

Band 49

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und  
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut  
der Universität Karlsruhe (TH)

**Entfernung von organischen Spurenstoffen und  
Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten  
Membranen und Hybridverfahren**

Florencia Saravia

Herausgeber  
Fritz H. Frimmel

Karlsruhe 2009

Florencia Saravia

Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren

Herausgeber: Fritz H. Frimmel

Band 49

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Karlsruhe 2009

ISSN: 1612-118X  
Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle  
am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)  
Engler-Bunte-Ring 1  
D-76131 Karlsruhe  
Tel.: +49-(0)721-608-2580  
Fax: +49-(0)721-699154  
E-mail: [fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de](mailto:fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de)  
<http://www.wasserchemie.uni-karlsruhe.de>

Titelbild: REM-Aufnahme einer Membran mit Aktivkohlepartikeln (rechts); getauchte Membran mit Deckschicht (Mitte); Keimzahlbestimmung einer Filtrerrückspülwasserprobe (links); Fotos: A. Heidt, F. Saravia

Dieses Werk wird durch das deutsche Urheberrechtsgesetz und internationale Verträge urheberrechtlich geschützt. © 2009 Prof. Dr. F. H. Frimmel. Alle Rechte vorbehalten. All rights reserved.

# Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**  
an der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik  
der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)

genehmigte

**Dissertation**

von

**Dipl.-Ing. Florencia Saravia**

aus Buenos Aires, Argentinien

Tag des Kolloquiums:	21.04.2009
Referent:	Prof. Dr.Dr. F.H. Frimmel
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. C. Posten



# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom März 2002 bis Oktober 2008 am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH). Sie wäre nie ohne die vielfältige (fachliche, persönliche, moralische, tatkräftige...) Unterstützung verschiedener Personen entstanden, die sowohl Tief- als auch Höhepunkte dieser Arbeit miterlebt haben und denen ich ganz herzlich danken möchte.

An erster Stelle danke ich Herrn Professor F.H. Frimmel für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Promotion an seinem Lehrstuhl, das Vertrauen, die vielen wertvollen Anregungen und die Betreuung meiner Arbeit. Ich danke ihm nicht nur für seine fachliche, sondern auch menschliche Unterstützung in allen Belangen meiner Dissertation.

Herrn Professor C. Posten danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für sein Interesse an der Thematik dieser Arbeit.

Frau Dr. Gudrun Abbt-Braun möchte ich für ihre vielfältige und stetige Unterstützung und die Aufmunterung danken.

Vielen Dank an Priv. Doz. Christian Zwiener für die anregenden Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und für das „Polieren“ des vorletzten Manuskripts dieser Dissertation.

Insbesondere danke ich meinem Zimmerkollegen Matthias Weber für die stetige Unterstützung, die zahlreichen DOC/TOC/LC-OCD-UV Messungen, Auswertungen und Diskussionen, das Ausleihen von fast „Allem“ aus seinem Labor, die Einführung in die Tiefe der Deutschen Mentalität, die Beantwortung vieler „deutscher Fragen“ und das Durchhaltevermögen und Geduld für argentinische Sprüche, argentinische Witze, argentinische Musik und argentinische Stimmung (eine relativ schwierige Aufgabe vor allem wenn die Sonne nicht scheint).

Bei Dunja Haak bedanke ich mich für ihre schnelle und kompetente Hilfe bei meinem Kampf mit der Deutschen Sprache und für ihre Freundschaft.

Angela Klüpfel, Ulrich Lankes, Birgit Gordalla und Eike ter Haseborg möchte ich für die Hilfsbereitschaft bei der Lektüre und Korrekturen dieser Dissertation ganz herzlich danken.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Engler-Bunte-Instituts, Bereich Wasserchemie für die Unterstützung bei der Durchführung und Anfertigung der Arbeit und für das gute Arbeitsklima. In einzelnen bedanke ich mich bei Elly Karle und Rafael Peschke (HPLC und LC-MS), Axel Heidt (Probenahmen, allg. Hilfe), Ulrich Reichert (IC) und Reinhard Sembritzki (ICP-OES).

Die Versuche, die während dieser Doktorarbeit durchgeführt wurden, wären nicht ohne die fachkundige Arbeit der Werkstätten des Engler-Bunte-Institutes möglich gewesen. Aus diesem Grund möchte ich mich hier bei Herrn Haugg und bei Herrn „Freddy“ Herbst (Metallwerkstatt) und bei Herrn Herbel (Elektrowerkstatt) bedanken. Weiterhin danke ich Herrn Donnerhacke (Elektronikwerkstatt) der viele Pumpen wieder ins Leben gerufen hat und meine „Anfänger-Probleme“ mit der Messkarte geduldig und hervorragend lösen konnte.

Ein herzlicher Dank geht auch an Peter Pfundstein (LEM, Universität Karlsruhe) für die REM-Aufnahmen, an Jan Schlomach und Kerstin Quarch (TVT, Universität Karlsruhe) für die Bestimmung der Partikelgrößen/PGV und der Spezifische Oberfläche (BET) und an Margarete Offerman (IMF III, Forschungszentrum Karlsruhe) für die Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels Hg- porosimetrie.

Des Weiteren gilt mein Dank all meinen Diplom- und Studienarbeitern für Ihr Engagement und die Beiträge zur vorliegenden Dissertation: Maria I. Cicchitti Leaniz, Denise Dose, Annika Grübel, Nikolinka Kaludova, Katja Kreißel, Joel Marques Cardete, Peter Naab, Itziar Olaextea, Amadeu Zamora Ricard, Julien Robert und Pabla A. Torres. Den zahlreichen studentischen Hilfskräften möchte ich für die vielen Stunden im Labor, Messungen, die allgemeine Unterstützung und die gute Stimmung danken. Stellvertretend für alle „Hiwis“ möchte ich mich bei Günther Braun, Jason Chan und Anna Dammshäuser bedanken.

Sehr herzlich danken möchte ich Herr Dr. Daniel Schmidt, der die Türen der Wasserchemie für mich geöffnet hat.

Ein ganz besonderen Dank gilt meinen Eltern Susana Pariani und Ricardo Saravia für ihre bedingungslose und liebevolle Unterstützung und die Freiheit, die sie mir geschenkt haben. Ohne dies wäre diese Dissertation weder begonnen noch beendet worden. Ebenso gebührt mein Dank Silvia Saravia, die immer für mich da war. Bei meinen Freunden Pablo, Laurita, Vivi und Marcelo möchte ich mich für ihre stetige Unterstützung quer über den Atlantik bedanken.

Meinem Mann Yves danke ich für ganz viele Unterstützungsaktionen wie z.B. den „Ausflug“ nach Heidelberg und die nächtliche Probenahme von 50 Liter Neckarwasser sowie für zahlreiche „Wochenendbesuche“ meiner Membrananlage und für die Motivation diese Doktorarbeit zu einem Ende zu bringen.

Meine Tochter Marielle danke ich für die große Freude, die sie mir jeden Tag schenkt und die mir damit diese nicht immer einfache Zeit abwechslungsreicher und schöner gestaltet hat.

# Inhaltverzeichnis

I.	Einleitung .....	1
II.	Grundlagen .....	5
1.	Wasserinhaltsstoffe .....	5
1.1	Natürliche organische Materie (NOM) .....	5
1.2	Anorganische Wasserinhaltsstoffe.....	6
1.3	Pharmazeutische Wirkstoffe in der aquatischen Umwelt .....	7
1.4	Kolloide und partikuläre Stoffe.....	8
2.	Ultrafiltrationsmembranen und ihr Einsatz im (Trink-) Wasserbereich.....	9
2.1	Allgemeines .....	9
2.2	Membraneinteilung .....	10
2.3	Möglichkeiten und Grenzen der Ultrafiltration .....	11
2.4	Prozessführung .....	13
2.4.1	Dead-End-Betrieb .....	13
2.4.2	Cross-Flow-Betrieb .....	14
2.4.3	Getauchte Membranmodule .....	15
2.5	Definition von Trenn- und Filtrationsparametern .....	16
2.6	Stofftransport bei der Ultrafiltration.....	17
2.7	Transportwiderstand während der Filtration.....	19
2.7.1	Konzentrationspolarisation .....	19
2.7.2	Fouling .....	21
2.7.3	Widerstandsmodell.....	23
2.7.4	Kritischer Flux (Critical Flux).....	24
3.	Adsorptionsverfahren in der Wasseraufbereitung .....	25
3.1	Allgemeines .....	25
3.2	Adsorptionsgleichgewichte .....	26
3.2.1	Modell von Langmuir .....	27
3.2.2	Modell von Freundlich .....	27
3.2.3	Die Theorie der ideal adsorbierten Lösung (IAS-Theorie).....	28
3.2.4	COMPSORB-Modell.....	29
3.3	Adsorptionskinetik .....	30
3.4	Aktivkohle.....	32
3.4.1	Herstellung .....	32
3.4.2	Struktur und chemische Eigenschaften .....	32
3.4.3	Anwendungsbereiche .....	33
4.	Hybridverfahren .....	34
4.1	Einführung .....	34
4.2	Aktivkohle - Membranfiltration.....	35

III.	Experimentelle Angaben .....	39
1.	Untersuchte Parameter .....	39
1.1	Wasserchemische Grundparameter .....	39
1.2	Organischer Kohlenstoff .....	39
1.2.1	Gelöster und gesamter organisch gebundener Kohlenstoff .....	39
1.2.2	LC-OCD/UV .....	40
1.3	Pharmazeutische Rückstände .....	41
1.3.1	Flüssigkeitschromatographie.....	41
1.3.2	Flüssigkeitschromatographie - Massenspektrometrie .....	42
1.4	Anorganische Wasserinhaltsstoffe .....	44
1.4.1	Kationen (ICP-OES) .....	44
1.4.2	Anionen (Ionenchromatographie) .....	44
1.5	Partikel .....	45
1.5.1	Trübung .....	45
1.5.2	Partikelgrößenverteilung .....	45
1.5.3	Online-Partikelzähler .....	45
1.6	Oberflächencharakterisierung .....	46
1.6.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	46
1.6.2	Infrarot-Fourier-Transform-Spektroskopie (FTIR) .....	46
1.6.3	Kontaktwinkel (Messung der Hydrophilie) .....	47
1.7	Weiteren Methode zur Charakterisierung von Aktivkohleproben.....	47
1.7.1	Porengrößenverteilung (Quecksilberporosimetrie).....	47
1.7.2	Spezifische Oberfläche .....	48
1.7.3	Gesamte Säure- und Basenkapazität .....	48
1.7.4	Oberflächenladung (Z-Potential) .....	48
2.	Verwendete Wässer .....	49
2.1	Hohlohseewasser .....	49
2.2	Neckarwasser .....	50
2.3	Filtterrückspülwasser.....	51
3.	Sorbentien .....	52
4.	Pharmazeutische Wirkstoffe .....	53
5.	Verwendete Membranen .....	54
6.	Membrananlagen.....	55
6.1	Laboranlage mit Tauchmodul .....	55
6.2	Pilotanlage mit Tauchmodul .....	56
6.3	Versuchsablauf mit der Laboranlage.....	57
6.4	Versuchsablauf mit der Pilotanlage .....	57
6.5	Vorbereitung von Aktivkohleproben unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung .....	58



IV.	Ergebnisse und Diskussion.....	59
1.	Charakterisierung der verwendeten Membranen.....	59
1.1	Getauchte Membranen für die Laboranlage.....	59
1.1.1	Charakterisierung des Membranmaterials (FTIR).....	59
1.1.2	Hydrophilie.....	60
1.1.3	Untersuchung der Oberflächenstruktur mittels REM.....	61
1.1.4	Permeabilität und kritischer Flux.....	62
1.2	Getauchtes Membranmodul der Pilotanlage.....	64
1.2.1	Permeabilität (Pilotanlage).....	64
1.2.2	Trenngrenze.....	66
2.	Wechselwirkungen zwischen Membranen und gelösten organischen Substanzen.....	67
2.1	Trennung von Modellsubstanzen.....	67
2.1.1	Einfluss der Ladung.....	67
2.1.2	Einfluss der Ionenstärke der Lösung.....	70
2.2	Performance und Rückhalt der Membranfiltration in Anwesenheit von natürlichen organischen Substanzen.....	71
2.2.1	Braunwasser.....	71
2.2.1.1	Einfluss der DOC-Konzentration.....	71
2.2.1.2	Einfluss der Ionenstärke des Rohwassers.....	80
2.2.1.3	Einfluss verschiedener Kationen.....	83
2.2.1.4	Adsorption von NOM an die Membran.....	88
2.3	Oberflächenwasser: Filtration von Neckarwasser.....	90
2.4	Filtterrückspülwasser.....	98
2.5	Vergleich zwischen Labor- und Pilotanlage.....	103
2.6	Beurteilung der untersuchten Einflussfaktoren auf die Membranperformance.....	105
2.6.1	Wichtige Wasserparameter.....	105
2.6.2	Evaluierung der Foulingbildung bei getauchten Membranen mit der Laboranlage.....	106
3.	Hybridverfahren - Adsorption und Membranfiltration.....	108
3.1	Charakterisierung der Aktivkohleproben für die Kombination von Adsorption und Membranfiltration.....	108
3.2	Sorptionsuntersuchungen.....	111
3.2.1	Adsorptionsisothermen.....	111
3.2.2	Adsorptionskinetik.....	115
3.2.3	Konkurrierende Sorption.....	116
3.3	Auslegungsparameter der Kombinationsverfahren.....	121
3.3.1	Verweilzeiten.....	121
3.3.2	Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank.....	122

