckdifferenz sinkt. Die Reduzierung der Poren durch den Verschmelzungsprozess wirkt sich erst ab einer Aufbereitungstemperatur von 650 °C negativ auf die Trübungswerte aus.

5.2.7 Beurteilung der REM-Aufnahmen von Kieselgur

Ziel der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen war es, Veränderungen in der Morphologie der Filterhilfsmittel zu finden, um dadurch deren unterschiedliche Filtrationseigenschaften zu erklären. Dies beinhaltet die Form und den Aufbau der Diatomeen, aber auch die Art der Oberfläche bzw. der Poren der einzelnen Partikel. Weiterhin sollten die Aufnahmen einen Überblick vermitteln, wie sich die thermische Aufbereitung auf die Gesamtprobe auswirkt. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass die mikroskopischen Proben keinen repräsentativen Durchschnitt der Gesamtcharge darstellen, sondern immer nur einen kleinen Ausschnitt, es lassen sich aber Tendenzen der Strukturveränderungen erkennen. Die thermische Behandlung der Kieselguren hat einen sehr starken Einfluss auf die Poren. D.h. je höher die Temperatur und je länger die Verweilzeit ist, desto

mehr Poren verschmelzen und es bleiben nur noch große Poren erhalten (siehe Abb. 4.9, 4.10 und 4.11).

5.2.8 Vergleich der Zetapotenziale der Filterhilfsmittel

Mit Hilfe der Zetapotenzialmessung erhält man Aufschluss über die Oberflächenladung der Filterhilfsmittel. Die thermische Behandlung der Filterhilfsmittel führt zu einer Verringerung (max. 13 %) der negativen Ladung der Filterhilfsmittel.

Des Weiteren wurde mittels Ladungsneutralisationstitation festgestellt, dass die thermisch behandelten Kieselgurproben einen geringeren Verbrauch an Polyelektrolyt und damit eine niedrigere Ladungsmenge haben als die vergleichbaren unbehandelten Kieselgurproben. Bei den behandelten Perliten ist dies nicht festzustellen. Hier führt die thermische Behandlung zu einer Steigerung des Polyelektrolytverbrauches und damit zu einer Erhöhung der Ladungsmenge. Die thermische Aufbereitung bewirkt ein Verschmelzen der kleineren Poren, wodurch die Oberfläche und somit auch die Oberflächenladung der behandelten Kieselguren im Vergleich zu den unbehandelten Kieselguren sinkt. Dies bewirkt, dass die Adsorptionskraft der Kieselgur, d.h. die Wechselwirkung zwischen Porenoberfläche und Trübungsteilchen, reduziert wird. Es waren allerdings keine Unterschiede bei Farbe der filtrierten Biere durch die geringere Adsorptionskraft der behandelten Kieselgurproben erkennbar.

5.2.9 Beurteilung der DSC-Kurven

Der Nullpunkt der DSC-Kurven ist der Übersichtlichkeit halber etwas gegeneinander verschoben. Bei den DSC-Kurven ist kein Unterschied zwischen der thermisch aufbereiteten und der unbehandelten Kieselgurprobe zu finden. Beide Kurven verlaufen identisch, und es finden dieselben chemischen Reaktionen statt, die sich in den aufgezeichneten Peaks darstellen. Die Verunreinigungen führen zu keinen Änderungen der Kurven, d.h. sie haben keinen Einfluss auf die chemischen Reaktionen.

6 Industriefiltrationen

Die Industriefiltrationen wurden anhand der Filtrationsdaten beurteilt, die über einen Zeitraum von mehreren Monaten bzw. 22 Filtrationszyklen in einer deutschen Brauerei unter Produktionsbedingungen gemessen und dokumentiert wurden. Die Filtrationsdaten beinhalten Filtrationsgeschwindigkeiten, Druckverläufe, Massen und Mischungsverhältnisse für Voranschwemmung und Dosage, Trübungen und die Sauerstoffwerte. Der eingesetzte Industriekerzenfilter weist folgende technische Daten auf [117]:

Tabelle 6.1: Technische Daten des Industriekerzenfilters

Industriekerzenfilter	Wert
Metallische Filterfläche	121 m ²
Einlaufdruck Kieselgurfilter	max. 8 bar
Anzahl der Kerzen	630 Stück
Filterleistung	500 hl/h
Filtrationsgeschwindigkeit	4,13 [hl/m ²]*h

Das Ziel bestand darin, die Filterhilfsmittel zu 100% durch thermisch aufbereitete Filterhilfsmittel zu ersetzen. Die Filtrationen wurden hinsichtlich der Art der verwendeten Filterhilfsmittel variiert.

Es wurden sowohl bei den Druckverläufen als auch bei den Trübungswerten, bei gleicher Filtrationsleistung und Einsatzmenge der Filterhilfsmittel, keine Verschlechterungen gegenüber Filtrationen mit nicht thermisch aufbereiteten Filterhilfsmitteln beobachtet.

Es konnte z.T. eine Verbesserung der Druckverläufe, d.h. ein geringerer Druckanstieg pro Stunde festgestellt werden. Exemplarisch für die durchgeführten Industriefiltrationen sind folgende zwei Filtrationen näher dargestellt.

Die erste Filtration (Vergleichsfiltration) entspricht einer betriebsspezifischen Kieselgurfiltration. Dafür werden die brauereieigenen Filterhilfsmittel eingesetzt und mit den brauereicharakteristischen Parametern filtriert.

Tabelle 6.2 zeigt die filtrationstechnischen Randbedingungen soweit diese aus betrieblichen Gründen veröffentlicht werden dürfen.

Tabelle 6.2 : Filtrationstechnische Randbedingungen der Brauerei

Filtrationsparameter	Wert
Gesamtanschwemmung	1,324 kg/m ²
1. Voranschwemmung	Perlite + Grobgur
2. Voranschwemmung	Grobgur + Mittelfeine Gur
Dosage	Mittelfeine Gur

Bei der zweiten Filtration (Versuchsfiltration) wurden die gleichen Filterhilfsmittel (Art und Masse) eingesetzt wie bei der Vergleichsfiltration, mit dem Unterschied, dass diese Filterhilfsmittel vor der Filtration thermisch behandelt wurden. Die für die Versuchsreihen verwendeten Kieselguren und Perlite wurden nach dem thermischen Verfahren der WTU aufbereitet. Alle anderen Parameter wurden nicht verändert.

Die folgenden zwei Abbildungen (6.1 und 6.2) stellen die Druckverläufe bzw. den Differenzdruck zwischen Einlauf- und Auslaufseite für die Vergleichs- und Versuchsfiltration dar.

In Abbildung 6.3 sind die Differenzdrücke auf der Einlaufseite des Kieselgurfilters zwischen Vergleichs- und Versuchsfiltration gegenübergestellt.