3.4	Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die Membranfiltration .....	123
3.4.1	Aktivkohleproben unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung .....	123
3.4.2	Auswirkung verschiedener Filtrationsintervallen.....	125
3.5	Performance des Hybridverfahrens für verschiedene Wassermatrices ....	131
3.5.1	Reinwasser .....	131
3.5.2	Reinwasser mit organischer Matrix (NOM) .....	134
3.5.3	Oberflächenwasser .....	140
4.	Vergleich der Performance von getauchten Membranen in An- und Abwesenheit von PAC .....	149
4.1	Braunwassermatrix .....	150
4.2	Neckarwassermatrix.....	151
V.	Zusammenfassung und Ausblick .....	155
1.	Zusammenfassung .....	155
2.	Ausblick .....	163
VI.	Literatur .....	165
VII.	Verzeichnis der Abbildungen .....	179
VIII.	Verzeichnis der Tabellen .....	187
IX.	Akronyme- und Symbolverzeichnis.....	189
X.	Anhang .....	193
A.	Rohwasserdaten .....	193
B.	Eigenschaften der verwendeten pharmazeutischen Wirkstoffe.....	194
C.	Zusätzliche Membraneneigenschaften .....	196
D.	Berechnung der Anpassungskurve für die Bestimmung der Trenngrenze des Membranmoduls in der Pilotanlage.....	197
E.	Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Wassermatrices auf die Membranperformance .....	198
F.	Spezielle Eigenschaften der verwendeten Aktivkohleproben .....	200
G.	Zusammenhang zwischen Trübung und Konzentration von PAC in unterschiedlichen Wassermatrices.....	206
H.	Erstellung von Adsorptionsisothermen und Bestimmung der Adsorptionskinetik	207
I.	Performance des PAC-UF Verfahrens.....	210

## I. Einleitung

Dass das Wasser für jegliches Leben eine sehr wichtige Rolle spielt, ist für fast jeden von uns eine Selbstverständlichkeit. Jedoch sind die Zukunftsaussichten des Wassers in vielen Regionen der Welt eingetrübt. Im 20. Jahrhundert hat sich der Wasserverbrauch weltweit im Vergleich zum Bevölkerungswachstum verdoppelt. Die Quantität, aber ebenso die Qualität des Wassers bestimmen schon heute und in Zukunft die Entwicklungsperspektiven von vielen Ländern. Die Ursachen für ungenügende Wasserqualität sind hauptsächlich eine mangelhafte (oder fehlende) Abwasserreinigung, eine intensive Anwendung von Pestiziden, Herbiziden und Düngemitteln in der Landwirtschaft, Industrieabfälle, Salzwasserintrusion und Bodenerosion [UN Water Report: Water monitoring 2006]. Die unzureichende Wasserquantität kann auf die geographische bzw. die geologische Lage sowie auf Absenkung des Grundwasserspiegels durch große Wasserentnahmen (durch Wasserwerke und/oder die Industrie) und Änderungen der Temperatur und des Niederschlags durch den Klimawandel zurückzuführen sein.

Der Einsatz von Membranen bietet die Möglichkeit aktuelle Probleme in der (Trink)Wasseraufbereitung (z.B. für die Gewinnung von Trinkwasser aus kontaminierten Gewässern oder Meerwasser) zu lösen und Kontaminationsquellen (z.B. durch adäquate Abwasserreinigung) zu reduzieren. Der hauptsächliche Vorteil von Membranen gegenüber den etablierten Aufbereitungsverfahren (wie z.B. Adsorption, Flockung oder Sandfiltration) ist, durch Auswahl bestimmter Membraneigenschaften (Trenngrenze, Oberflächenladung, Material, usw.) gezielt Stoffe zu trennen oder permeieren zu lassen. Zudem bieten Membranen eine nahezu konstante Trennleistung, unabhängig von der Konzentration der zu entfernenden Substanzen und von Umgebungsfaktoren wie z.B. Temperaturschwankungen. Membranen können separat oder innerhalb von Kombinationsverfahren eingesetzt

werden (z. B. in Kombination mit Bioreaktoren oder mit Elektrodialyse). Als große Nachteile sind der höhere Energiebedarf, der für die Erzeugung des Permeats nötig ist und die Anschaffungskosten der Membran zu nennen. Diese Kosten konnten in den letzten zehn Jahren jedoch um etwa das siebenfache reduziert werden [Baker 2004].

Ein großes Problem beim Einsatz von Membranen stellt das Fouling dar. Fouling bezeichnet Adsorptionsprozesse und Ablagerungen/Ausfällungen von im Wasser vorliegenden organischen und anorganischen Stoffen an oder in der Membran, die während der Filtration stattfinden. Generell verursacht das Fouling eine Abnahme der Membranleistung: die Durchlässigkeit der Membran sinkt und die Trenngrenze der Membran wird verschoben. Im Bereich der Abwasserbehandlung sowie der Trinkwasseraufbereitung ist, neben dem Scaling (Ausfällung von Salzen), besonders das von natürlicher organischer Materie (NOM) verursachte Fouling (als organisches Fouling bezeichnet) ein schwerwiegendes Problem. Polysaccharidähnliche Substanzen, welche einen Teil der NOM darstellen, werden von einigen Autoren als hauptverantwortlich für die Foulingbildung angesehen [Frimmel et al. 2004, Kimura et al. 2004, Rosenberger et al. 2006]. Außer Polysacchariden werden Proteine und auch organische Kolloide als wichtige Fouling verursachende Substanzen („Foulants“) in der Literatur beschrieben [Howe and Clark 2002, Teychene 2008]. Eine Identifikation der Substanzen, die für die Foulingbildung verantwortlich sind, ist mühsam, da die Bildung von Fouling nicht nur von einer bestimmten Substanz oder einer Substanzgruppe abhängig ist, sondern auch von der Wasserzusammensetzung (z. B.: Ionenstärke des Wassers, Konzentration von Calcium oder Eisen), den Filtrationsbedingungen (Flux, Rückspülung) sowie den Membraneigenschaften (Ladung, Trenngrenze, Membranaufbau). Die komplexen Mechanismen, die zur Foulingbildung führen, werden seit einigen Jahrzehnten erforscht und sind trotz der großen Anzahl von Forschergruppen, die in diesem Bereich tätig sind, noch längst nicht aufgeklärt.

Das Problem des Foulings betrifft alle Membranen. Vor allem bei der Neuentwicklung von Membranmodulen werden oft alte, von anderen Modulen bzw. Membranen gewonnene Kenntnisse über Fouling verallgemeinert und viele Probleme der Deckschichtbildung oftmals erst im Praxiseinsatz der Membranmodule bemerkt. Getauchte Membranen stellen eine relativ junge Kategorie von Membranen dar, die oftmals in Membranbioreaktoren eingesetzt werden. Durch die Möglichkeit der Kombination mit anderen Verfahren (z.B. Flockung /Membranen) finden getauchte Membranen langsam auch den Weg in die Trinkwasseraufbereitung. Fouling bei getauchten Membranen wurde in den ersten Veröffentlichungen zu diesem Thema [Shimizu et al. 1997] fast ausschließlich als durch Partikel verursachtes Fouling erklärt. Im Laufe der Jahre wurde immer wieder die Rolle von EPS (extrazelluläre polymere Substanzen) [Cho and Fane 2002] und Kolloiden [Wisniewski und Grasmick 1998] erwähnt. Rosenberger et al. 2005 konnten den großen Einfluss von gelösten

organischen Molekülen auf die Filtrationsleistung und die Foulingbildung, wie bei herkömmlichen druckbetriebenen Membranen, nun auch für getauchte Membranen nachweisen.

Die vorliegende Dissertation soll einen Beitrag zum besseren Verständnis der Mechanismen leisten, welche die Funktion und Leistung von getauchten Membranen beeinflussen. Dazu wurden Untersuchungen über die Rückhalteeigenschaften und die Foulingbildung durch gelöste organische Materie bei getauchten Membranmodulen, die sowohl singular als auch in Kombination mit Aktivkohle betrieben wurden, durchgeführt. Die Arbeit ist in zwei Teilbereiche gegliedert:

- 1) Untersuchung der Rolle von gelösten organischen Substanzen bei der Filtration von unterschiedlichen Wassermatrices mit folgenden Fragestellungen:
  - Foulingmechanismen und ihre Auswirkung auf die Permeabilität der Membran
  - Änderungen der Rückhalteeigenschaften
  - Einfluss der Wasserzusammensetzung (Ionenstärke, Art der Ionen, Konzentration gelöster organischer Kohlenstoffverbindungen) auf die Filtration
- 2) Untersuchung der Kombination von pulverförmiger Aktivkohle (PAC) mit getauchten Membranen mit den Zielen:
  - Verminderung des Permeabilitätsverlustes der Membran durch Adsorption von Fouling verursachenden organischen Substanzen an Aktivkohle
  - Kontrolle der Deckschicht- bzw. Foulingbildung
  - Entfernung kleiner organischer Moleküle (z.B. pharmazeutische Rückstände) durch den Einsatz von Aktivkohle

Für ein vertieftes Verständnis der Prozesse an der Membran sollten diese zunächst funktionsorientiert charakterisiert werden: hier bieten sich die Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) und die Raster-elektronenmikroskopie (REM) an. Die Hydrophilie der Membranoberfläche lässt sich mit Hilfe der Messung des Kontaktwinkels bestimmen. Weiterhin lassen sich Trenngrenzen und Permeabilitätsmessungen sinnvoll miteinander verbinden.

Um die Untersuchungen mit den getauchten Modul auf eine möglichst breite Basis zu stellen und einen breiten Anwendungsbereich nachzustellen, sollten nicht nur Modellmoleküle, sondern auch die Wassermatrices unterschiedliches Rohwasser verwendet werden. Dabei war auf unterschiedliche Ionengehalte, Konzentration von NOM und Partikel zu achten. Es wurden: Hohlohseewasser (Braunwasser aus dem Schwarzwald), Neckarwasser (Probenahme bei Heidelberg) und Filterrückspülwasser aus der Trinkwasseraufbereitung des Wasserwerks Hardtwald (Karlsruhe) ausgewählt.

Die unterschiedlichen Wässer waren ohne oder nach einer minimalen Vorbehandlung (in der Regel einer kurzzeitigen Sedimentation) einzusetzen, um die Bedingungen aus der Praxis zu simulieren. Zusätzlich zu den Versuchen mit den drei oben genannten natürlichen Wassermatrizes waren weitere Versuche zur Membranpermeabilität in einer Laboranlage (Versuchsdauer bis ca. sieben Tage) und in einer Pilotanlage (Versuchsdauer bis ca. 40 Tagen) vorzusehen, um grundlegende Langzeiteffekte zu erfassen.

Die Untersuchungen zur Kombination von Aktivkohle mit Membranverfahren wurden ebenso mit drei unterschiedlichen Wassermatrizes durchgeführt: demineralisiertes Wasser, Hohlohseewasser und Neckarwasser. Damit wurde ein Vergleich zwischen den Versuchen mit und ohne PAC-Zugabe angestrebt. Darüber hinaus wurden vier umweltrelevante und schlecht biologisch abbaubare pharmazeutische Wirkstoffe ausgewählt, um ihre Entfernbarekeit durch das Kombinationsverfahren zu untersuchen. Die eingesetzten pulverförmigen Aktivkohlen sollten unter anderem durch folgende Messungen charakterisiert werden: Partikelgrößenverteilung, Porengrößenverteilung, spezifische Oberfläche, REM-Aufnahmen und Oberflächenladung. Ziel war dabei die Rolle der oben genannten Parameter bei der Entfernung der pharmazeutischen Rückstände aber auch bei der Membranfiltration und Deckschichtbildung im Detail zu erfassen.

Für die Analyse des Rückhaltevermögens und der Bildung der Deckschicht standen wasserchemische Standardparameter (z.B. Ionenkonzentration), Summenparameter (z.B. gelöster organischer Kohlenstoff) sowie LC-OCD/UV (Größenausschlußchromatographie mit Detektion des organischen Kohlenstoffs (OC) und der UV-Absorption) zur Verfügung. Mit Hilfe der LC-OCD/UV-Methode sollten NOM-Bestandteile nach der Molmasse fraktioniert und somit Aussagen gewonnen werden über die Trenngrenze der Membran, aber auch über die Substanzen, die von der Membran zurückgehalten oder an der Membran adsorbiert werden. Des Weiteren waren die Konzentrationen von pharmazeutischen Wirkstoffen im ng/L-Bereich mit LC-MS (Kopplung von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie) zu ermitteln.

## II. Grundlagen

### 1. Wasserinhaltsstoffe

#### 1.1 Natürliche organische Materie (NOM)

Natürliche organische Materie (NOM) bezeichnet ein komplexes Gemisch von organischen Substanzen natürlicher Herkunft mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Zusammensetzung von NOM ist stark vom Ursprung und den unterschiedlichen Bildungs- bzw. Abbauprozessen abhängig [Aiken und Cotsaris 1995]. NOM besteht aus unterschiedlichen Stoffgruppen wie z.B. Huminstoffen (HS), Polysacchariden oder Biopolymeren. Huminstoffe bilden die größte Untergruppe der NOM.

In der Literatur [Swift 1999] werden hauptsächlich zwei Bildungswege für NOM vorgeschlagen: a) mikrobiologische Abbauprozesse, Transformationen oder biochemische Prozesse von organischer Materie (z.B. pflanzlicher oder tierischer Biomasse) und b) mikrobielle Synthese.

NOM spielt eine bedeutende Rolle in der Umwelt. In Grundwässern beeinflusst NOM beispielsweise den Transport und Abbau von Schadstoffen und die Ausfällung bzw. die Auflösung von Mineralien. Die Anwesenheit von NOM kann den Transport von hydrophoben organischen Substanzen [Schwarzenbach et al. 1983], Metallen (Al, Cd, Fe, Ni, Zn, Pb) [Schmidt et al. 2003, Christensen et al. 1996] und Radionukliden (Eu, Am, Ru, Te) [Von Gunten et al. 1988, Artinger et al. 1998, Klotz und Wolf 2000] sowohl beschleunigen als auch retardieren.

Die Anwesenheit von NOM beeinflusst die unterschiedlichen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung: NOM reagiert mit Oxidationsmitteln wie z.B. Ozon, kann an Aktivkohle adsorbieren, die Poren der Aktivkohle verblocken und damit die Adsorption

von kleinen Molekülen (z.B. von Pestiziden, pharmazeutischen Rückständen) verhindern und wird auch als ein wichtiger Foulant bei der Membranfiltration erkannt. Ebenso spielt NOM eine Rolle bei der Korrosion von Leitungen [Nurmi und Tratnyek 2008].

Weiterhin kann NOM mit vorhandenen Desinfektionsmitteln reagieren und damit Desinfektionsnebenprodukte (Disinfection by-products, DBPs) bilden. Mehrere Studien zeigen, dass viele DBPs eine genotoxische Wirkung haben oder krebserregend sind [Zwiener et al. 2001(a), Richardson et al. 2007]. DBPs können zudem allergisches Asthma auslösen [Thickett et al. 2002, Bernard et al. 2003]. Aus diesen Gründen ist man bestrebt, NOM aus Trinkwässern und Schwimmbadwässern weitgehend zu entfernen.

## 1.2 Anorganische Wasserinhaltsstoffe

Anorganische Inhaltstoffe und ihre Konzentration in natürlichen Wässern werden nach der Wirkung von unterschiedlichen Einflüssen definiert [Gordalla und Frimmel 1999]:

- a) Kontakt mit Gasen und Festphasen in der Atmosphäre
- b) Kontakt mit dem Boden
- c) Verdampfung, Verdunstung
- d) Niederschläge

Der Einfluss dieser Faktoren ist bei unterschiedlichen Gewässern unterschiedlich stark ausgeprägt: Meerwasser hat den höchsten Mineralstoffgehalt der natürlichen Gewässer. Die starke Verdunstung und die Bedingungen am Meeresboden sind für den hohen Salzgehalt verantwortlich. Die Ionen mit den höchsten Konzentrationen sind Chlorid (ca. 20 g/L) und Natrium (ca. 11 g/L). In niedrigen Konzentration im Meerwasser enthaltene Ionen sind: Magnesium (ca. 1 g/L), Sulfat (ca. 3 g/L), Calcium (0,4 g/L) und Kalium (0,4 g/L), (Beispielswerte aus der Messung von Summerhayes und Thorpe, (1996) von International Association for the Physical Science of the Ocean, IAPSO Seewater Standard). Die Zusammensetzung von Grundwässern steht in direktem Zusammenhang mit den geologischen Eigenschaften des Grundwasserleiters. Die Konzentrationen von organischen und anorganischen Inhaltstoffen können über mehrere Größenordnungen variieren. Damit ist eine allgemeine und repräsentative Angabe der Konzentration von Ionen in Grundwässern nicht möglich [Merkel 1999]. Grundwasser enthält in der Regel höhere Mineralstoffgehalte als Oberflächenwasser des dazugehörigen Einzugsgebiets.



Für alle Gewässer gilt generell, dass die Kationen:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{K}^+$  und die Anionen:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NO}_3^-$  die höchsten Konzentrationen aufweisen.

### 1.3 Pharmazeutische Wirkstoffe in der aquatischen Umwelt

Human- und Veterinärpharmazeutika werden nach ihrer Verabreichung im Organismus nur teilweise metabolisiert und gelangen so nach der Ausscheidung in das Abwasser bzw. über die Gülle auf landwirtschaftliche Nutzflächen und von dort in den Boden. Bedingt durch die oftmals schlechte biologische Abbaubarkeit werden die ausgeschiedenen pharmazeutischen Wirkstoffe (pharmaceutically active compounds: PhACs) und ihre Metaboliten weder in Kläranlagen noch im Boden vollständig eliminiert und gelangen über diesen Pfad in das Grundwasser und in den Vorfluter von Kläranlagen [Kümmerer 2001, Kreuzinger et al. 2004]. So wurden beispielsweise in deutschen Kläranlagen und Flüssen mehr als 30 PhACs und Metaboliten nachgewiesen [Ternes 1998]. In einem Forschungsprojekt über das Vorkommen von pharmazeutischen Rückständen und Hormonen in Grund-, Oberflächenwässern und Böden in Baden-Württemberg [Sacher et al. 2001] wurden 63 Wirkstoffe untersucht, die sich in Konzentrationen zwischen 10 und 1000 ng/L wiederfanden. In einer weiteren Untersuchung von 139 amerikanischen Flüssen zwischen 1999 und 2000 wurden von 95 Verbindungen, die den PhACs zuzuordnen sind, im Durchschnitt 7 (maximaler Wert: 38) in jeder einzelnen Probe gefunden [Kolpin et al. 2002]. Inzwischen weisen verschiedene Untersuchungen auf ein deutliches Risiko bezüglich des Vordringens von PhACs bis in das Trinkwasser hin [Stan et al. 1994; Heberer und Stan 1998; Scheytt et al. 1998; Masters 2001; Zwiener et al. 2001(b); Heberer 2002, Stackelberger et al. 2004, Zwiener 2006]. In Tabelle II-1 sind die Konzentrationen einiger PhACs in Flüssen von Deutschland gezeigt (ausgewählte Daten aus Ternes 1998).

Bei der Beurteilung der Auswirkungen dieser Substanzen auf die Umwelt bestehen noch große Kenntnislücken. Für einige pharmazeutische Wirkstoffe wurden in den gemessenen sehr niedrigen Konzentrationsbereichen bereits eine endokrine (hormonelle) Wirkung und Resistenzen von Bakterien nachgewiesen [Halling-Sørensen et al. 1998]. So wurden in einer Untersuchung von Gonaden von Plötzen in Flüssen Großbritanniens eine stark erhöhte Veränderung der Keimzellen festgestellt [Jobling 1998; Jobling et al. 2002] und in einer Untersuchung von 15 amerikanischen Flüssen wurden in allen Flüssen neue bakterielle Spezies gefunden, die sich als resistent gegen Antibiotika erwiesen [Masters 2001]. Ein schädlicher Effekt von PhACs im Trinkwasser auf den Menschen erscheint bislang vernachlässigbar, wobei jedoch die Extrapolation der Wirkung von einer kurzzeitig hohen Dosis innerhalb einer Therapie

auf eine über einen längeren Zeitraum niedrige Dosis über das Trinkwasser nicht möglich ist [Kümmerer 2001]. Um Risiken möglichst auszuschließen, ist von der Europäischen Union für Humanpharmazeutika ab einer Konzentration > 100 ng/L eine Risikoabschätzung vorgesehen [European Agency 2001]. Die noch unklaren Risiken die von PhACs im Trinkwasser auf den menschlichen Organismus ausgehen und die Akkumulation derartiger Substanzen in der Umwelt unterstreichen die Notwendigkeit, diese aus dem Wasser für den menschlichen Gebrauch zu entfernen.

Tabelle II-1: Konzentration von PhAC und Metaboliten in Flüssen (ausgewählte Daten aus *Ternes 1998*).

Substanz [ $\mu\text{g/L}$ ]	LOD*	Anzahl der Proben/Flüsse	n > LOD*	Median [ $\mu\text{g/L}$ ]	90-percentil	Maximum [ $\mu\text{g/L}$ ]
Lipidsenker						
Bezafibrat	0,025	43/22	39	0,35	1,2	3,1
Gemfibrozil	0,010	43/22	28	0,052	0,19	0,51
Metabolite (Lipidsenker)						
Clofibrinsäure	0,010	43/22	35	0,066	0,21	0,55
Fenofibrinsäure	0,010	43/22	26	0,045	0,17	0,28
Antiphlogistika						
Diclofenac	0,010	43/22	43	0,15	0,80	1,20
Ibuprofen	0,010	43/22	35	0,07	0,28	0,53
Phenazon	0,020	26/20	21	0,024	0,15	0,95
Acetylsalicylsäure	0,020	43/22	17	n.d.	0,16	0,34
Metabolite (Antiphlogistika)						
Salicylsäure	0,010	35/19	24	0,025	0,13	4,1
Gentisinsäure	0,075	35/19	5	n.d.	0,11	1,2
Betablocker						
Metoprolol	0,010	45/23	38	0,045	1,2	2,2
Bisopropol	0,010	45/23	19	n.d.	0,19	2,9
$\beta$ 2-Sympathomimetika						
Fenoterol	0,010	45/23	1	n.d.	n.d.	0,061
Salbutamol	0,010	45/23	2	n.d.	n.d.	0,035
Antiepileptika						
Carbamazepin	0,030	26/20	24	0,25	0,82	1,1

\* Limit of detection (Bestimmungsgrenze), n.d.: nicht detektierbar

#### 1.4 Kolloide und partikuläre Stoffe

Die Trennung zwischen partikulären und gelösten Stoffen ist rein operationell definiert und erfolgt in der Regel durch Filtration der Probe mit einer Porengröße von 0,45  $\mu\text{m}$ . Inhaltstoffe kleiner 0,45  $\mu\text{m}$  werden als „gelöst“ betrachtet. In der

Wasserchemie wird der DOC (gelöster, organisch gebundener Kohlenstoff, engl. *Dissolved Organic Carbon*) und der POC (partikulär organisch gebundener Kohlenstoff, engl. *Particulate Organic Carbon*) mittels der oben genannten Filtrationsmethode unterschieden.

Eine weitere Kategorie von Stoffen, die sich im Wasser befinden, sind Kolloide. Sie sind nach der Definition der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) eine Fraktion, bestehend aus Molekülen oder polymolekularen Partikeln, die in einem Medium suspendiert und zwischen 1 nm und 1000 nm groß sind oder in einem System Diskontinuitäten der gleichen Größenordnung ergeben. Man kann zwischen anthropogenen Kolloiden (Rußpartikel, Pt-Kolloide), Biokolloiden (Mikroorganismen), organischen Kolloiden (z.B. organische Makromoleküle, Huminstoffe) und anorganischen Kolloiden (z.B. Tonminerale, Silikate) unterscheiden [McCarthy und Zachara 1989, Hoffmann 2004].

Die Rolle der Kolloide in der Umwelt wird oft mehr aufgrund ihrer Oberflächeneigenschaften als aufgrund ihrer Feststoffeigenschaften definiert [Hoffmann 2004]. Organische Kolloide sind hauptverantwortlich für die Beschleunigung des Transports von vielen Schadstoffen (Adsorption) und Schwermetallen (Komplexbildung) im Boden. Kolloide spielen weiterhin eine bedeutende Rolle bei der Trinkwasseraufbereitung. Die Anwesenheit von Kolloiden beeinflusst die Leistung und die Wirkung unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren (z.B. bei der Verblockung von Poren in der Filtration).

## 2. Ultrafiltrationsmembranen und ihr Einsatz im (Trink-) Wasserbereich

### 2.1 Allgemeines

Der Einsatz von Membranverfahren in der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung gewinnt weltweit zunehmend an Bedeutung. Die vermehrte Anwendung von Membranen kann auf verschiedene Gründe zurückgeführt werden [Jacangelo et al. 1997]:

- strengere gesetzliche Vorschriften für Trinkwasser, die mit konventionellen Aufbereitungsstufen nicht eingehalten werden können
- zunehmende Belastung von Gewässern, die als Rohwässer der Trinkwasseraufbereitung dienen
- die Süßwasserknappheit, die die Suche anderer (Trink-)Wasserquellen auslöst

- die zunehmende Wiederverwendung von Abwässern bzw. behandelten Abwässern in der Landwirtschaft, in der Industrie aber auch für die Grundwasseranreicherung
- die Entwicklung von Membranen, die bessere Leistungskriterien bei niedrigeren Membranpreisen bieten
- die energetische Optimierung der Membranprozesse und
- die neuen Einsatzgebiete der Membranfiltration.

## 2.2 Membraneinteilung

Eine Übersicht der wichtiger Membranprozesse in flüssiger Phase ist in Tabelle II-2 dargestellt.

Tabelle II-2: Zusammenstellung verschiedener Membranverfahren.

Membranprozess	Triebkraft	Flächenbelastung [L/(hm <sup>2</sup> )]	Trenngrenze /Porengröße	Einsatzgebiet
Umkehrosmose	Druckdifferenz (bis 150 bar)	15 - 20	< 200 Da	Vollentsalzung, Entfernung gelöster organischer Stoffe
Nanofiltration	Druckdifferenz (bis 50 bar)	20 - 30	200 -1000 Da	Enthärtung, Entfernung mehrwertiger Kationen, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> und gelöster organischer Stoffe
Ultrafiltration	Druckdifferenz (bis 5 bar)	50 - 90	1 -150 kDa	Entfernung großer organischer Moleküle und Partikel
Mikrofiltration	Druckdifferenz (bis 2 bar)	100 - 150	> 0,1 µm	Partikelentfernung
Elektrodialyse	Differenz des elektrischen Potentials		-	Abtrennung von Ionen (Vollentsalzung)

Umkehrosmose (RO, engl. Reverse Osmosis) - Membranen finden hauptsächlich Anwendung im Bereich der Brackwasser- und Meerwasserentsalzung. Die Nanofiltration (NF) wird oft als „Niederdruck-Umkehrosmose“ bezeichnet. Bei der Nanofiltration werden Ionen „selektiv“ zurückgehalten: einwertige Ionen werden nur teilweise von der Membran zurückgehalten, während zwei- und dreiwertige Ionen fast

vollständig aus dem Rohwasser entfernt werden. Die Trennmechanismen der Nanofiltration beruhen auf elektrostatischen Abstoßungen zwischen der Membran und den gelösten Stoffen bzw. Ionen, sowie auf Siebeffekten. In der Trinkwasseraufbereitung werden NF-Membranen für die Enthärtung und/oder den Rückhalt organischer Verbindungen (wie Pestiziden, PhACs o. DOM) eingesetzt. Eine der wichtigsten Anwendungen der Ultra-(UF) und Mikrofiltration (MF) ist die Entfernung von Mikroorganismen. Ebenso in der Reduktion von Trübstoffen und Partikeln spielen die MF und UF eine wichtige Rolle. Ultrafiltration kann aufgrund ihrer kleineren Trenngrenze ebenso für die Trennung von Makromolekülen (z.B. Proteine) eingesetzt werden.