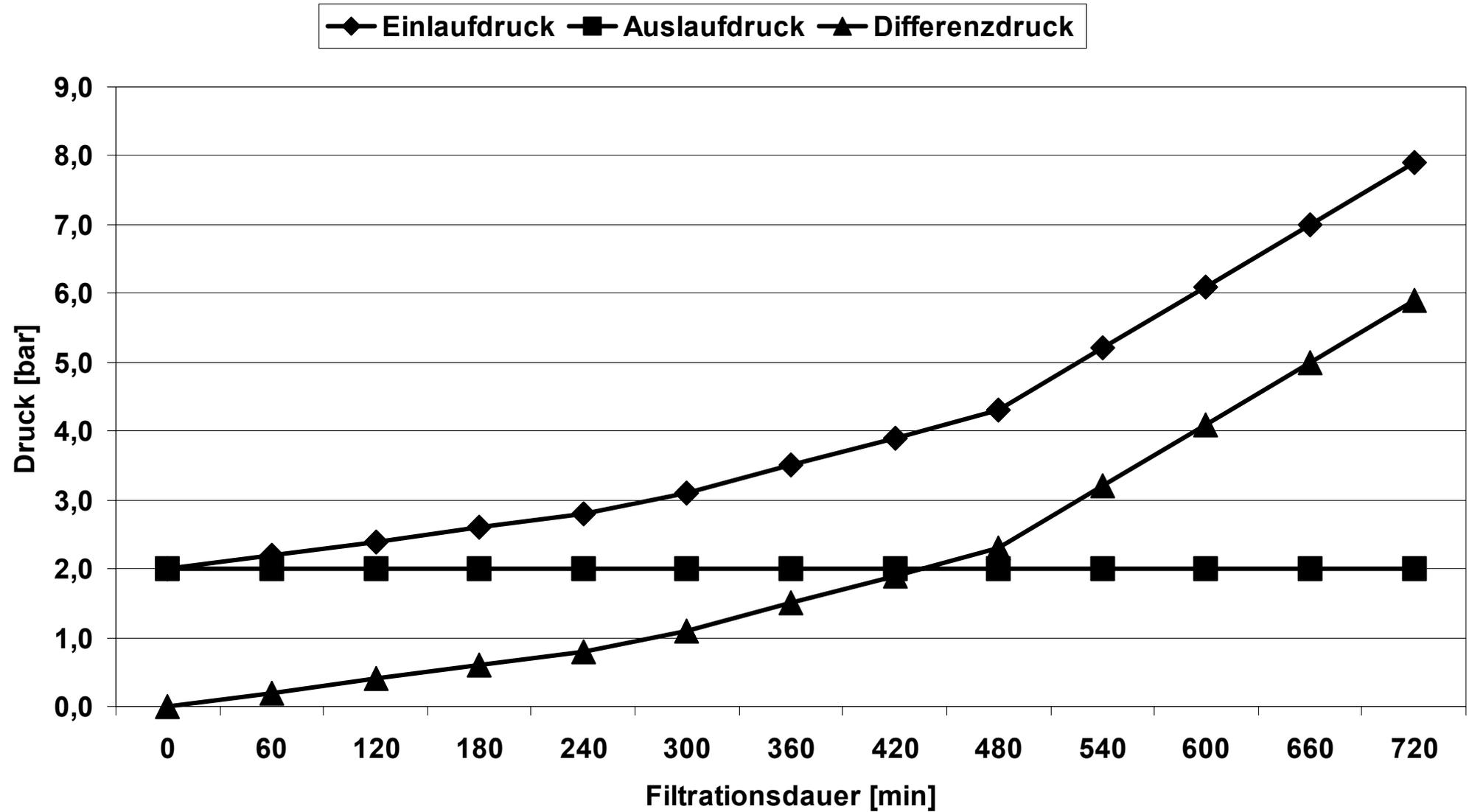


Abbildung 6.1: Darstellung der Druckverläufe bzw. des Differenzdruckes zwischen Einlauf- und Auslaufseite für die Vergleichsfiltration

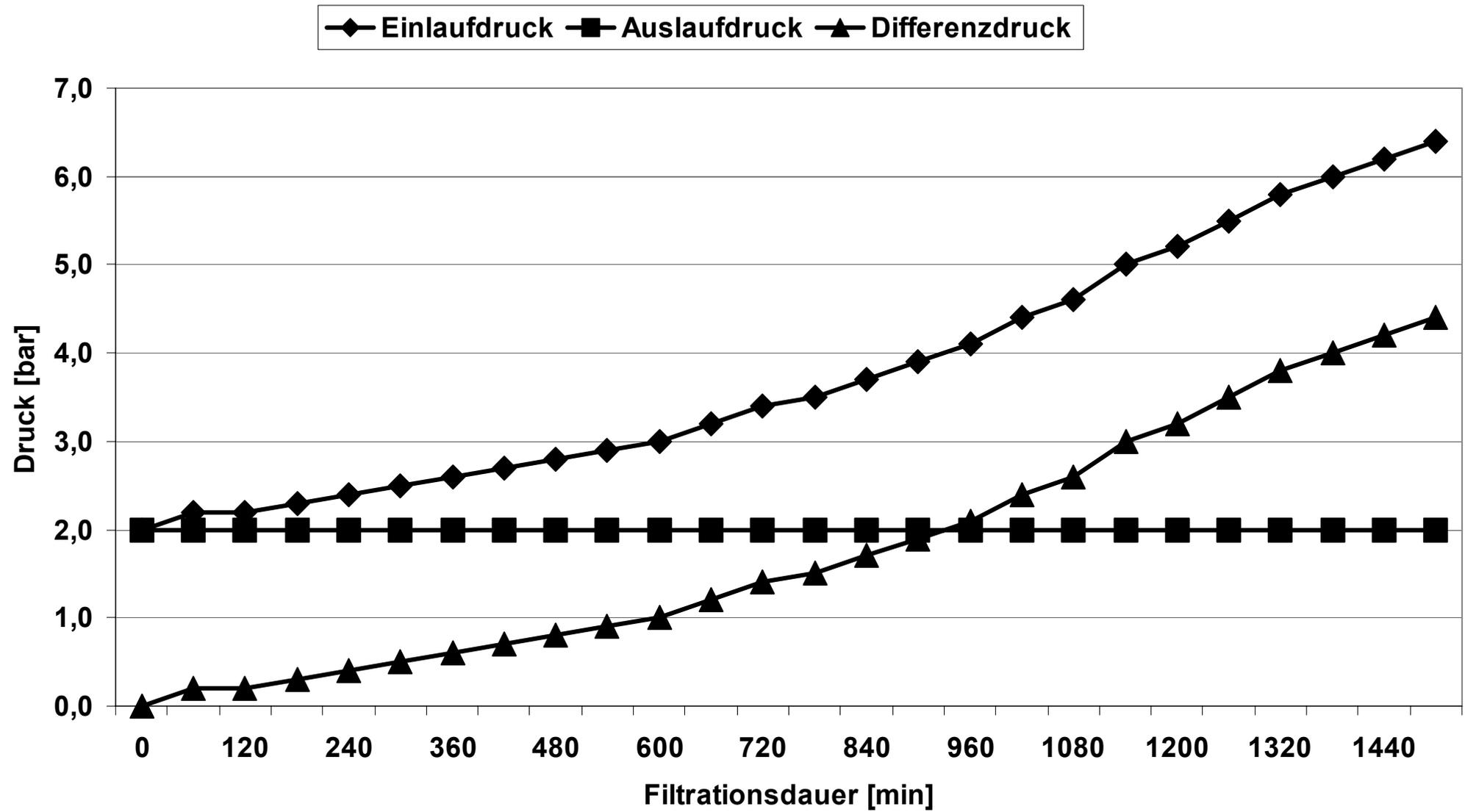


Abbildung 6.2: Darstellung der Druckverläufe bzw. des Differenzdruckes zwischen Einlauf- und Auslaufseite für Versuchsfiltration