### 2.3 Möglichkeiten und Grenzen der Ultrafiltration

UF-Membranen gehören zu den so genannten „*low pressure membranes*“ (Niederdruck-Membranen), die mit Betriebs-Drücken kleiner 5 bar arbeiten. Ihr Energieverbrauch ist deshalb im Vergleich zu dem Bedarf von NF- oder RO-Anlagen relativ gering. Für MF-/UF-Membranen liegt der Energieverbrauch zwischen 0,05 und 0,2 kWh/m<sup>3</sup> während er für NF-Membranen bei 0,4 kWh/m<sup>3</sup> und für RO-Membranen bei 0,8 kWh/m<sup>3</sup> liegt (Daten ohne Berücksichtigung des Energiebedarfs für die Rückspülung, aus Lipp et al. 2005). Die Permeabilität der UF-Membranen liegt zwischen 100 und 1000 L/(hm<sup>2</sup>bar). UF-Membranen weisen ein relativ breites Spektrum von Poren und Porenverteilungen auf. Anwendung findet die Ultrafiltration in den unterschiedlichsten Einsatzbereichen: zum Beispiel bei der Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung bis hin zum Betrieb in Membranbelebungsanlagen.

Zu den Vorteilen von UF-Anlagen im Vergleich zur konventionellen Filtration zählen: der vollautomatische Betrieb, relativ geringer Raumbedarf, sichere Entfernung von partikulären Stoffen (inkl. Mikroorganismen) auch bei Schwankungen der Rohwasserqualität und die relativ einfache Inbetriebnahme [Lipp et al. 2005].

In der Trinkwasseraufbereitung ist eine vollständige Entfernung von Bakterien und Viren sowie partikulärem Material von grundlegender Bedeutung, und UF-Membranen können abhängig von ihrer Trenngrenze oder MWCO (engl. Molecular Weight Cut Off) eine fast vollständige Elimination von Mikroorganismen erzielen. Jacangelo et al. (1995) berichteten von Eliminierungsleistungen größer als 4,9 log Stufen in Versuchen mit *Cryptosporidium parvum* und *Giardia muris* und UF-Membranen (Trenngrenze 100 kDa, 300 kDa und 500 kDa). Der Einsatz von MF- und UF-Membranen bei der Trinkwasseraufbereitung ist heutzutage nicht nur auf die Entfernung von Mikroorganismen beschränkt, sondern findet ebenso als Vorbehandlungsstufe in NF- und RO-Anlagen und als Teil von Kombinationsverfahren Anwendung. Eine sorgfältige

Vorbehandlung des Rohwassers ist für den Betrieb von NF- und RO-Membranen von größter Bedeutung und die Anwendung der UF als Vorbehandlungsstufe kann die Bildung von Biofouling und Deckschichten minimieren. Als Teil von Kombinationsverfahren (auch Hybridverfahren genannt, s. II-4) werden UF-Membranen oftmals in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Die am meisten verbreitete Kombination ist dabei Flockung/UF. Dabei erfüllt die UF-Membran die Funktion eines Schnellsandfilters.

Der Einsatz von UF-Anlagen in der Trinkwasseraufbereitung zeigt weltweit eine stetig zunehmende Tendenz: 1996 waren 100 Anlagen mit einer Gesamtkapazität von 200.000 m<sup>3</sup>/Tag in Betrieb während schon 2006 ca. 730 Anlagen mit einer Gesamtkapazität von 9.000.000 m<sup>3</sup>/Tag betrieben wurden [Gimbel et al. 2007]. In Deutschland wurden bis 2006 83 MF-/UF-Trinkwasseraufbereitungsanlagen mit einer Gesamtanlagenkapazität von 299.000 m<sup>3</sup>/Tag in Betrieb genommen. Die größte UF-Anlage Deutschlands (Roetgen, Aachen) weist eine Kapazität von 144.000 m<sup>3</sup>/Tag auf [Lipp 2007]. Seit 2004 beobachtet man in Deutschland, dass insbesondere bei kleinen Wasserversorgern (kleine Siedlungen, Vereine) eine steigende Anzahl von kleinen, gering automatisierten UF-Anlagen (Volumenströme 0,1 bis 10 m<sup>3</sup>/h) aufgestellt werden [Müller et al. 2007].

Neben der Entfernung von Mikroorganismen ist der zweite wichtige Anwendungsbereich von MF-/UF-Membranen die Aufkonzentrierung von Suspensionen, die vor allem in der biologischen Abwasserbehandlung angewandt wird [Melin und Rautenbach 2004]. Dabei existieren zwei grundlegende Konzepte für die Integration von Membranen in biologischen Aufbereitungsstufen: a) Eine externe Membranfiltration, bei der die biologische Stufe von der Membranfiltration getrennt funktioniert und die Membran als reine Trennmethode eingesetzt wird (s. II-2.4.2 Cross-Flow-Betrieb) und b) eine in dem Bioreaktor integrierte Membranstufe. Bei diesem Konzept wird nicht nur der Rückhalt von Keimen angestrebt, sondern auch die Aufkonzentrierung der Biomasse (s. II-2.4.3 Getauchte Membranmodule) [Melin und Rautenbach 2004].

Im Abwasserbereich wurden weltweit bis 2007 etwa 900 Membranbioreaktoren (MBR) eingesetzt. Zwischen dem Jahr 2000 und dem Jahr 2007 hat sich die Anzahl von MBR in der kommunalen Abwasserreinigung verdoppelt [Pinnekamp et al. 2007]. Die Gesamtkapazität der MBR-Anlagen weltweit beträgt 1.261.900 m<sup>3</sup>/Tag (Stand 2007). Die 17 in Deutschland in Betrieb genommenen kommunalen MBR besitzen eine Gesamtkapazität von 114.000 m<sup>3</sup>/Tag (Stand 2007) [Pinnekamp et al. 2007].

Das Hauptkriterium beim Einsatz von UF-Membranen ist, dass hohe Permeatflüsse gewährleistet sein müssen. Da UF-Membranen grundsätzlich für die Entfernung von Partikeln eingesetzt werden, reichern sich die zu trennenden Stoffe an der Membranoberfläche an und bilden eine Deckschicht, die einen zusätzlichen

Strömungswiderstand darstellt. Die Folge ist eine Abnahme des Permeatflusses (bei gleichem Druck). Damit haben sich bereits unterschiedliche Entwicklungen auseinandergesetzt, die verschiedene Membrankonfigurationen und Reinigungsstrategien für die Minimierung der Deckschichtbildung anbieten. Die Entwicklung von Dead-End-Modulen, mit hoher Packungsdichte und hoher Permeabilität machte die Ultrafiltration im Vergleich zu üblichen Aufbereitungsstufen im Trinkwasserbereich wirtschaftlich konkurrenzfähig [Gimbel et al. 2007]. Im Bereich der Abwasserbehandlung hat die Anwendung von getauchten Membranen viele neue Möglichkeiten eröffnet.

Nachteile der Anwendung von UF-Membranen gegenüber konventioneller Filtration sind der Abwasseranfall (da die Ausbeute der Membran nicht bei 100 % liegt) der oft Chemikalien beinhaltet, der Einsatz von Chemikalien zur Reinigung der Membran und die noch begrenzten Praxiserfahrungen [Lipp et al. 2005].

## 2.4 Prozessführung

### 2.4.1 Dead-End-Betrieb

Bei der Dead-End-Filtration wird das gesamte zu filtrierende Medium durch die Membran gedrückt. Alle Stoffe, die von der Membran zurückgehalten werden können, werden sich an der Membranoberfläche ablagern oder werden sich im Feed aufkonzentrieren. Während der Filtration bildet sich an der Membranoberfläche eine Deckschicht, die mit der Filtrationsdauer wächst und einen stetig ansteigenden Strömungswiderstand verursacht (s. Abbildung II-1).

Der wichtigste Vorteil des Dead-End-Betriebs ist dessen spezifischer Energiebedarf. Die treibende Kraft (Druck) wird fast ausschließlich für die Filtration der Lösung und nicht, wie beim Cross-Flow-Betrieb, für die Überströmung der Oberfläche verwendet. Dabei sind Ausbeuten im Dead-End-Betrieb von mehr als 90 % (unter Berücksichtigung der angewandten Rückspülungen, Cross-Flow-Spülungen und Reinigungsintervalle) zu erzielen.

Die Grenzen des Dead-End-Betriebs sind vom Feststoffgehalt im Feed und von der Packungsdichte (Verhältnis der Membranoberfläche zum gesamt Volumen des Moduls) des Membranmoduls abhängig. Module mit höherer Packungsdichte sind gegenüber Verblockungen anfälliger. Die Filtration von Lösungen mit erhöhtem Feststoffgehalt erfordert häufigere Rückspülungen. Damit sinkt die Ausbeute und es steigt der Energieverbrauch des Moduls.

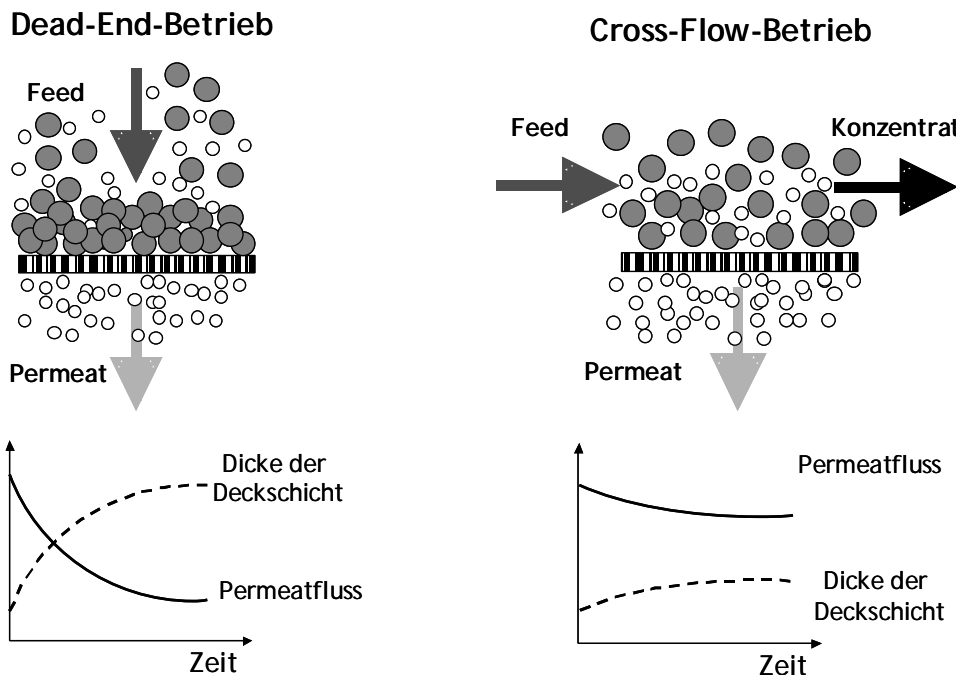


Abbildung II-1: Schematische Darstellung des Dead-End- und Cross-Flow-Betriebs.

Dead-End-betriebene Membranen finden vor allem im Trinkwasserbereich (für z. B. die Entkeimung) und in der Schwimmbadwasseraufbereitung Anwendung. Eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung der Dead-End Filtration ist, dass das Rohwasser einen geringen Feststoffgehalt aufweist.

#### 2.4.2 Cross-Flow-Betrieb

Bei Cross-Flow-betriebenen Membranen wird die Membranoberfläche von der Feedseite her, parallel zur Membranfläche überströmt (s. Abbildung II-1). Die Überströmung bestimmt das Wachstum der Deckschicht. Der Rückgang der Permeabilität aufgrund unterschiedlicher Foulingmechanismen lässt sich dennoch nicht vollständig vermeiden. Der wichtigste Nachteil von Cross-Flow-betriebenen Membranen ist der hohe Energiebedarf, der für die Überströmung der Membranoberfläche benötigt wird. Membranen, die im Cross-Flow arbeiten, haben zudem den Nachteil, dass die Ausbeute der Module ziemlich klein ist (ca. 15 %). Um die Ausbeute des gesamten Systems zu erhöhen, werden grundsätzlich zwei Alternativen verwendet [Mulder 1996]:

1) die Hintereinanderschaltung mehrerer Membranstufen in Form einer „Tannenbaumschaltung“, bei der das Rohwasser nur einmal durch jedes



Membranelement fließt und das Konzentrat aus den ersten Membranmodulen durch die nächsten Module aufbereitet wird und

2) Rückführung eines Teils des Konzentrats.

### 2.4.3 Getauchte Membranmodule

Getauchte Membranmodule gehören zu den neueren Membranmodulen bzw. Membrankonfigurationen. Die Module werden direkt in das zu filtrierende Wasser (in der Abwasserbehandlung direkt in das Belebtschlamm-Wasser-Gemisch) eingetaucht und das gereinigte Wasser wird mittels Unterdruck (Vakuum) abgezogen. Die Module werden mit Luftspülungssystemen ausgestattet. Eine kontinuierliche oder in Intervallen durchgeführte Belüftung der Membranoberfläche in Kombination mit Relaxationszeiten (Filtrationspausen) und/oder Rückspülungen ermöglicht einen stabilen Betrieb von getauchten Membranmodulen. Aufgrund ihrer Funktionsweise gehören getauchte Membranen weder zu Cross-Flow- noch zu Dead-End-betriebenen Membranen. Jedoch können diese als „pseudo-Dead-End-Betrieb“ bezeichnet werden. Der Permeatfluss wird ähnlich wie bei der Dead-End-Filtration abgezogen wobei die durch Belüftung erzeugten Scherkräfte an der Membranoberfläche die Bildung der Deckschicht begrenzt.