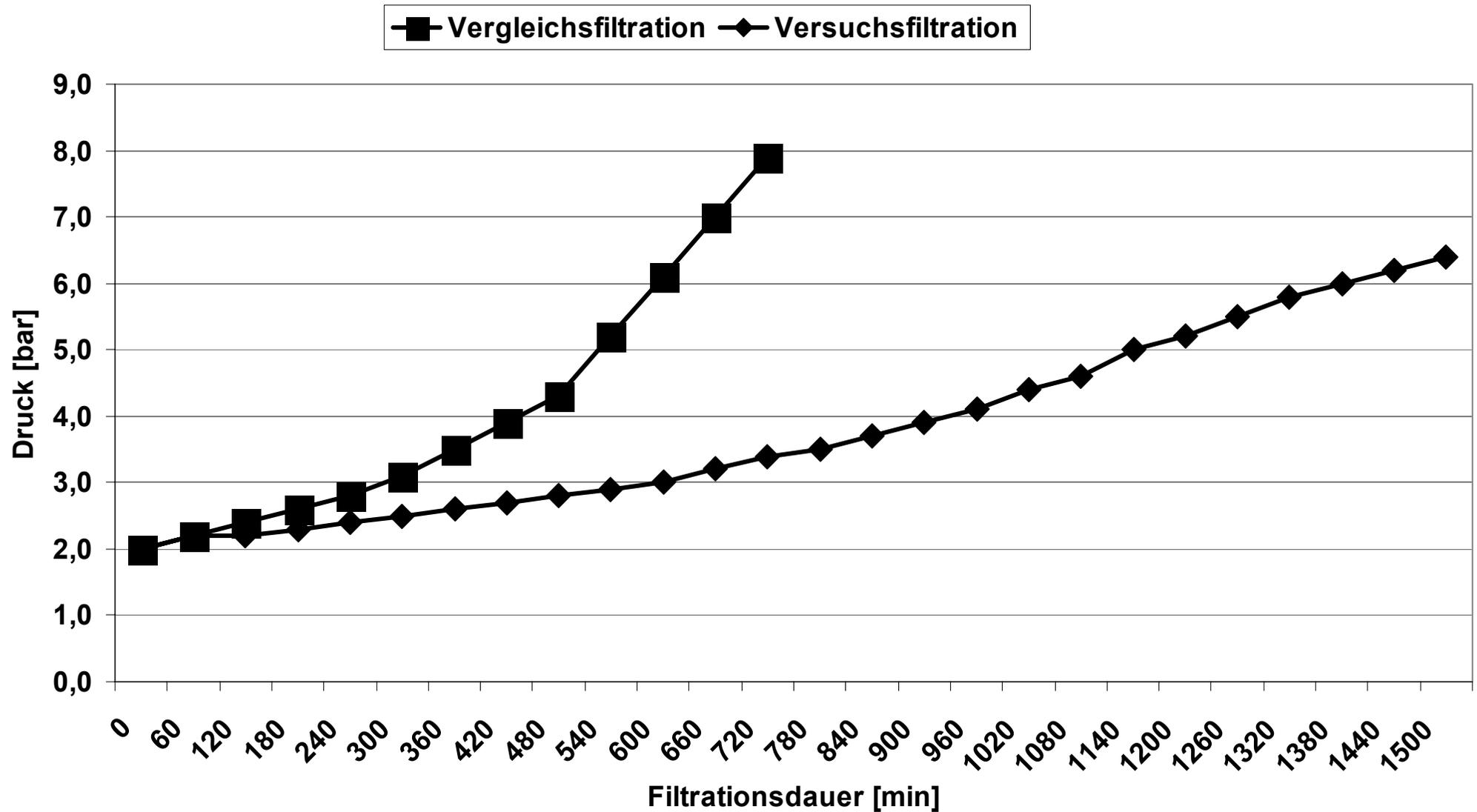


Abbildung 6.3: Vergleich der Differenzdrücke des Kieselgurfilters zwischen Vergleichs- und Versuchsfiltration

Die Vergleichsfiltration musste nach 12 Stunden beendet werden (s. Abb. 6.1), da der Einlaufdruck das maximale Niveau von 8 bar erreicht hatte.

Die Versuchsfiltration (s. Abb. 6.2) musste aus betrieblichen Gründen nach 25 Stunden abgebrochen werden, die nichts mit dem Kieselgurfilter zu tun hatten. Bei der Versuchsfiltration vollziehen sich der Anstieg der Druckdifferenz auf einem sehr gleichmäßig niedrigem Niveau, es ergibt sich ein stündlicher Druckanstieg von 0,18 bar, wohingegen bei der Vergleichsfiltration ein stündlicher Druckanstieg von 0,49 bar zu beobachten ist. Diese Druckdifferenzen wurden unter Produktionsbedingungen erreicht.

Die Kieselgurverbräuche lassen sich wie folgt darstellen:

Tabelle 6.3: Kieselgurverbrauch bei Vergleichs- und Versuchsfiltration

Parameter	Vergleichs-	Versuchsfiltration
Filtrierte Biermenge [hl]	6000	12500
Voranschwemmung [kg]	160	160
Dosagemenge [kg]	323	673
Gesamtkieselgurverbrauch [kg]	483	833
spezifischer Kieselgurverbrauch [g/hl]	80	66

Da Einzelergebnisse aus Versuchen nur einen unzureichenden Gesamtüberblick und kein allgemeines Urteil gestatten, wurden diese beiden Filtrationen ausgewählt, um den Unterschied zwischen Filtrationen mit bzw. ohne thermisch behandelten Filterhilfsmitteln zu verdeutlichen. Es wurden Filtrationen bis 12500 hl Bier pro Charge durchgeführt. Bei der Mehrzahl der Filtrationen bewegte sich der Kieselgurverbrauch im Bereich von 60 bis 85 g/hl Kieselgur für Voranschwemmung und Dosage, wobei festzustellen ist, dass die Filtrationen mit thermisch aufbereiteten Filterhilfsmitteln im Vergleich zu Filtrationen mit unbehandelten Proben eine geringere Druckdifferenz aufweisen sowie weniger Kieselgur eingesetzt werden muss.

Die O₂-Konzentrationen auf der Filtratseite lagen bei allen 22 durchgeführten Filtrationen zwischen 0,02 und 0,05 mg O₂ /l.

Die Trübungen wurden bei allen 22 durchgeführten Filtrationen mit einem In-Line-Trübungsmessgerät gemessen. Die über die jeweilige gesamte Filtrationszeit gemittelten Trübungen bewegten sich bei der 11°-Trübung zwischen 0,10 und 0,30 EBC.

Beurteilung:

Die thermisch aufbereiteten Filterhilfsmittel zu 100 % für die Voranschwemmung und Dosage einzusetzen, wurde in einer deutschen Brauerei erfolgreich validiert. Die Ergebnisse der Filtrationen im Technikumsmaßstab haben sich auch im industriellen Maßstab bestätigt, d.h. bei einer thermischen Aufbereitung der Filterhilfsmittel kann es zu einer Verringerung der Druckdifferenz pro Stunde bis zum Faktor 2 kommen, was somit zu einer Verdoppelung der Filterstandzeit führt. Daraus resultieren eine Reihe weiterer Vorteile:

- Reduzierung des Gesamtkieselgurverbrauchs
- Reduzierung des Wasserverbrauchs bei der Reinigung
- verkürzte Rüst- und Wartungszeiten
- vereinfachte Handhabung bei Betrieb und Wartung.

7 Zusammenfassung

In der deutschen Getränkeindustrie fallen jährlich ca. 70000 t Kieselgurschlamm an. Der größte Verursacher dieses Schlammes ist die Brauindustrie. Darüber hinaus wird Kieselgur als Filterhilfsmittel auch bei der Wein-, Sekt- und Fruchtsaftherstellung eingesetzt. Die Entsorgung der Kieselgurschlämme wird auf längere Sicht insbesondere im Hinblick auf die neue TA Siedlungsabfall immer kostenintensiver. Damit die Getränkeindustrie auch zukünftig ihre Kieselgurabfälle kostengünstig, umweltverträglich und vorschriftsmäßig entsorgen kann, sollten gleichzeitig zwei Wege verfolgt werden. Neben der Nutzung von alternativen Verwertungsmöglichkeiten, sollte auf eine Reduzierung des Kieselgurverbrauches bei der Anschwemmfiltration geachtet werden.

Im Rahmen der Promotion wurde durch experimentelle Untersuchungen ein thermisches Verfahren für Kieselgur, basierend auf dem WTU- Aufbereitungsverfahren, im Technikumsmaßstab entwickelt. Dabei wurden die Filterhilfsmittel bei Temperaturen zwischen 350 °C und 650 °C und Verweilzeiten zwischen 60 und 180 Minuten behandelt. Anschließend wurden die behandelten Filterhilfsmittel zur Kieselgurfiltration im Technikumsmaßstab eingesetzt.

Die Filtrationsversuche im Technikumsmaßstab wurden mit hellen Vollbieren der Bayerischen Staatsbrauerei Weihenstephan durchgeführt. Die Bieranalysen sowie die chemisch-technischen Analysen wurden nach den Vorschriften der MEBAK durchgeführt.