Getauchte Membranmodule sind in der Lage, Lösungen mit einem hohen Anteil von Partikeln zu filtrieren ohne größere Foulingprobleme aufzuweisen [Best et al. 2001, Shimizu et al. 1997]. Dafür werden sie mit geringeren Permeatflüssen (10 bis 50 L/(hm<sup>2</sup>bar)) betrieben. Die niedrigen Permeatflüsse haben einen wichtigen Grund: Die Scherwirkung der Luftblasen soll die Deckschicht auf Grund der Filtration minimieren. Bei hohem Permeatfluss ist die Wirkung der Belüftung ausreichend, um der Deckschichtbildung entgegenzuwirken [Melin und Rautenbach 2004]. Außerdem werden Adsorptionsprozesse die zu Fouling führen bei erhöhten Permeatflüssen begünstigt.

Direkt mit niedrigen Permeatflüssen ist eine entsprechend große Membranoberfläche verbunden, die für ein bestimmtes Permeatvolumen nötig wird. Bei der Anwendung von getauchten Membranen stellt die benötigte Membranoberfläche einen wichtigen Kostenfaktor dar.

## 2.5 Definition von Trenn- und Filtrationsparametern

- Transmembraner Druck

Mit dem transmembranen Druck oder TMP (engl. Transmembrane Pressure) bezeichnet man die Differenz zwischen dem mittleren Druck im Zulauf und dem Druck im Permeat.

$$TMP = \left[ \frac{P_{Zulauf} + P_{Konzentrat}}{2} \right] - P_{Permeat} \quad \text{II-1}$$

- Flächenbelastung

Die Flächenbelastung oder Permeatflux (J) wird im Bereich der Membranfiltration als das Volumen von Permeat ( $V_p$ ) pro Zeiteinheit (t) und Membranfläche ( $A_{Membran}$ ) definiert.

$$J = \frac{V_p}{t \cdot A_{Membran}} \quad \text{II-2}$$

- Permeabilität

Unter Permeabilität versteht man den Permeatvolumenstrom, der pro Membranfläche und TMP durch die Membran fließt.

$$Permeabilität = \frac{J}{TMP} \quad \text{II-3}$$

- Rückhaltevermögen

Das Rückhaltevermögen ist ein Maß der Trennleistung einer Membran. In der Praxis wird es wie folgt definiert:

$$R = \left[ 1 - \frac{c_p}{c_{s,B}} \right] \cdot 100 \quad \text{II-4}$$

mit: R Rückhaltevermögen oder Rückhalt [%]  
 $c_p$  Konzentration der zu trennenden Komponente im Permeat [mol/L]  
 $c_{s,B}$  Konzentration der zu trennenden Komponente im Rohwasser (engl. bulk solution) [mol/L]

- Ausbeute

Die Ausbeute ist der Anteil des Rohwasserstromes, der als Permeat die Membrananlage verlässt und ist wie folgt definiert:

$$\Delta = \frac{\dot{V}_p}{\dot{V}_z} \cdot 100 \quad \text{II-5}$$

mit:  $\Delta$  Ausbeute [%]  
 $\dot{V}_p$  Volumenstrom des Permeats [L/h]  
 $\dot{V}_z$  Volumenstrom des Zulaufs [L/h]

- Trenngrenze

Die Ultrafiltrationsmembranen gehören zu den „Porenmembranen“. Ihre Trenngrenze wird in Abhängigkeit von der Porengröße mit Hilfe unterschiedlicher Methoden bestimmt.

Grobe UF-Membranen (Porengröße von ca. 0,05  $\mu\text{m}$ ) werden durch Angabe des nominalen Porendurchmessers charakterisiert [Melin und Rautenbach 2004]. Der nominale Porendurchmesser bezeichnet die Porengröße, die als Maximum in der Porengrößenverteilung erscheint. Für die Bestimmung der Porengröße und Porengrößenverteilung können unterschiedliche physikalische Messmethoden (z.B. Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie, Hg-Porosimetrie, Blasendrucktest (engl. bubble point method)) und Methoden, die auf den Rückhalt oder Permeation von Molekulargewicht- und/oder Partikelstandards beruhen, verwendet werden [Zhao et al. 2000, Causserand et al. 2004].

Feine UF-Membranen werden fast ausschließlich durch das Molekulargewicht von zurückgehaltenen Standards (z.B. Polyethylenglykolen oder Dextranen) charakterisiert. Dabei wird das Rückhaltevermögen (engl. Molecular Weight Cut Off, MWCO) definiert als Grenze bei der 90% der Moleküle (bezogen auf ihre molare Masse) zurückgehalten werden.

## 2.6 Stofftransport bei der Ultrafiltration

Da der Betrieb von UF-Membranen (Porengröße  $< 0,1 \mu\text{m}$ ) die Filtration von partikulären Stoffen bis hin zu echt gelösten Molekülen umfasst, fällt eine allgemeine Modellierung für die Ultrafiltration schwer. Dabei kann man für die Beschreibung des Stofftransports unterschiedliche Ansätze anwenden: von dem idealisierten Porenmodell für Filtrationsanwendungen, bis hin zu unterschiedlichen Diffusionsmodellen (für Membranen mit Porengröße  $< 0,1 \mu\text{m}$ ), die den Einfluss der Diffusion der zu trennenden Substanzen und ihre Aufkonzentrierung an der Oberfläche der Membran (auch Konzentrationspolarisation genannt, s. II-2.7.1) auf den

Stofftransport berücksichtigen und hydrodynamische Modelle (für Membranen mit Porengröße  $> 0,1 \mu\text{m}$ ), in der die von Überströmungen erzeugte Kraft der wichtigste Parameter ist, die den Rücktransport der Stoffe von der Membranoberfläche in dem Kernstrom verursacht [Melin und Rautenbach 2004].

Für die Beschreibung des Transports von Lösemittel (Wasser im Falle der Filtration von wässrigen Lösungen) wird in dieser Arbeit das Porenmodell verwendet, das den Fluss von Lösemittel nach Hagen-Poiseuille mit dem Fluss durch poröse Medien beschreibt. Dabei werden die für UF und MF übliche Bildung von Deckschichten und Fouling nicht berücksichtigt. Die Deckschichtbildung und unterschiedliche Foulingmechanismen werden im Abschnitt II-2.7.3 mit dem Widerstandsmodell dargestellt. Bei der Analyse der Konzentrationspolarisation wird auf das Lösungs-Diffusions-Modell zurückgegriffen.

### Porenmodell

Mit der Annahme, dass die Strömung in den Poren der Membran laminar ist, der Transport rein konvektiv aufgrund einer Druckdifferenz erfolgt, und die Poren der Membran wie parallele Kapillaren gleichen Durchmessers sind, kann die Hagen-Poiseuille-Gleichung verwendet werden:

$$J = \varepsilon \frac{a^2}{8\eta} \cdot \frac{\Delta p}{\tau \delta} \quad \text{II-6}$$

mit:	a	Porenradius [m]
	J	Permeatflux [L/(hm <sup>2</sup> )]
	$\tau$	Umwegfaktor (engl.: tortosity)
	$\varepsilon$	Porosität der Membran $\cong$ Wassergehalt der Membran
	$\eta$	dynamische Viskosität [Pa.s]
	$\delta$	Membrandicke [m]

Die Porosität ( $\varepsilon$ ) und der Umwegfaktor charakterisieren die Struktur der Membran und werden wie folgt definiert:

Porosität	$\varepsilon = \frac{V_{\text{Pore}}}{V_{\text{ges}}}$	II-7
-----------	--------------------------------------------------------	------

mit:	$V_{\text{Pore}}$	Volumen des Porensystems [m <sup>3</sup> ]
	$V_{\text{ges}}$	Membranzvolumen [m <sup>3</sup> ]

und

Umwegfaktor	$\tau = \frac{L}{\delta}$	II-8
-------------	---------------------------	------

Die Länge  $L$  beschreibt die Länge der Poren der Membran. Die Porenlänge ist in der Regel größer als die Dicke der Membran.

Mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung kann der Transport durch Membranen, die parallele Poren haben, beschrieben werden. Allerdings haben nur wenige der Membranen in der Praxis diese Struktur. Größtenteils besitzen Membranen Strukturen, die vergleichbar mit dem System einer dichten Kugelpackung ist. Aus diesem Grund wird der Permeatfluss durch poröse Membranen besser mit der Carman-Kozeny Gleichung beschrieben [Mulder, 1996]:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S_{(v)}^2 (1-\varepsilon)^2} \cdot \frac{\Delta p}{\delta} \quad \text{II-9}$$

Die Carman-Kozeny-Gleichung beinhaltet zwei zusätzliche Parameter: die volumenbezogene spezifische Oberfläche ( $S_{(v)}$ ) und die Carman-Kozeny-Konstante ( $K$ ). Die Carman-Kozeny-Konstante hängt von der Form der Poren und vom Umwegfaktor ab. Sie ist definiert als:

$$S_v = \frac{A_{pore}}{V_{ges}} \quad \text{II-10}$$

Wobei  $A_{pore}$  der Oberfläche des Porensystems im gesamten Volumen der Membran entspricht.

Die Gleichungen II-6 und II-9 können durch Einführung einer Membrankonstanten ( $L_p$ , auch hydraulische Permeabilität genannt) vereinfacht werden.  $L_p$  beinhaltet alle membranbezogenen Parameter und die dynamische Viskosität des zu filtrierenden Lösemittels (Wasser für die in dieser Dissertation gezeigte Anwendung). Damit ist der Permeatfluss linear abhängig von der treibenden Kraft (Druck).

$$J = L_p \Delta p \quad \text{II-11}$$

Der Permeatfluss kann mit beiden Modellen beschrieben werden. Der einzige Unterschied liegt in der Definition der Membrankonstanten ( $L_p$ ).

In der Praxis erfolgt die Bestimmung von  $L_p$  durch die Filtration von demineralisiertem Wasser bei unterschiedlichen Drücken und kontrollierter Temperatur.

## 2.7 Transportwiderstand während der Filtration

### 2.7.1 Konzentrationspolarisation

Aufgrund des Rückhaltevermögens einer Membran und des Permeatflusses steigt die Konzentration der zurückgehaltenen Stoffe an der Membranoberfläche an. Dieser

Konzentrationsanstieg wird als Konzentrationspolarisation bezeichnet. Bei der Umkehrosmose und Nanofiltration werden dabei Ionen zurückgehalten. Die Erhöhung der Konzentration von Ionen an der Membranoberfläche kann zu „Scaling“ (Ausfällungen von Salzen wie z.B.  $\text{CaSO}_4$ ) und organischen Ablagerungen führen. Bei der Ultrafiltration werden keine Elektrolyte sondern Makromoleküle und Partikel zurückgehalten. Als Ergebnis der Konzentrationsgradienten an der Membranoberfläche diffundieren die Moleküle zurück in die Lösung. Ebenso kann der Rücktransport auf hydrodynamischen Effekten durch die Scherkraft aufgrund von Geschwindigkeitsgradienten beruhen [Melin und Rautenbach 2004].

Im stationären Zustand ist der konvektive Transport von gelöstem Stoff zu der Membran gleich der Summe des Rücktransports aufgrund von Diffusion und des Stofftransports durch den Permeatfluss (s. Abbildung II-2):

$$J \cdot c_{s,B} = D_s \frac{dc}{dx} + J \cdot c_p \quad \text{II-12}$$

mit:  $D_s$  Diffusionskoeffizient in freier Lösung [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]  
 $J$  Permeatflux [ $\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s}$ ]  
 $c_{s,B}$  Konzentration in der Rohlösung [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ]  
 $c_{s,m}$  Konzentration an der Oberfläche der Membran [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ]  
 $c_p$  Konzentration im Permeat [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ]  
 $\delta_f$  Grenzschichtdicke [ $\text{cm}$ ]

mit den Randbedingungen:

$$x = 0 \quad \Rightarrow \quad C = c_{s,m}$$

$$x = \delta_f \quad \Rightarrow \quad C = c_{s,B}$$

Die Integration ergibt:

$$\frac{J\delta_f}{D_s} = \ln \frac{c_{s,m} - c_p}{c_{s,B} - c_p} \quad \text{II-13}$$

oder

$$\frac{c_{s,m} - c_p}{c_{s,B} - c_p} = \exp \left[ \frac{J\delta_f}{D_s} \right] \quad \text{II-14}$$

Für den speziellen Fall, dass die gelösten Stoffe zu 100 % zurückhalten werden, gilt:

$c_p = 0$  und

$$\frac{c_{s,m}}{c_{s,B}} = \exp \left[ \frac{J\delta_f}{D_s} \right] \quad \text{II-15}$$

Die Konzentrationspolarisation trägt mit zwei Effekten zur Verschlechterung der Performance der Membran bei: aufgrund der Änderung der Konzentration der zurückgehaltenen Stoffe nahe der Membranoberfläche wird die treibende Kraft für die bevorzugt permeierende Komponente „w“ verringert und die der zurückgehaltenen Komponente „s“ erhöht; damit nimmt der Gesamtfluss (J) ab und die Trennwirkung der Membran verschlechtert sich, da mehr von der Komponente „s“, durch die Membran fließen kann [Melin und Rautenbach, 2004].

Da die Diffusion von größeren Molekülen relativ klein ist, ist die Konzentrationspolarisation von grundlegender Bedeutung für die Ultrafiltration.