Die Filterhilfsmittel wurden ebenfalls nach den Vorschriften der MEBAK analysiert. Des Weiteren kamen folgende Untersuchungsmethoden an den Filterhilfsmitteln zum Einsatz:

- Korngrößenverteilung
- Röntgendiffraktometrie
- Spezifische Oberfläche
- Porengrößenanalyse
- Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen
- Zetapotenzial
- Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

Die thermisch behandelten Kieselguren wurden zu 100 % in der Filtration eingesetzt. Um eine Aussage darüber treffen zu können, welche Temperatur und Verweilzeit ein optimales Ergebnis in Bezug auf verbesserte Filtrationseigenschaften und längere Standzeiten des Filters liefert, wurden die aufgezeichneten Filtrationsdaten miteinander verglichen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass jede thermisch aufbereitete Kieselgurprobe gegenüber der Nullprobe (Kg A unbehandelt) einen niedrigeren Druckanstieg pro Stunde aufweist. Dadurch kann der positive Einfluss der Temperatureinwirkung auf die Kieselgur, in Bezug auf die Verbesserung der Qualitätseigenschaften, bestätigt werden.

Die besten Filtrationsergebnisse hinsichtlich der Druckdifferenz wurden bei einer Aufbereitungstemperatur von 500 °C und einer Verweilzeit der Kieselgur von 120 Minuten erreicht.

Bei der Auswertung der Trübungswerte dürfen nur die Kieselguren desselben Typs miteinander verglichen werden, nicht die verschiedenen Kieselgurtypen (Kg A mit Kg B oder X) untereinander, da es sonst zu Fehlinterpretationen kommen kann. Es ist jedoch feststellbar, dass die thermische Behandlung der Kieselguren im Vergleich mit den unbehandelten Kieselguren des selben Typus ab einer Behandlungstemperatur von 650 °C zu einer Erhöhung der Trübungswerte führt. Unterhalb von 650 °C ist der Temperatureinfluss auf die behandelten Kieselguren hinsichtlich der Trübungswerte nicht erkennbar.

Mit Hilfe der Analyseergebnisse wurden die erreichte Verbesserung der Filtrationseigenschaften der aufbereiteten Filterhilfsmittel diskutiert.

Bei den Untersuchungen nach MEBAK liegen die Werte bei den thermisch aufbereiteten Filterhilfsmitteln höher als bei den unbehandelten Proben.

Die thermische Behandlung der Kieselguren Typ A führt gegenüber den unbehandelten Proben zu keiner Änderung der Partikelgrößen, der Röntgenogramme und der DSC Kurven.

Änderungen ergaben sich bei der spezifischen Oberfläche, der Porengrößenanalyse, dem Zetapotenzial und den elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die filtrationstechnischen Eigenschaften der thermisch behandelten Filterhilfsmittel durch die gleichzeitige Zunahme des mittleren Porendurchmessers und die Verringerung der Porenoberfläche, zu

erklären sind. Für die Erniedrigung der Druckdifferenz durch die Temperatureinwirkung ist die Veränderung der Porengröße verantwortlich. Die thermische Aufbereitung bewirkt ein Verschmelzen der kleineren Poren. Somit sind nur noch die großen Poren offen, wodurch die Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen Kieselgur und Trübungsteilchen geringer geworden ist. Da nur noch größere Poren offen sind, wird dem Flüssigkeitsstrom ein geringerer Widerstand des Filterkuchens entgegengesetzt, d.h. der Kieselgurkuchen verdichtet sich nicht so schnell, wodurch die Druckdifferenz niedrig gehalten wird. Es ist erkennbar, dass die thermische Behandlung der Kieselguren erst ab einer Temperatur von ca. 650 °C die Trübung negativ beeinflussen bzw. höhere Trübungswerte aufweisen. Bei niedrigeren Behandlungstemperaturen findet zwar eine Veränderung des Kieselgurgefüges statt, dies hat allerdings auf die Trübung keinen Einfluss.

Die Beeinflussung der filtrationstechnischen Eigenschaften durch eine thermische Aufbereitung der Kieselguren ist von drei Parametern abhängig:

- Kieselgursorte
- Temperatur
- Verweilzeit

Die Ergebnisse der Filtrationen im Technikumsmaßstab haben sich auch im industriellen Maßstab bestätigt, d.h. bei einer thermischen Aufbereitung der Filterhilfsmittel kann es zu einer Verringerung der Druckdifferenz pro Stunde bis zum Faktor 2 kommen, was somit zu einer Verdoppelung der Filterstandzeit führt. Daraus resultieren eine Reihe weiterer Vorteile:

- Reduzierung des Gesamtkieselgurverbrauchs
- Reduzierung des Wasserverbrauchs bei der Reinigung
- verkürzte Rüst- und Wartungszeiten
- vereinfachte Handhabung bei Betrieb und Wartung.

8. Summary

Kieselguhr and diatomaceous earth (D.e.) is used world-wide in filtration for the food & beverage, the biotechnology, the pharmacy and the chemical industries. In the German brewing industry the annual amount of kieselguhr slurry accrues to about 70.000 t. The disposal of kieselguhr slurry becomes more and more problematically, regarding to the new TA Siedlungsabfall, which entries into force in 2005. Therefore it is important to develop a conclusive concept, ensuring a cost-effective and environment-friendly way to dispose or to reduce the D.e. usage.

In the course of this work, a thermal technique for kieselguhr based on the thermal technique developed by WTU – Wärmetechnik und Umweltschutz GmbH, permits now, to improve diatomaceous earth in a laboratory scale.

An ideal operating temperature and dwelling time of the kieselguhr during the preparation process have been found through experimental tests at a test filter unit. The best filtration results have been achieved at an operating temperature of 500 °C and a dwelling time for the kieselguhr in the preparation oven of 120 minutes. Considering the effects of the preparations of kieselguhr for the practical use, a slower increase of the pressure differential at the filter unit and an improvement of the filter life are the results. By that means the filter unit is working more economic, without impairing the clearing capability.

The beer filtration characteristics of the improved D.e. were examined in numerous beer filtrations on a laboratory scale. The improved D.e. is applied by 100 % in two pre-coating layers and also for the continuous dosing . For the pre-coat layer perlite, coarse, medium kieselguhr and D.e. were used, in amount of 600 – 1200 g/m². For the continuous dosing medium kieselguhr and D.e. is used, in amount of 50 – 100 g/hl. The average of the filtration performance was about 4 hl/m²*h.

Unfiltered pilsner beer with an amount of 0.5 million yeast cells per ml was engaged. It could be demonstrated, on a laboratory scale, that with kieselguhr slurry treated by 550° C and a dwelling time for the kieselguhr in the preparation oven of 120 minutes a improved D.e. with good, or nearly better technological characteristics, regarding pressure differential, haze and filter life could be produced.

22 filtrations in a German brewery of repute affirm the results of the laboratory experiments. Improved D.e. was used to 100%. Substantially better filtration characteristics showed up by the thermal improved D.e. compared towards the new D.e..

9. Literaturverzeichnis

- [1] Oechsle, D. und Beck, H.: Von den Anfängen zur heutigen Filtrationstechnik. Jubiläumsausgabe Flüssiges Obst 9a, 1983, S. 512 – 517
- [2] Patentschrift Nr. 5159, 29 Mai 1879, Deutsches Kaiserliches Patentamt
- [3] Thausing, J.E.: Die Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfiltration. Leipzig, Verlag Gebhardt, 3. Auflage, 1888
- [4] Van den Dries, A.: Bull. Anc. Et. Brasserie Louvain. 1938
- [5] De Clerk, J.: Lehrbuch der Brauerei. Berlin, VLB, 1950, S. 461 – 462
- [6] Narziß, L.: Abriß der Bierbrauerei. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1995
- [7] Meier, J.: Moderne Filtration. Brauwelt 1993, Nr. 20, S. 856-862
- [8] Ruß, W.: Möglichkeiten zur Verwertung der Reststoffe Treber, Kieselgurschlamm und Altetiketten bei der Herstellung von Asphaltbeton und Ziegeln. Technische Universität München, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie; Dissertation 1995
- [9] Penschke, A.: Konservierung von Trebern und Kieselgurschlamm für einen Einsatz in Ziegeln und Kalksandstein. Technische Universität München, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie; Dissertation 1998
- [10] Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall): Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (vom 14. Mai 1993, Bundesanzeiger. S. 4967 und Beilage)

- [11] Knirsch, M.; Penschke, A. und Meyer-Pittroff, R.: Die Entsorgungssituation für Brauereiabfälle in Deutschland. Brauwelt 1997, Nr. 33/34, S. 1322 -1326
- [12] Ruß, W. und Meyer-Pittroff, R.: Rechtliche Vorschriften für Kieselgur. Brauwelt 2001, Nr. 9/10, S. 343 -346
- [13] Meier, J.: Filtration und Stabilisierung. Praxishandbuch der Brauerei, Hamburg, Behr's Verlag, 2000, S. 43 – 46
- [14] Müller, E.: Grundzüge der Verfahrenstechnik. Band 2, Aarau, Verlag Sauerländer, 1983, S. 127 – 136
- [15] Gösele, W.: Filterapparate – eine Übersicht. Aufbereitungstechnik 1977, Nr. 5, S. 210 - 214
- [16] Hemming, W.: Verfahrenstechnik, 8. Auflage, Würzburg, Vogel Fachbuch, 1999, S. 41 – 56
- [17] Gasper, H.; Oechsle, D. und Pongratz, E.: Handbuch der industriellen Fest/Flüssig Filtration. Weinheim, Wiley –VCH Verlag, 2000, S. 1 - 21
- [18] Ward; S.: Liquid filtration theory. Filtration Principles and Practices, New York, Base, 1987
- [19] Sommer, K.: Verfahrenstechnische Grundlagen der Filtration. Handbuch Filtrationstechnisches Symposium, Freising, 2000, S. 5 - 7
- [20] De Clerk, J.: Lehrbuch der Brauerei. Berlin, VLB, 1964
- [21] Kunze, W.: Technologie Brauer und Mälzer. VLB Verlagsabteilung, Berlin, 1998, S. 439 - 467
- [22] Weisser, H.; Vogelpohl, H. und Gottlieb, D.(Hrsg.): Vorlesungsskript Brauereianlagen, 5. Auflage, Freising, 1997

- [23] Devreux, A.: Die Filtrationsverfahren in der Brauerei. Brauwissenschaft 1980, Nr. 1, S. 16
- [24] Heyse, U.: Handbuch der Brauerei-Praxis, 3. Auflage, Nürnberg, Carl Getränke Fachverlag, 1995, S. 198 – 203, 294 – 295
- [25] Hauser, G.: CO₂-Erhaltung. Freising, Der Weihenstephaner, 1989, Nr. 1, S. 43 – 49
- [26] Schur, F.: Bierfiltration und Einflüsse auf die Bierfiltrierbarkeit. Proceedings of the EBC Congress, Zürich, 1989, S. 376
- [27] Annemüller, G.: Über die Filtrierbarkeit des Bieres – Beurteilung und Einfluß der Inhaltsstoffe. Monatszeitschrift für Brauwissenschaft 1991, Nr. 2, S. 129
- [28] Eifler, K.: Untersuchungen zur Bierfiltration. Technische Universität Berlin, Fachbereich Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie; Dissertation 1974, S. 5 - 28
- [29] Wange, E.: Studium ausgewählter Würze- und Bierinhaltsstoffe unter dem Gesichtspunkt der Filtrierbarkeit von Bier. Technische Universität Berlin, Fachbereich Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie; Dissertation 1986, S. 97
- [30] Eiselt, G.: Untersuchungen über hochmolekulares β – Glucan. Technische Universität Berlin, Fachbereich 15 Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie; Dissertation 1995, S. 4
- [31] Narziß, L.: β -Glucan und Filtrierbarkeit. Brauwelt 1992, Nr. 37, S. 1696 – 1706
- [32] Esser, K.D.: Zur Messung der Filtrierbarkeit. Monatszeitschrift für Brauerei, 1972, S. 145

- [33] Zürcher, C.: Vorhersage der Filtrierbarkeit von Bier. Monatszeitschrift für Brauerei, 1972, S. 179

- [34] Raible, K. und Bantleon, H.: Über die Filtrationseigenschaften von Bier. Monatszeitschrift für Brauerei, 1968, S. 278

- [35] Kreis, S. und Back, W.: Neue Aspekte der Filtrierbarkeit von Bier. Proceedings of the EBC Congress, Cannes, 1999, S. 781

- [36] Lindemann, B.: Bewertung der Kieselgurfiltration von Bier. Technische Universität Berlin, Fachbereich 15 Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie; Dissertation 1992, S. 119

- [37] Annemüller et al.: Verbesserung der Bierfiltrierbarkeit. Brauwelt 1993, Nr. 9, S. 365 – 383

- [38] Kreis, S. und Back, W.: Möglichkeiten der Vorhersage von Würzen und Bier. Handbuch Filtrationstechnisches Symposium, Freising, 2000, S. 38 - 44

- [39] Batchvarov, V. und Chapon, L.: Vorausbestimmung der kolloidalen Bierhaltbarkeit. Monatschrift für Brauwissenschaft, 1985, Nr. 8, S. 331 – 342

- [40] Geiger, E.; Briem, F. und Papp, A.: Versuche zur kolloidalen Stabilität und ihre Verbesserungsmöglichkeiten. Der Weihenstephaner 1998, Nr.4, S. 205 – 207

- [41] Papp, A.; Winnewisser, E. und Geiger, E.: Untersuchung zur Vorhersage der kolloidalen Stabilität im unfiltrierten Bier. Der Weihenstephaner 1999, Nr.4, S. 164 – 169

- [42] Papp, A.: Erarbeitung von Beurteilungskriterien zur Vorhersage der Stabilisierbarkeit und der chemisch-physikalischen Stabilität im unfiltrierten Bier. Technische Universität München, Lehrstuhl für Technologie der Brauerei II; Dissertation, 2000, S. 2 – 10
- [43] Schlenker, R.; Thoma, S. und Oechsle, D.: Die Bierstabilisierung mit PVPP im Recycling – Stand der Technik. Brauwelt 1999, Nr. 18, S. 794 – 800
- [44] Anger, H.M.: Über die Stabilisierung von Bier unter besonderer Berücksichtigung der Polyphenole. Technische Universität Berlin, Fachbereich 13 Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie; Dissertation 1983, S. 14 - 30
- [45] Back, W.; Leibhard, M. und Bohak, I.: Kurzzeiterhitzung – Membranfiltration – Biologische Sicherheit im Vergleich – Vor- und Nachteile beider Verfahren. Brauwelt 1990, Nr. 37, S. 1581 – 1587
- [46] Nitzsche, F.: Mikrobiologische Filtrationskontrolle. Handbuch Filtrationstechnisches Symposium, Freising, 2000, S. 12 – 15
- [47] Jacob, F.; Jäger, E. und Ohmann, E.: Kompendium der Botanik. 2.Auflage, Leipzig, VEB Gustav Fischer Verlag 1983
- [48] Keil, H.: Was genau ist Kieselgur ?. Brauindustrie 1997, Nr. 4, S. 216 – 218
- [49] Fischer, W.: Weltsituation auf dem Gebiet der Gewinnung, Aufbereitung und Anwendung sowie des Vertriebes von hochwertigen Kieselgurerzeugnissen. Powder Magazine 1990, Nr. 9
- [50] Fischer, W.: Kieselgur + Zellulose = ?. Chemag AG, Frankfurt am Main. Der Kieselguru 1995, Nr. 13
- [51] Gerstl, F.X.: Filterhilfsmittel. Brauwelt 1984, Nr. 4, S. 120 – 126

- [52] Reuther, H.: Über Filterhilfsmittel auf Diatomeen- und Perlitbasis. Brauwelt 1965, Nr. 6/7, S. 77 – 80
- [53] Paschen, S.: Kieselgur – Gewinnung, Aufbereitung und Verwendung. Erzmetall 1986, Nr. 4, S. 158 – 161
- [54] Krüger, E. und Anger, H.-M.: Kennzahlen zur Betriebskontrolle und Qualitätsbeschreibung in der Brauwirtschaft. Hamburg: Behr, 1992
- [55] Gercid GmbH Berlin: Kieselgur Qualität. Brauwelt 1997, Nr. 1, S.13
- [56] Krebs, H.: Grundzüge der organischen Kristallchemie. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1967, S. 340 - 349
- [57] Emons, H. et al.: Lehrbuch der Technischen Chemie. 5. Auflage, Leipzig, VEB Verlag, 1988, S. 319 – 328
- [58] Bargel, H. et al.: Werkstoffkunde. 5. Auflage, Düsseldorf, VDI – Verlag, 1988, S. 3 - 11
- [59] Mörtel, H.: Persönliche Mitteilung. Institut für Werkstoffwissenschaften, Friedrich Alexander Universität Erlangen – Nürnberg, 2000
- [60] Periodensystem
- [61] Falbe, J. und Regitz, M.: Römpp Chemie Lexikon. Stuttgart, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, 1992, S. 4163 - 4165
- [62] Liebau, F.: Fortschritte auf dem Gebiet der Kristallchemie der Silikate. Opladen, Westdeutscher Verlag, 1978, S. 7 –12, 27 – 46
- [63] Stern, H.: Grundlagen der Technologie der Keramik. Mainz, Gantner Verlag, 1980, S. 24 - 36