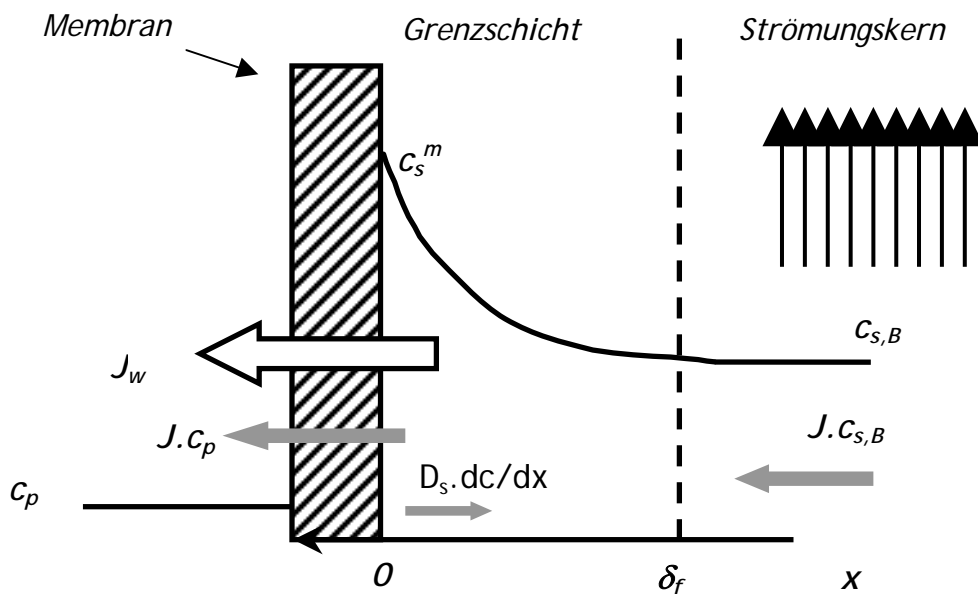


Abbildung II-2: Darstellung der Konzentrationspolarisation und der Konzentrationsprofile in stationärem Zustand.

### 2.7.2 Fouling

Der Rückgang der Permeabilität einer Membran kann unterschiedliche Ursachen haben z.B. Konzentrationspolarisation, Deckschichtbildung, Adsorption und Verblockung der Membranporen (s. Abbildung II-3). Alle diese Mechanismen führen im Vergleich zur Filtration von demineralisiertem Wasser zu einem erhöhten Transportwiderstand und werden als „Fouling“ bezeichnet. Das Rückhaltevermögen der Membran, der Betrieb der Membrananlage und die Wechselwirkungen zwischen Membran und Wasserinhaltsstoffen beeinflussen die Bildung von Fouling die als unmittelbare Konsequenz zu einer Abnahme der Permeabilität führt. Die Foulingmechanismen treten in der Regel zusammen auf, und abhängig von Wasserzusammensetzung, Membrankonfiguration (Flach- oder Schlauch-Membranen), Membranmodul und Prozessführung spielen eine oder mehrere Mechanismen eine entscheidende Rolle.

*Deckschicht-Kuchenbildung:* Die Ablagerung von Partikeln und Molekülen an der Oberfläche der Membran, die größer als die Poren der Membran sind, bezeichnet man als Deckschicht- bzw. Kuchenbildung. Die so genannte Gelbildung gehört zu der Kategorie von Deckschichtbildungen und wird als Produkt bei der Konzentrationspolarisation von organischen Molekülen (bei der Ultrafiltration) verursacht. Gelbildung ist eine „begrenzte“ Ablagerung an der Oberfläche der Membran, die bei Ausschaltung der Anlage und/oder einfacher Reinigung mit demineralisiertem Wasser aufgelöst wird, da der Mechanismus (Konzentrationspolarisation), der ihre Bildung erzeugte, nicht mehr wirksam ist [Nakao et al. 1979, Mulder 1996 ].

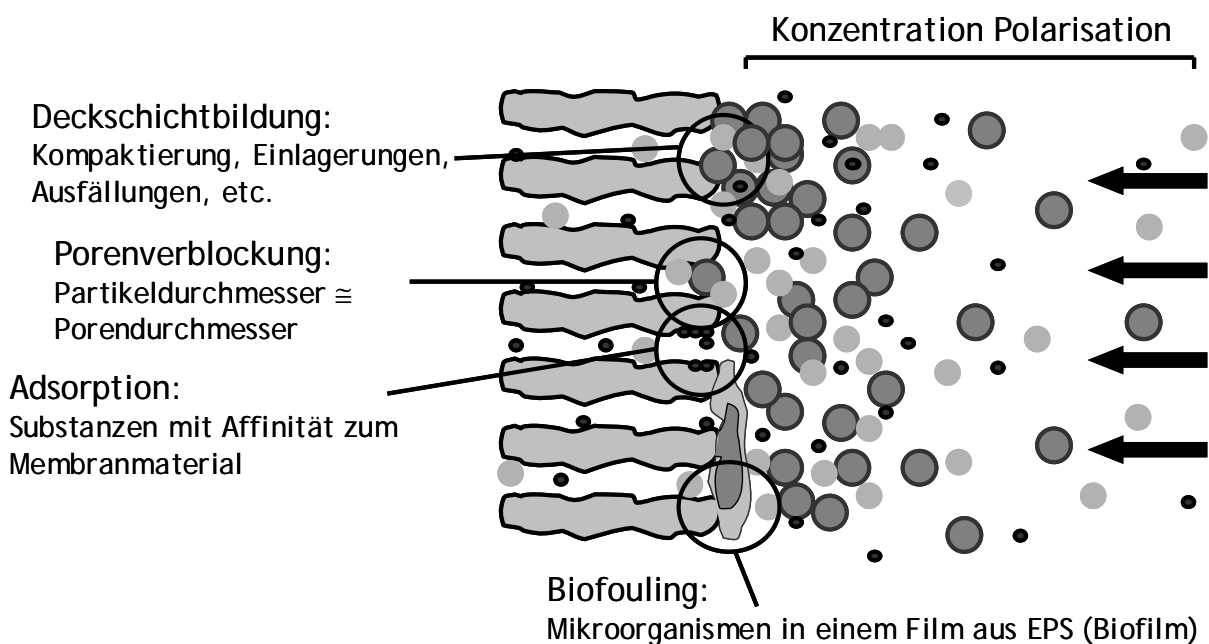


Abbildung II-3: Überblick der unterschiedlichen Foulingsmechanismen, die bei der Filtration mit porösen Membranen auftreten können [modifiziert nach Melin und Rautenbach 2004].

*Porenverblockung:* Porenverblockung wird von Partikeln und Molekülen verursacht, die im Größenbereich der Membranporen sind. Die Partikel bzw. Moleküle verbleiben in den Poren und verhindern den Wasserdurchfluss.

*Adsorption:* Substanzen, die eine Affinität zum Membranmaterial aufweisen, adsorbieren an den Porenwänden und auf der Membranoberfläche und verengen oder verblocken die Membranporen. Adsorptionsprozesse tragen ebenso zur Deckschicht- bzw. Kuchenbildung bei.



*Biofouling*: Mikroorganismen werden von der Membran zurückgehalten, vermehren sich aufgrund der günstigen Lebensbedingungen an der Membranoberfläche (laminarer Transport, Anwesenheit von Nährstoffen) und bilden einen Biofilm (Mikroorganismen und schlammartige Matrix, in der die Mikroorganismen eingebettet sind). Bei der Filtration von natürlichen Wässern lässt sich das Wachstum von Biofilm nicht vermeiden. Ziel ist daher eher die Limitierung des Biofilms um eine Abnahme der Permeabilität zu verhindern [Melin und Rautenbach 2004].

### 2.7.3 Widerstandsmodell

Der konvektive Fluss durch eine Membran kann wie folgt beschrieben werden:

$$\text{Flux} = \frac{\text{treibende Kraft}}{\text{dynamische Viskosität} \times \text{Gesamtwiderstand}} \quad \text{II-16}$$

Das weit verbreitete Modell „Widerstände in Reihe“, beschreibt die Abnahme des Flusses (oder Zunahme von Druck) bei konstantem Druck (oder Fluss) und kann als eine Form des Darcy'schen Gesetzes gesehen werden. Das Modell berücksichtigt folgende unterschiedliche Arten von Fouling: reversibles Fouling, irreversibles Fouling sowie Fouling, das durch Adsorptionsprozesse verursacht wird.

$$J = \frac{\Delta p - \Delta \pi}{\eta(R_m + R_{ads} + R_{rev} + R_{irrev})} \quad \text{II-17}$$

Die osmotische Druckdifferenz  $\Delta \Pi$  reduziert die Wirkung des transmembranen Druckes (TMP) und ist bei den für die Ultra- und Mikrofiltration üblichen Konzentrationen von gelösten Substanzen in der Regel vernachlässigbar. Hydraulische Widerstände werden zum Membranwiderstand ( $R_m$ ) addiert [Bacchin et al. 2006]:

- a) Adsorption an den Porenwänden oder an der Oberfläche der Membran ( $R_{ads}$ ).  $R_{ads}$  ist meist unabhängig von dem verwendeten TMP und den Permeatflüssen. Allerdings können Adsorptionsprozesse durch erhöhten Druck (oder TMP) und die damit verbundene Erhöhung des Permeatflusses beschleunigt werden.
- b) Reversibles Fouling ( $R_{rev}$ ).  $R_{rev}$  wird z.B. durch Verblockung von Poren oder Deckschichtbildung verursacht. Das *reversible* Fouling ist durch Rückspülungen und/oder Erhöhung der Cross-Flow-Geschwindigkeit verringerbare.
- c) Irreversibles Fouling ( $R_{irrev}$ ).  $R_{irrev}$  besteht aus Deckschichtbildung, Scaling oder Ablagerungen (auch Biofouling), die nicht ruckspülbar oder durch Erhöhung der Cross-Flow-Geschwindigkeit entfernbar sind. Für die Entfernung von irreversiblen Fouling ist eine chemische Reinigung notwendig. In manchen Fällen von irreversiblen Fouling (z.B. Scaling von  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  oder  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) ist eine Reinigung nicht möglich und die Membran muss ausgetauscht werden.

#### 2.7.4 Kritischer Flux (Critical Flux)

Das Auftreten von Fouling ist unmittelbar mit dem Membranfluss und mit den Konzepten von kritischem Flux und von „sustainable flux“ verbunden.

Das Konzept des kritischen Fluxes wurde vor ca. 13 Jahren von zwei Arbeitsgruppen gleichzeitig definiert [Bacchin et al. 1995, Field et al. 1995]. Die „critical flux“-Hypothese nach Field et al. (1995) lautet: „Es gibt einen Fluss, unter dem Foulingbildung und der Rückgang des Membranflusses nicht auftreten“. Bacchin et al. (1995) publizierten ein rein theoretisches Modell, das ebenso zum kritischen Flux führt und eine ähnliche Definition wie Field et al. (1995) darstellte.

Unter Verwendung des Widerstandmodells kann der kritische Flux beschrieben werden. Der kritische Flux zeigt die Membranfiltration ohne Bildung von Fouling (der Membranwiderstand,  $R_m$  ist der einzige Flux-Widerstand). Unter der Annahme, dass der osmotische Druck vernachlässigt werden kann, folgt unter Verwendung von Gleichung II-17:

$$\text{wenn } J < J_{CF}, \text{ dann } J = \frac{\Delta p}{\eta(R_m)} \quad \text{II-18}$$

$$\text{wenn } J > J_{CF}, \text{ dann } J = \frac{\Delta p}{\eta(R_m + (R_{rev} + R_{irrev}))} \quad \text{II-19}$$

mit:  $J_{CF}$  =Kritischer Flux

Dabei wird  $R_{ads}$  vernachlässigt und mindestens einer der „Foulingwiderstände“ ( $R_{rev}$ ,  $R_{irrev}$ ) ist  $> 0$ .

In realen Systemen kann der kritische Fluss nur bei der Filtration von demineralisiertem Wasser erreicht werden, da während der Filtration von natürlichen Wässern organische und anorganische Stoffe an der Membranoberfläche und in den Poren adsorbiert werden und dadurch eine Verschlechterung der Membranperformance zu erwarten ist. Howell (1995) schlug vor, dass ein stabiler Filtrationsbetrieb (z.B. unveränderte Permeabilität während einer bestimmten Zeit) als „subkritischer“ Betrieb definiert werden kann, auch wenn am Anfang der Filtration ein Rückgang der Permeabilität auf Grund von Adsorptionsvorgängen stattfindet.

$$\text{wenn } J < J_{SCF}, \text{ dann } J = \frac{\Delta p}{\eta(R_m + R_{ads})} \quad \text{II-20}$$

$$\text{wenn } J > J_{SCF}, \text{ dann } J = \frac{\Delta p}{\eta(R_m + R_{ads} + R_{rev} + R_{irrev})} \quad \text{II-21}$$

mit:  $J_{SCF}$  = subkritischer Flux,

bei dem mindestens einer der Foulingwiderstände  $> 0$  ist.

Direkt verbunden mit dem Konzept des subkritischen Fluxes steht der „sustainable Flux“, der als ein stabiler Flux, unter Berücksichtigung von Fouling definiert werden kann. Der stabile Flux stellt einen hilfreichen und anwendungsorientierten Begriff dar, da die Bildung von Fouling bei der Membranfiltration ein unvermeidbarer Prozess ist [Brookes et al. 2006, Le Clech et al. 2006].

Sowohl das Konzept des kritischen bzw. subkritischen Fluxes als auch das Konzept des „sustainable“ Fluxes basieren auf Wechselwirkungen zwischen Membranoberfläche und gelösten oder fein verteilten Stoffen (z. B. Kolloide) und der Bilanz zwischen Konvektion und Diffusion (Transport) dieser Stoffe im Membran-Wasser-System. Niedrige Flüsse führen zu geringerer („sustainable Flux“) oder keiner („kritischer Flux“) Foulingbildung bei der Membranfiltration [Bacchin et al. 2006, Field et al. 1995].

### 3. Adsorptionsverfahren in der Wasseraufbereitung

#### 3.1 Allgemeines

Der Einsatz von Adsorptionsverfahren spielt bei der Trinkwasseraufbereitung und bei der Abwasserbehandlung eine wichtige Rolle. Mit der Hilfe von Adsorptionsverfahren werden gelöste organische Moleküle und bestimmte anorganische Stoffe an der Oberfläche des Adsorbens adsorbiert und aus dem Wasser entfernt.