- [64] Fanzott, S.: Technische Keramik. Landsberg, Verlag Moderne Industrie, 1987, S. 14 - 23
- [65] Mörtel, H.: Persönliche Mitteilung. Institut für Werkstoffwissenschaften, Friedrich Alexander Universität Erlangen – Nürnberg, 2001
- [66] Fischer, W et al.: Die Kieselgur – wichtigstes Filterhilfsmittel der Anschwemmfiltration. Brauwelt 1997, Nr. 15, S. 544 - 548
- [67] Dülsen, R.; Fischer, W.; Plank, A.; Schnick, T.: Die Kieselgur - wichtigstes Filterhilfsmittel der Anschwemmfiltration in Kombination mit anderen Filterhilfs- und Klärmitteln, Brauwelt 1997, Nr. 45, S. 2056-2059
- [68] MEBAK e. V. – Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission: Methodensammlung der Mitteleuropäischen Analysenkommission. Band IV, 2. Auflage 1998, S. 651 – 659
- [69] N.N: Entwurf der 5.Novelle des Abfallgesetzes. Abfallwirtschafts-Journal 1992 Nr. 9, S. 690-693
- [70] Hodenberg, v. G. W.; Sulke, K.; Rasp, H.; Glauchau, M.: Kieselgurentsorgung auf landwirtschaftliche Flächen. Brauwelt, 1987, Nr. 23, S. 1046 - 1080
- [71] Schildbach, R.: Ein neues Bio-Filter-Kieselgur-Entsorgungssystem. Brauwelt, 1988, Nr. 50/51, S. 2370-2378
- [72] N.N.: Hefe – Kieselgurschlamm – Kalk – Behandlungsanlage. Uelzener Maschinenfabrik – Technische Information 26/89
- [73] Sommer, G.: Die nasse Aufbereitung der gebrauchten Kieselgur in der Brauerei. Brauwelt, 1988, Nr. 17, S. 666 – 669

- [74] N.N.: Forschungsprojekt „Aufbereitung von Brauereifilterrückständen“. 2000, TU Clausthal, Institut für Aufbereitung und Deponietechnik, S. 1 - 5
- [75] Finis, P.; Galaske, H.: Recycling von Brauerei-Filterhilfsmittel – Tremonis-Verfahren bewährt sich in NRW, Düsseldorf/Dortmund, Brauwelt 1988, Nr. 49, S. 2332 – 2336
- [76] Schutzrecht DE 19911520 A1: FNE Forschungsinstitut für Nichteisen Metalle GmbH
- [77] Maiwald, R., Hebmüller, K., Böhme, K., Jürgens, F.: Neues Verfahren zur thermischen Regenerierung von Kieselgur, Freiberg (Sachsen), Brauwelt, 1999, Nr. 44, S. 2044 – 2051
- [78] Höhn, G., Schmid, N., Meyer-Pittroff, R., Nitzsche, F.: Einsatz von thermisch regenerierter Kieselgur bei der Bierfiltration. TU-München-Weihenstephan, Der Weihenstephaner 1999, Nr. 4, S. 172 – 173
- [79] IARC Monographs Volume 68
- [80] Arbeitsschutzgesetz vom 07.08.1996; Änderung durch Artikel 6c vom 19.12.1998
- [81] N.N.: Arbeits-Sicherheits-Information 8.02/94 Kieselgur. Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gaststätten, Mannheim, 1999
- [82] MAK- und BAT-Werte-Liste 1999 der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Wiley VCH Verlag, 1999
- [83] N.N.: Nachtrag zur MAK-Begründung für Quarzstaub der Deutschen Forschungsgemeinschaft. 1999
- [84] Ruß, W.: Rechtliche Vorschriften für Kieselgur. Handbuch Filtrationstechnisches Symposium, Freising, 2000, S. 49 – 56

- [85] Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz vom 09.02.1997
- [86] Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz vom 27.09.1994 mit Änderungen vom 03.05.2000
- [87] Bestimmungsverordnung überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung. Bonn, Bundesgesetzblatt, 1996
- [88] Bestimmungsverordnung besonders überwachungsbedürftige Abfälle. Bonn, Bundesgesetzblatt, 1996
- [89] Europäische Kommission: Richtlinie 2000/532/EG. Brüssel, Amtsblatt Nr. L 226, 2000, S. 3 – 4
- [90] Bioabfallverordnung. Bonn, Bundesgesetzblatt Teil 1 Nr. 65, 1998
- [91] Düngemittelverordnung. Bonn, Bundesgesetzblatt Teil 1 Nr. 42, 1999
- [92] Isenberg, R.: Persönliche Mitteilung. KHS Processtechnik GmbH, Dortmund, 1999
- [93] ProMinent GmbH, Prospekt Dosierpumpe Gamma G/4b 1203
- [94] Variomag, GmbH, Prospekt Magnetrührer COMPACT HP 1
- [95] Heidolph GmbH, Prospekt Bierpumpe PD 5230
- [96] Cornelius GmbH, Prospekt Vertikaler Kühler Eurotex 100
- [97] Krohne GmbH, Prospekt Durchflussmessgerät IFM 6080 K
- [98] Sigrist Photometer AG, Prospekt Trübungsmessgerät DualScat
- [99] Ahlborn Messgeräte GmbH, Prospekt Messwertaufnehmer

- [100] Rogner, A.: Einsatzgebiete der photometrischen Trübungsmessung in der Brauerei. Handbuch Filtrationstechnisches Symposium, Freising, 2000, S. 8 – 11
- [101] Sommer, K.: Beugungszähler. Skript für das Praktikum in Verfahrenstechnik, Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde der TU-München-Weihenstephan, Freising, S. 1.15 – 1.19
- [102] Gerthsen, X und Kneser, X.: Taschenbuch Physik, Düsseldorf, 1995
- [103] DIN 66131: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett, Teller (BET), Ersatz für Ausgabe 10.73 (1993), S. 1 – 5
- [104] Lange, R. und Blödorn, J.: Das Elektronenmikroskop TEM und REM. Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1981
- [105] Stern, O.: Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht. Zeitung der Elektrochemie, 1924, S. 508 – 517
- [106] Smoluchowski, M.: Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus. 2. Auflage, Leipzig, Barth Verlag, 1921, S. 366
- [107] Nitsche, R. und Simon, F.: Bestimmung des Zetapotentials aus Messungen der elektrophoretischen Mobilität. tm, 1997, S. 106 – 113
- [108] Müller, R.: Zetapotentialmessung und Partikelladung in der Laborpraxis. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1996
- [109] Jacobasch, H et al.: Bestimmung des Zetapotentials aus Strömungspotential und Strömungsmessungen. tm, 1996, S. 447 – 452
- [110] Müttek Analytic GmbH: Prospekt Partikelladungsdetektor PCD 02

- [111] Illberg, V.: Untersuchung des Abscheidemechanismus von Submikronpartikeln an Membranen. Technische Universität München, Lehrstuhl für Maschinen und Apparatekunde; Dissertation 1996
- [112] DIN 51005: Bestimmung der Dynamischen Wärmestrom Differenz Kalorimetrie (DKK)
- [113] www.gwd.de/~upmp/arbeitsgruppe/dsc.html
- [114] Mörtel, H. und Ebert, R.: Die thermoanalytische Charakterisierung von CSH Phasen mittels DSC. Internationales Symposium über die Beziehung zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe, 1978, Vortrag 17
- [115] WC Heraeus GmbH: Prospekt Typ HR 260
- [116] Mörtel, H.: Persönliche Mitteilung. Institut für Werkstoffwissenschaften, Friedrich Alexander Universität Erlangen – Nürnberg, 2001
- [117] Nitzsche, F.: Persönliche Mitteilung. König - Brauerei GmbH & Co. KG, Duisburg, 2000