Als Adsorption wird im Allgemeinen die Anlagerung von Molekülen eines Stoffes an der Grenzfläche eines Festkörpers (Adsorbens/Adsorptionsmittel) bezeichnet. Der umgekehrte Prozess (die Ablösung von Stoffen von der Grenzfläche einer Festphase) nennt man Desorption. Unter Berücksichtigung der Mechanismen, die bei der Adsorption eine Rolle spielen, kann die Adsorption in Physisorption und Chemisorption unterteilt werden. Bei der Physisorption (oder physikalischen Adsorption) ist ein Molekül durch intermolekulare Kräfte (London-Disspersionskräfte / Van-Der-Waals-Kräfte) an das Adsorbens gebunden. Die Physisorption verursacht keine bedeutende Änderung der Struktur der Elektronenorbitale, weder beim Adsorptiv, noch beim Adsorbens. Bei der Chemisorption (oder chemischen Adsorption) wird das Adsorptiv

durch chemische (kovalente) Bindung an die Oberfläche des Adsorbens gebunden. Dabei reagieren die funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Adsorbens mit den funktionellen Gruppen des Adsorptivs.

Das am meisten verwendete Adsorbens bei der Trinkwasseraufbereitung und der Abwasserbehandlung ist Aktivkohle.

### 3.2 Adsorptionsgleichgewichte

Wenn ein Adsorbens einer flüssigen Phase (z. B. Wasser) zugegeben wird, stellt sich nach einer hinreichend langen Zeit ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Konzentration des Adsorptivs in der freien Lösung und der Konzentration des Adsorptivs in dem Adsorbens (Beladung) ein. Die Beschreibung des Gleichgewichtszustandes erfolgt im Allgemeinen mit Hilfe von Isothermen. Dabei gilt für eine Isotherme: a) Die Temperatur ist konstant und b) die Beladung ( $q$ ) ist von der Konzentration des Adsorptivs abhängig [Sontheimer et al. 1985]. Die Erstellung von Adsorptionsisothermen wird durch die Massenbilanz für das Adsorptiv durchgeführt. Dabei wird der Zusammenhang zwischen der Konzentration von Adsorptiv in der Lösung und der Beladung des Adsorbens wie folgt definiert:

$$L (\rho_0 - \rho_e) = m (q_e - q_0) \quad \text{II-22}$$

mit:  $L$  = Flüssigkeitsvolumen [ $\text{m}^3$ ]

$m$  = Masse von Aktivkohle [g]

$q_0$  = Beladung des frischen Adsorbens [mg/g]

$q_e$  = Beladung des Adsorbens im Gleichgewicht [mg/g]

$\rho_0$  = Anfangskonzentration des Adsorptiv [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]

$\rho_e$  = Gleichgewichtskonzentration des Adsorptiv [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]

Es existieren in der Literatur verschiedene Modelle für die Beschreibung der Adsorption im Gleichgewicht, sowohl für Systeme mit einzelnen Komponenten als auch für Systeme mit mehreren Komponenten. Die bekanntesten für Einzelkomponenten-Systeme sind dabei das Modell von Langmuir und das Modell von Freundlich. Relativ einfache Ansätze zur Modellierung von Mehrkomponentensystemen wurden zum Beispiel von Butler und Ockrent (1930) aus den Annahmen von Langmuir entwickelt, Randtke und Prausnitz (1972) nutzten eine thermodynamische Betrachtungsweise der Adsorptionsvorgänge für ihre IAS-Theorie (Theorie der idealen adsorbierten Lösung). Für die Prognose des Adsorptionsgleichgewichts von

Spurenstoffen in natürlichen Wässern wird oft die Methode des „Equivalent Background Transport“ (EBC) kombiniert mit der IAS-Theorie verwendet [Knappe et al. 1998, Li et al. 2002]. Ein relativ aktuelles Modell (COMPSORB) für die Modellierung der Adsorption von Spurenstoffen an Aktivkohle in wässrigen Lösungen wurde von Li et al. vorgestellt [Li et al. 2003 (a), Li et al. 2003 (b)]. Diese Methode wurde von vielen anderen Autoren weiterentwickelt [Ding et al. 2006, Shideman et al. 2006]. Eine kurze Darstellung des Modells erfolgt im Abschnitt 3.2.4.

### 3.2.1 Modell von Langmuir

Das Modell von Langmuir [Langmuir 1918] geht davon aus, dass sich der Adsorptionsvorgang aus einer Adsorptions- und einer Desorptionsteilreaktion zusammensetzt. Als Grundvoraussetzung gilt für dieses Modell, dass es eine maximale monomolekulare Bedeckung der Oberfläche des Adsorbens gibt. Die mathematische Beschreibung der Langmuir - Isotherme ist:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot \rho_e}{1 + K_L \cdot \rho_e} \quad \text{II-23}$$

mit:  $q_m$  = maximale Beladung

$K_L$  = Langmuir-Konstante

Für kleine Konzentrationen ( $\rho_e \rightarrow 0$ ) gilt:

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot \rho_e \quad \text{II-24}$$

Beim Langmuir-Modell werden die Mehrschicht-Adsorption und die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen vernachlässigt. Eine andere wichtige Voraussetzung des Langmuirschen Modells ist, dass das Adsorbens eine homogene Oberfläche besitzt. Häufig ist diese Bedingung nicht erfüllt, da die Oberfläche des Adsorbens unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweist, die zu einer inhomogenen Adsorption führen [Sontheimer et al. 1985].

Hohe  $K_L$ -Werte deuten auf eine stabile und starke Adsorption hin [Haghseresht und Lu, 1998]. Das Produkt aus  $q_m$  und  $K_L$  des Modells nach Langmuir ist ein Indikator für die Adsorbierbarkeit einer Substanz an einem bestimmten Adsorbens.

### 3.2.2 Modell von Freundlich

Das empirische Modell nach Freundlich schlägt vor, für die Beschreibung von Adsorptionsisothermen eine Potenzfunktion zu verwenden [Freundlich 1906]:

$$q_e = K_F \rho_e^n \quad \text{II-25}$$

mit:  $K_F$  = Freundlich-Konstante

$n$  = Freundlich-Exponent

Durch Logarithmieren der Potenzfunktion ergibt sich:

$$\log q_e = \log K_F + n \log \rho_e \quad \text{II-26}$$

Damit wird eine lineare Beziehung zwischen  $\log q_e$  und  $\log \rho_e$  erstellt.

Der wichtigste Unterschied zum Langmuir-Modell liegt in der Annahme, dass die Oberfläche des Adsorbens nicht nur monomolekular bedeckt werden kann, sondern stattdessen an der Oberfläche mehrere Schichten adsorbieren können. Aus dem Freundlich-Modell ergibt sich keine Begrenzung der Beladung für steigende Gleichgewichtskonzentrationen.

Der  $n$ -Wert des Freundlich-Modells ist ein Maß der Heterogenität der Oberfläche und liegt in der Regel im Bereich zwischen 0 und 1. Ein  $n$ -Wert von ca. 1 deutet auf eine sehr homogene Oberfläche hin [Haghsereht und Lu 1998].

$K_F$  wird allgemein als ein Indikator der Adsorptionskapazität der Adsorbens betrachtet.

### 3.2.3 Die Theorie der ideal adsorbierten Lösung (IAS-Theorie)

Die Theorie der ideal adsorbierten Lösung oder IAS-Theorie (engl. Ideal Adsorbed Solution Theory) ist eine der wichtigsten Adsorptionsmodelle für Mehrkomponenten-Systeme und basiert auf einer thermodynamischen Betrachtung der Adsorption. Das Modell wurde ursprünglich für die Adsorption von Gasen entwickelt [Myers und Prausnitz 1965] und wurde von Randtke und Prausnitz (1982) für die Adsorption in wässrigen Lösungen adaptiert. Ein wichtiger Vorteil der IAS-Theorie ist, dass die Modelldaten die Adsorptionsdaten sind, die aus den Messungen der Einzelstoffe erhalten wurden. Crittenden et al. (1985) erweiterten die IAS-Theorie für den Fall, sodass die Adsorption der Einzelkomponenten des Mehrfachkomponenten-Systems mit der Freundlich-Gleichung beschrieben werden können.

Für die Beschreibung der Adsorption definiert die IAS-Theorie den Spreitungsdruck, der die Differenz zwischen der Oberflächenspannung an der Grenzfläche von Feststoff und reinem Lösemittel und von Feststoff und der Lösung mit Adsorptiv ist. Damit variiert der Spreitungsdruck proportional mit der Änderung der Oberflächenspannung und hängt von der Konzentration des Adsorptivs an der Grenzfläche ab. Nach der IAS-Theorie, unter Verwendung der Gibbsschen Adsorptionsgleichung ergibt sich für den Spreitungsdruck (II):

$$\Pi_i = \frac{RT}{A} \int_0^{\rho_i^0} q_i \frac{d\rho_i^0}{\rho_i^0} \quad \text{II-27}$$

Mit:  $\rho_i^0$  = Adsorptivkonzentration in der Lösung

$q_i^0$  = Beladung

A = Adsorptionsfläche pro Masseneinheit

R = Gaskonstante

T = Absolute Temperatur

Unter bestimmten Bedingungen kann der Spreitungsdruck bei der Adsorption von Stoffmischungen gleich dem Spreitungsdruck bei Einzelstoffsadsorption sein:

$$\Pi = \Pi_i(\rho_i^0) = \Pi_j(\rho_j^0) \quad \text{II-28}$$

### 3.2.4 COMPSORB-Modell

Die Adsorption von Spurenstoffen an Aktivkohle in natürlichen Wässern wird durch die Anwesenheit von NOM erschwert. Zwei Mechanismen spielen dabei eine wichtige Rolle: a) die Konkurrenz um die freien Adsorptionsplätze und b) die Verblockung der Poren der Aktivkohle.

Das COMPSORB-Modell betrachtet zwei „Fraktionen“ von NOM: die Fraktion, die die Poren der Aktivkohle verblockt und die Fraktion, die um die Belegung der freien Adsorptionsplätze auf der Aktivkohle konkurriert. Dabei wird das komplexe NOM-Spurenstoff-System zu einem 3-Komponenten-System (die 2 oben genannten NOM-Fraktionen und ein Stoff, auf den die Untersuchung fokussiert wird) vereinfacht [Li et al. 2003 (a)]. Außer den beiden NOM-Fraktionen hat das COMPSORB-Modell weitere grundlegende Annahmen: 1) Die NOM-Fraktion, die um die Belegung der Adsorptionsplätze konkurriert (Konkurrenz-Fraktion), beeinflusst die Adsorption der „target“-Komponente, spielt aber keine Rolle bei der Kinetik der Adsorption der „target“-Komponente. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen aller Komponenten verwendet man die IAS-Theorie. 2) Die NOM-Fraktion, die die Poren der Aktivkohle verblockt (Verblockungs-Fraktion), beeinflusst die Kinetik der Adsorption der „target“-Komponente, aber nicht seine Adsorptionskapazität. 3) Die „target“-Komponente beeinflusst mit ihrer niedrigen Konzentration nicht die Adsorption der NOM-Fraktionen, 4) Die Konkurrenz-Fraktion wirkt nicht auf die Adsorption der Verblockungs-Fraktion, da beide Fraktionen auf Grund ihrer unterschiedlichen Größe an unterschiedlichen Poren adsorbieren, 5) Die Kinetik der Adsorption kann mit Hilfe

von HSDM (Modell der Film-Homogenen-Diffusion, engl. Homogeneous Surface Diffusion Model) beschrieben werden.

Das Gleichgewicht der Adsorption der „target“-Komponente und der Konkurrenz-Fraktion kann mit einer Gleichung in Form einer Freundlich-Anpassung beschrieben werden, die eine äquivalente Freundlich-Konstante beinhaltet. Für die Adsorption unter Batch-Bedingungen sieht die Gleichung wie folgt aus:

$$K'_t \cong K_t \frac{n_t}{n_s} \left( \frac{C_{0,s}}{C_{0,t}} \right)^{(1-n_t)/n_t} \quad \text{II-29}$$

mit:  $K'$  = Äquivalente Freundlich-Konstante für die konkurrierende Adsorption  
 $[(\mu\text{mol}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{mol})^{1/n}]$

$C_0$  = Anfangs-Konzentration des Adsorptivs [ $\mu\text{mol}/\text{L}$ ]

$n$  = Freundlich-Exponent

Subindex  $t$  = „target“-Komponente/ $k$  = Konkurrierende Fraktion

Wenn die Freundlich-Exponenten für die konkurrierende Fraktion und für die „target“-Komponente ähnlich sind, wird die „äquivalente“ Freundlich-Konstante gleich der Freundlich-Konstanten für Einzelstoffe (in diesem Fall ist das die Freundlich-Konstante für die „target“-Komponente).

Mit Hilfe des HSD-Modells und den Diffusionskoeffizienten aus anderen Modellen (z.B. dem TRACE-BLOCKAGE-Modell) [Li et al. 2004] können nach mathematischen Verfahren die Konzentrationen im Gleichgewicht berechnet werden.

### 3.3 Adsorptionskinetik

Die Kinetik der Adsorption an der Grenzfläche zwischen Festphase und Flüssigphase ist für viele Verfahren (z.B. Adsorption an Aktivkohle, Ionenaustausch) von grundlegender Bedeutung. Für die Optimierung der Leistung der Adsorptionstechnologien muss die Effizienz der Adsorption berücksichtigt werden. Dafür ist nicht nur das Gleichgewicht des Adsorptionsprozesses sondern auch die Kinetik der Adsorption verantwortlich. In fast allen Anwendungen der Adsorption hat das Adsorbens nur eine begrenzte Zeit Kontakt mit der Flüssigphase. Deshalb ist die Transportgeschwindigkeit des Adsorptivs von der Flüssigphase an das Adsorbens von entscheidender Bedeutung. Für die Beschreibung der Kinetik der Adsorption in wässrigen Lösungen werden im Allgemeinen drei aufeinander folgende Schritte verwendet: äußerer Stoffübergang oder Filmdiffusion, Porendiffusion und Oberflächendiffusion. Die Beschreibung der



drei Diffusionsschritte erfolgt mit der Hilfe des Fick'schen Gesetzes, das für jeden Schritt adaptiert wurde.