Anhang

<u>Abbildungsverzeichnis:</u>	Seite
Abbildung 2.1: Physikalische Grundprinzipien der Fest-Flüssig-Trennung	8
Abbildung 2.2: Grundprinzip von Kuchen-, Tiefen- und Querstromfiltration	10
Abbildung 2.3: Trennbereiche für die wichtigsten, druckb. Trennprozesse	11
Abbildung 2.4: p-v-Diagramm zur Bestimmung der Parameter s und β bei $\frac{dV}{dt} = konst.$	17
Abbildung 2.5: $\frac{t}{V}$ -Diagramm zur Bestimmung der Parameter s und β bei $\Delta p = konst.$	18
Abbildung 2.6: Verfahrenswege bei der Bierfiltration	21
Abbildung 2.7: Kerzenfilter (aufgeschnitten)	23
Abbildung 2.8: Einflussfaktoren auf die Filtrierbarkeit	27
Abbildung 2.9: Drei Einflussfaktoren auf die Filtrierbarkeit von Bier	28
Abbildung 2.10: Bildung von Eiweiß-Gerbstoffverbindungen	31
Abbildung 2.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kieselgelen	33
Abbildung 2.12: Fließbild der Kieselguraufbereitung	41
Abbildung 2.13: Modifikationen des SiO ₂ , Kristallsysteme	46
Abbildung 2.14: Vollständiges Phasendiagramm von SiO ₂	47
Abbildung 2.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Perliten	53
Abbildung 2.16: Einflüsse von Kieselgur auf Boden und Pflanzen	57
Abbildung 2.17: Nasse Aufbereitung von Kieselgur nach Sommer	61
Abbildung 2.18: Thermische Aufbereitung der Kieselgur nach Tremonis	63
Abbildung 2.19: Verfahrensschema der Kieselguraufbereitung nach FNE	65
Abbildung 2.20: WTU-Aufbereitungsanlage	67
Abbildung 2.21 Filtration als „black-box“	71
Abbildung 3.1: Technikumsfilteranlage	76
Abbildung 3.2: Fließschema des Technikumfilters	77
Abbildung 3.3: Filterkerze	79

Abbildung 3.4: Kerzenfilter nach der Voranschwemmung	83
Abbildung 3.5: Vorlauf	84
Abbildung 3.6: Schichten bei der Anschwemmfiltration	85
Abbildung 3.7: Typische Streulichtverteilungen einiger ausgewählter Stoffe	87
Abbildung 3.8: Prinzipskizze eines Beugungszählers	93
Abbildung 3.9: Modellvorstellungen nach Stern	98
Abbildung 3.10: Zusammenhang zwischen Strömungs- und Zetapotenzial	104
Abbildung 3.11: Aufbereitung im Technikumsmaßstab	106
Abbildung 4.1: Korngrößenverteilung un behandelter Kieselgur vom Typ Kg A	120
Abbildung 4.2: Korngrößenverteilung behandelter Kieselgur vom Typ Kg A	121
Abbildung 4.3: Korngrößenverteilung Kieselgur vom Typ Kg B	122
Abbildung 4.4: Röntgendiffraktometrie un behandelter Kieselgur vom Typ Kg A	123
Abbildung 4.5: Röntgendiffraktometrie behandelter Kieselgur vom Typ Kg A	124
Abbildung 4.6: Adsorptionsisotherme der Kieselguren Typ A	126
Abbildung 4.7: Porenverteilung (Volumen, Fläche) der Kieselguren Typ A unbehandelt	127
Abbildung 4.8: Porenverteilung (Volumen, Fläche) der Kieselguren Typ A behandelt	127
Abbildung 4.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kg A un behandelt	130
Abbildung 4.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kg A behandelt (500 °C und 120 min)	131
Abbildung 4.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kg A behandelt (650 °C und 180 min)	132
Abbildung 4.12: DSC Kurve von Kieselgur Typ A	135
Abbildung 4.13: DSC Kurve von Kieselgur Typ X	136
Abbildung 4.14: DSC Kurve von Kieselgur Typ B	137
Abbildung 5.1: Druckdifferenzen der Proben mit den niedrigsten Druckdifferenzen bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten	141
Abbildung 5.2: Druckdifferenzen der 500 °C-Proben bei unterschiedlichen Verweilzeiten über die Zeit	144
Abbildung 5.3: Vergleich der Druckdifferenzen von unterschiedlich thermisch aufbereiteten Kieselguren	147
Abbildung 5.4: 25°-Trübungswerte von unterschiedlich	

thermisch aufbereiteten Kieselguren	149
Abbildung 5.5: 90°-Trübungswerte von unterschiedlich thermisch aufbereiteten Kieselguren	150
Abbildung 6.1: Darstellung der Druckverläufe bzw. des Differenzdruckes zwischen Einlauf- und Auslaufseite für die Vergleichsfiltration	160
Abbildung 6.2: Darstellung der Druckverläufe bzw. des Differenzdruckes zwischen Einlauf- und Auslaufseite für Versuchsfiltration	161
Abbildung 6.3: Vergleich der Differenzdrücke des Kieselgurfilters zwischen Vergleichs- und Versuchsfiltration	162

Formelverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m ²
c	Feststoffgehalt der Suspension	kg/m ³
d	Dicke des Filterkuchens	m
dV/dt	Volumenstrom	m ³ /s
f	Permeabilität	m ²
k	Kuchenwiderstand	m ⁻¹
K	Konzentrationwiderstand	-
O	spezifische Oberfläche	m ⁻¹
r	Filtrationswiderstand	m ⁻¹
s	Stüttschichtwiderstand	m ⁻¹
t	Zeit	s
V	Volumen	m ³
Y	Ordinatenabschnitt	
Δp	Druckdifferenz	kg/m*s ²
β	spezifischer Kuchenwiderstand	m ⁻²
ε	Porosität	kg/m*s ²
φ	Winkel	°
η	dynamische Viskosität	kg/m*s

Formel 1:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p * A}{\eta * r}$$

Formel 2:

$$r = k + s = s + (d * \beta)$$

Formel 3:

$$f = \frac{\varepsilon^3}{K * O^2 * (1 - \varepsilon)^2} \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{f}$$

Formel 4:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p * A * \varepsilon^3}{\eta * d * K * O^2 * (1 - \varepsilon)^2}$$

Formel 5:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A * \Delta p}{\eta * (s + (d * \beta))}$$

Formel 6:

$$d = c * \left(\frac{V}{A} \right)$$

Formel 7:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A * \Delta p}{\eta * \left(s + \beta * \frac{c * V}{A} \right)}$$

$$\frac{dV}{dt} = \text{konst. und } \Delta p = \Delta p_{\max}$$

Formel 8:

$$\Rightarrow V_{\max} = \left(\frac{A * \Delta p}{\eta * \frac{dV}{dt}} - s \right) * \frac{A}{\beta * c}$$

Formel 9:

$$\Rightarrow t_{\max} = \frac{V}{\frac{dV}{dt}} = \left(\frac{A * \Delta p_{\max}}{\eta * \frac{dV}{dt}} - s \right) * \frac{A}{\frac{dV}{dt} * \beta * c}$$

Formel 10:

$$\Rightarrow \Delta p = \frac{\eta * \beta * c * \frac{dV}{dt}}{A^2} * V + \frac{\eta * s * \frac{dV}{dt}}{A}$$

Formel 11:

$$\Rightarrow \tan \varphi = \frac{\eta * \beta * c * \frac{dV}{dt}}{A^2} \text{ und } Y = \frac{\eta * s * \frac{dV}{dt}}{A}$$

$\Delta p = \text{konstant}$

Formel 12:

$$\Rightarrow t = \frac{\eta * (c * V^2 * \beta + 2 * A * V * s)}{2 * A^2 * \Delta p}$$

Formel 13:

$$\Rightarrow V = \frac{\sqrt{\eta^2 * s^2 * A^2 + 2 * \eta * A^2 * \beta * c * \Delta p * t - \eta * s * A}}{\eta * \beta * c}$$

Formel 14:

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta * \beta * c}{2 * A^2 * \Delta p} * V + \frac{\eta * s}{A * \Delta p}$$

Formel 15:

$$\Rightarrow \tan \varphi = \frac{\eta * \beta * c}{2 * A^2 * \Delta p} \text{ und } Y = \frac{\eta * s}{A * \Delta p}$$

Analysenformeln:

$$\text{Formel 16: Wassergehalt} = \frac{\text{Gewichtsverlust [g]} * 100}{\text{Eingewogene Probe [g]}}$$

$$\text{Formel 17: Glühverlust} = \frac{\text{Gewichtsverlust [g]} * 100}{\text{Eingewogene Probe [g]}}$$

$$\text{Formel 18: Eisen} = \frac{\text{Eisen im Filtrat abzgl. Blindwert [mg/l]} * \text{Extraktionsvol. [ml]}}{\text{Eingewogene Probe [g]} * 10}$$

$$\text{Formel 19: Naßdichte} = \frac{\text{Eingewogene Probe [g]}}{\text{Volumen [ml] des abgesetzten Filterkuchens nach 24 h}}$$

$$\text{Formel 20: Wasserwert} = \frac{76,8}{\text{Zeit [min] für 100 ml ausfließende Filtratmenge}}$$

Formel 21:

B (darcy) = $(5,07 * \mu * h) / t$ bei konstanten Druck von $0,2 * 10^5$ Pascal

B = Durchlässigkeit in Darcy [kg/s^2]

μ = Viskosität [$\text{kg/m} * \text{s}$]

h = Dicke des Filterkuchens [m]

t = Zeit [s]

$$\text{Formel 22: } n * \lambda = 2 * d * \sin \theta$$

n = Reflexionsordnung

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]

d = Netzebenenabstand der Substanz [\AA]

θ = Winkel zwischen Röntgenstrahl und Netzebene.

Formel 23: $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2 * \sigma * V_m}{r * R * T} * \cos \psi$

- p = Dampfdruck in der Kapillare [N/mm²]
 p_0 = Dampfdruck über planer Oberfläche [N/mm²]
 σ = Oberflächenspannung [J/m²]
 V_m = Molvolumen des Adsorptivs [m³/mol]
 ψ = Benetzungswinkel [°]
 R = allgemeine Gaskonstante [8,314 J/mol * K]
 T = absolute Temperatur [K]
 R = Kapillarradius [m]

Formel 24: $T = \sqrt[3]{\frac{172,6}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}}$

Formel 25: $A+B+C+D=0$

- A = Oberflächenladung des Feststoffes
 B = Ladung der inneren Helmholtz-Schicht
 C = Ladung der äußeren Helmholtz-Schicht
 D = Ladung des diffusen Teils der elektrischen Doppelschicht.

Formel 26: Ladungsmenge $q = \left(\frac{\Delta V * c * 1000}{w}\right)$

- ΔV : = Differenz der Volumina zwischen der Ladung des frischen Polydadmac und der Ladung des reagierten Polydadmac
 C : = Konzentration des Titrationsmittels (hier: 0,001n)
 1000: = Verrechnungsfaktor, um die Ladungsmenge in $\mu\text{eq/g}$ zu erhalten
 w : = Einwaage der Originalprobe [151].

Stichwortverzeichnis:

- Kieselgur
- Perlit
- Naßchemische Aufbereitung
- Anschwemmfiltration
- Kerzenfiltration
- Technikumsfilter
- Kieselgurrecycling
- Kieselguraufbereitung
- Filterstandzeit
- Verweilzeit
- Trübung 25° und 90°
- Druckdifferenz

<u>Tabellenverzeichnis:</u>	Seite
Tabelle 2.1: Symbole, Bezeichnungen und Einheiten	13
Tabelle 2.2: Stand der Technik, wie weltweit Bier filtriert wird	24
Tabelle 2.3: Größenordnungen von Bierinhaltsstoffen	25
Tabelle 2.4: Ursachen von Filtrationsproblemen	28
Tabelle 2.5: Vorhersagetests zur Filtrierbarkeit von Bier	29
Tabelle 2.6: Zusammensetzung von kolloidalen Trübungen	30
Tabelle 2.7: Mikrobielle Schädigung von Bier	35
Tabelle 2.8: Qualitätsmerkmale für Unfiltrat und Filtrat	35
Tabelle 2.9: Anwendungsgebiete und Produkte von Kieselgur	42
Tabelle 2.10: Chemische Zusammensetzung von aufbereiteter Kieselgur	43
Tabelle 2.11: Modifikationen des SiO ₂ , Kristallsysteme und Dichte bei Raumtemperatur und Normaldruck	45
Tabelle 2.12: Zusammenstellung der Fremdionen in den untersuchten Kieselguren	49
Tabelle 2.13: Einteilung der Permeabilität von Kieselguren nach Darcy	51
Tabelle 2.14: Charakterisierende Parameter für Kieselgur	51
Tabelle 2.15: Chemische Zusammensetzung von Perliten	52
Tabelle 2.16: MAK-Werte für Kieselgur	69
Tabelle 3.1: Daten Technikumsfilter	78
Tabelle 3.2: Messgrößen am Filterstand	82
Tabelle 3.3: Mengenverhältnisse der Filterhilfsmittel für Voranschwemmung und Dosage	86
Tabelle 4.1: Abkürzungen für nachfolgende Versuchsergebnisse	108
Tabelle 4.2, Teil I: Allgemeine Versuchsdaten	110
Tabelle 4.2, Teil II: Allgemeine Versuchsdaten	111
Tabelle 4.3: Allgemeine Versuchsdaten mit Druckdifferenzen	112
Tabelle 4.4: Versuchsdaten mit Druckdifferenzen und Trübungswerten	113
Tabelle 4.5: Analyse Unfiltrat	114
Tabelle 4.6: Analyse Filtrat	115
Tabelle 4.7: Sensorische Daten der verwendeten Kieselguren und Perlite	117
Tabelle 4.8: pH-Werte und Naßdichten der Filterhilfsmittel	118
Tabelle 4.9: Wasserwert und Permeabilität der Filterhilfsmittel	118

Tabelle 4.10: Unbehandelte Kieselgur vom Typ Kg A	120
Tabelle 4.11: Behandelte Kieselgur vom Typ Kg A	121
Tabelle 4.12: Kieselgur vom Typ Kg B	122
Tabelle 4.13: Spez. Oberflächen der unterschiedlichen Kieselguren	125
Tabelle 4.14: Porengrößenanalyse der Kieselguren Typ A	125
Tabelle 4.15: Charakteristische Merkmale der einzelnen Filterhilfsmitteln	129
Tabelle 4.16: Strömungs- und Zetapotenzial der Filterhilfsmittel	133
Tabelle 4.17: Spez. Ladungsmenge der Filterhilfsmittel	134
Tabelle 5.1 Versuchsdaten der Kg A mit Druckdifferenzen und Trübungen	139
Tabelle 5.2: Vergleich der Kieselguren mit den niedrigsten Druckdifferenzen bei versch. Temperaturen u. Verweilzeiten	140
Tabelle 5.3: Vergleich der Druckdifferenzen der 500 °C-Proben mit unterschiedlichen Verweilzeiten	143
Tabelle 5.4: Vergleich der Druckdifferenzen von unterschiedlich thermisch aufbereiteten Kieselguren	146
Tabelle 5.5: Trübungswerte von unterschiedlich thermisch aufbereiteten Kieselguren	148
Tabelle 5.6: Vergleich der Partikelgrößen der Kieselguren A vor und nach der thermischen Aufbereitung	154
Tabelle 6.1: Technische Daten des Industriekeuzenfilters	158
Tabelle 6.2 : Filtrationstechnische Randbedingungen der Brauerei	159
Tabelle 6.3: Kieselgurverbrauch bei Vergleichs- und Versuchsfiltration	163