### Filmdiffusion

Beim Filmdiffusionsmodell wird vorausgesetzt, dass das Adsorptiv durch die Lösung transportiert werden muss um die Oberfläche des Adsorbens zu erreichen und dort adsorbiert zu werden. Der Widerstand des Stofftransportes findet in einem dünnen Film (Grenzschicht) rund um das Adsorbens-Partikel statt. Bei diesem Modell wird angenommen, dass der Konzentrationsgradient in der Grenzschicht durch ein lineares Konzentrationsgefälle berechnet werden kann [Sontheimer et al. 1985].

### Porendiffusion

In dem Porendiffusionsmodell wird vorgeschlagen, dass die Adsorptivmoleküle innerhalb der flüssigen Phase in die Poren des Adsorbens diffundieren und mit den Wänden der Poren wechselwirken. Der Porendiffusionskoeffizient hängt mit dem Diffusionskoeffizient des Adsorptivs in freie Lösung zusammen. Die Geometrie der Poren im Adsorbenskorn wurde durch spezifische Faktoren berücksichtigt: Faktor der Porenverengung (engl. constriction factor) und Windungsfaktor (engl. tortuosity factor) [Sontheimer et al. 1985, Van Lier 1989].

### Oberflächendiffusion

Bei der Oberflächendiffusion wird vorausgesetzt, dass der Transport der Moleküle des Adsorptivs entlang der Oberfläche der Poren des Adsorbens stattfindet. Das oft verwendete HSDM (Modell der Film-Homogenen Diffusion, engl. Homogeneous Surface Diffusion Modell), das von Crittenden und Weber (1978) entwickelt wurde, nimmt an, dass die Oberflächendiffusion der limitierende Schritt des Stofftransports bei der Adsorption ist. Sontheimer et al. zeigten, dass insbesondere bei niedrigen Konzentrationen des Adsorptivs ( $C_0 \leq 1 \text{ mmol/L}$ ) der Anteil des Stoffes, der durch Oberflächendiffusion transportiert wird, überwiegt [Sontheimer et al. 1985]. Mit zunehmender Anfangskonzentration spielt die Porendiffusion eine immer wichtigere Rolle. Ebenso ist die Größe der Adsorbenspartikel bei der Betrachtung der Oberflächendiffusion von Bedeutung. Für pulverförmige Aktivkohlefraktionen liegen die Werte der gemittelten Oberflächendiffusionskoeffizienten zwischen 2 und 3-Größenordnung niedriger als für das korrespondierende Aktivkohlegranulat [Sontheimer et al. 1985].

### 3.4 Aktivkohle

#### 3.4.1 Herstellung

Aktivkohle kann aus allen kohlenstoffhaltigen Materialien hergestellt werden, z.B. Steinkohle, Braunkohle, Torf, Kokosnussschalen und Holz [DIN EN 12903, 2003].

Bei der Herstellung unterscheidet man zwischen chemischer und thermischer Aktivierung. Die chemische Aktivierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 350 °C und 600 °C unter Zugabe geeigneter dehydratisierend wirkender Mittel wie Phosphorsäure, Kaliumsulfid oder Zinkchlorid. Hierbei werden Sauerstoff und Wasserstoff selektiv und vollständig aus dem kohlenstoffhaltigen Rohstoff entfernt [Kümmel und Worch 1990]. Werden oxidierend wirkende Gase (Wasserdampf, Kohlendioxid oder Sauerstoff) zur Aktivierung eingesetzt, handelt es sich um eine thermische Aktivierung. Dabei vergast ein Teil des Kohlenstoffs und es entsteht ein poröser Festkörper. Um eine technisch ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen findet sie zwischen 750 °C und 1100 °C statt. Üblicherweise wird Wasserdampf eingesetzt, da bei dem Verfahren mit Sauerstoff die Gefahr besteht, dass die Oxidation nicht selektiv verläuft und die Kohle abgebrannt wird.

Zur Produktion von Pulveraktivkohle (PAC) wird die erzeugte Aktivkohle anschließend gekühlt und dann durch Pulverisieren und Sieben auf die gewünschte Korngröße zubereitet. PAC hat üblicherweise eine mittlere Korngröße von 10 µm bis 50 µm und mehr als 95 % Massenanteil liegen in einem Bereich von 0 µm bis 150 µm [DIN EN 12903, 2003].

#### 3.4.2 Struktur und chemische Eigenschaften

Die verwendeten Rohstoffe, das Aktivierungsverfahren, die zeitlichen Länge des Aktivierungsvorgangs sowie die Aktivierungsbedingungen sind Faktoren die entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Aktivkohle haben [Eilers 2000]. Aktivkohlen besitzen ein gestaltloses Feststoffgerüst mit einem C-Gehalt von über 95 Gew.-%, geringe Anteile anderer Elemente wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel sowie Spuren von Metallen. Die große innere Oberfläche von 500 - 2000 m<sup>2</sup>/g wird durch ein verzweigtes Porensystem mit einem weiten Spektrum von Porenarten und -größen erreicht. Die Einteilung der Porenarten nach Porenweiten erfolgt nach internationaler Vereinbarung:

Tabelle II-3: Einteilung der Porenarten nach IUPAC-Norm.

Porenart	Porenweite
Makroporen	> 25 nm
Mesoporen	1 - 25 nm
Mikroporen	0,4 - 1 nm
Submikroporen	< 0,4 nm

Diverse Autoren zeigen verschiedene Zusammenhänge zwischen der physikalischen Struktur der Aktivkohle und der Adsorption auf. Hölzel (1980) zeigte, dass zwischen dem Mikroporenvolumen einer Aktivkohle und der Adsorbierbarkeit bestimmter Stoffe ein linearer Zusammenhang möglich ist. Quinlivan et al. (2005) stellten in Versuchen mit organischen Rückständen, NOM und unterschiedlichen körnigen Aktivkohlen fest, dass die Adsorption an Aktivkohle begünstigt wird, wenn die Aktivkohle eine hohe Anzahl von Mikroporen aufweist, deren Durchmesser 1,5 mal dem Durchmesser der zu adsorbierenden Substanzen entspricht.

Ebenso ist die chemische Struktur der Aktivkohle für die Adsorptionseigenschaften von Bedeutung. Strukturanalysen haben ergeben, dass Aktivkohlen Kohlenstoffatome enthalten, die sich in einem energiereicheren Zustand befinden als „normale“ Kohlenstoffatome. Diese Gitterfehlstellen geben der Aktivkohle die Fähigkeit andere Stoffe zu adsorbieren und werden auch als „aktive Zentren“ bezeichnet. An diesen chemisch nicht abgesättigten Kohlenstoffatomen vollzieht sich die chemische Umsetzung mit Sauerstoff oder Wasserstoff aus der umgebenden Atmosphäre bereits bei relativ niedrigen Temperaturen. Die Reaktivität von Aktivkohle zeigt sich auch in der Fähigkeit, beim Kontakt mit bestimmten Stoffen andere Heteroatome als Sauerstoff und Wasserstoff aufzunehmen. Wegen des großen Einflusses auf die polaren Eigenschaften der Kohlenstoffoberfläche und deren Adsorptionsverhalten wurden die Sauerstoff-Verbindungen, die so genannten Oberflächenoxide, am gründlichsten untersucht. In der Flüssigphase wird die Selektivität von Aktivkohlen gegenüber unterschiedlich polaren Stoffen durch diese Oberflächenverbindungen beeinflusst [Kienle und Bäder 1980].

### 3.4.3 Anwendungsbereiche

Die Adsorptionswirkung von kohlenstoffreichen Materialien (Holzkohle, Knochen) wurde bereits seit Tausenden von Jahren beobachtet. Seit Beginn des 20. Jahrhunderts wurde durch spezielle Aktivierung Aktivkohle mit besseren

Adsorptionseigenschaften hergestellt und ihr Einsatz erweitert [Kümmel und Worch 1990, Cheremisinoff 2002].

Die Adsorption an Aktivkohle hat sich in zahlreichen Anwendungen etabliert. Bei der Luft- und Gasreinigung wird sie zur Rückgewinnung von Lösungsmitteln, zur Gasentschwefelung, bei der Adsorption von Geruchs- und Schadstoffen sowie von Benzindämpfen bei Kraftfahrzeugen eingesetzt. Neben dem katalytischen Einsatz und der Benutzung zum Entfärben und Reinigen von Flüssigkeiten und Lösungen spielt sie auch in der Wasserreinigung eine bedeutende Rolle: Sowohl zur Trinkwasseraufbereitung als auch bei der Behandlung von Abwässern wird Aktivkohle eingesetzt. Neben der Verwendung von Kornkohlen, die in Form von Filterbetten von einigen Metern Höhe zum Einsatz kommen, findet auch die Kombination von pulverförmiger Aktivkohle und Membranfiltration in jüngster Zeit ihre Anwendung. Dabei können die Vorteile beider Verfahren gekoppelt werden [Moziak und Tomaszewska 2004, Eilers 2000, Lainé et al. 2000].

## 4. Hybridverfahren

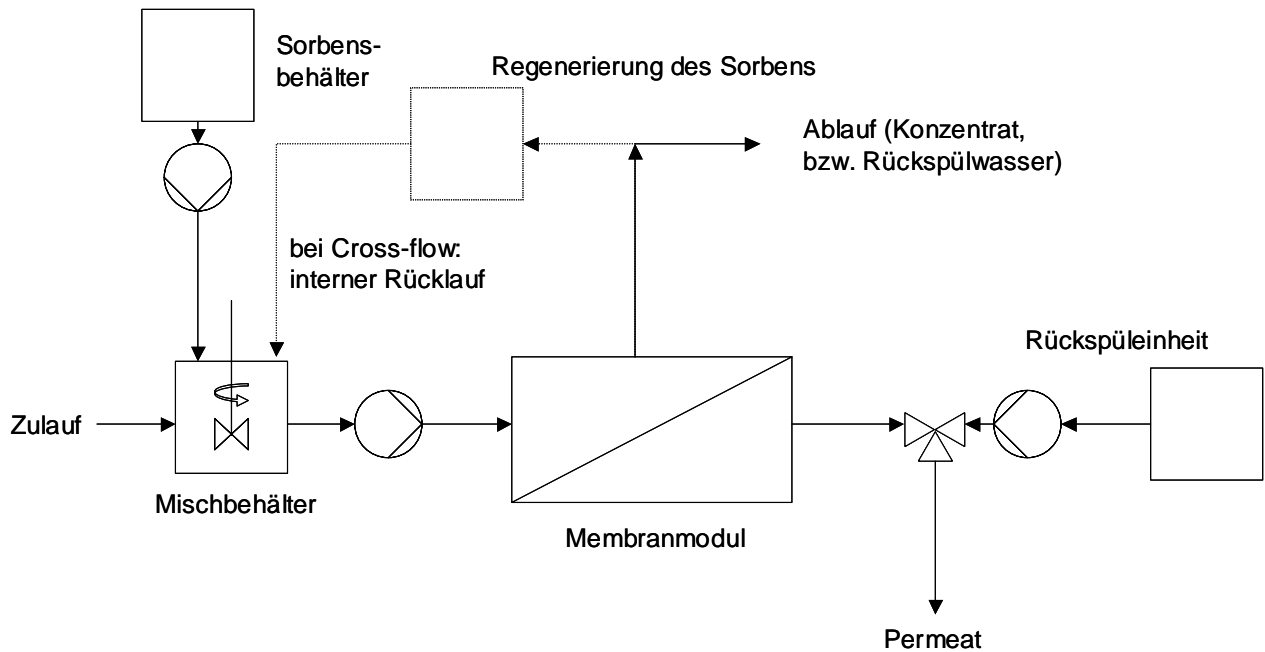
### 4.1 Einführung

Hybridverfahren mit Membranfiltration haben in den letzten 15 Jahren stetig an Bedeutung gewonnen. Dabei besteht die Möglichkeit die Trennleistung oder die Performance der Membran mit Hilfe von zusätzlichen Verfahren zu optimieren. Von dieser Überlegung ausgehend wird das Fließschema eines Membran-Hybridverfahrens mit einer integrierten Regeneration der Sorbentien/Austauscher vorgeschlagen (Abbildung II-4).

Die am häufigsten verwendeten Hybrid-Prozesse die Membranen verwenden und in der Trinkwasseraufbereitung und der Abwasserbehandlung eine Rolle spielen, sind: Flockung-MF/UF und Adsorption an pulverförmiger Aktivkohle-MF/UF/NF. Weitere Hybrid-Prozesse sind die Kombinationen von Membranen mit Ionenaustauschern zur Entfernung von Schwermetallen [Flores und Cabassud, 1999; Yilmaz et al. 2006] und Membranen mit Photokatalyse zur Entfernung von schwer abbaubaren organischen Stoffen ( $\text{TiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ /Aktivkohle) [Doll und Frimmel 2005].

Im Bereich der Abwasserbehandlung wurden positiv geladene Polymere in Kombination mit getauchten Membranen von Yoon und Collins (2006) untersucht. Hierbei werden positiv geladene Polymere eingesetzt um die Konzentration von

Biopolymeren, die eine erhebliche Abnahme der Permeabilität verursachen können zu reduzieren und die Sedimentationseigenschaften von Schlamm zu verbessern.



**Abbildung II-4:** Fließschema des Hybridverfahrens mit integrierter Regeneration des Adsorbens/Austauschers.

#### 4.2 Aktivkohle - Membranfiltration

Bei diesem Verfahren wird die Adsorption an pulverförmige Aktivkohle mit der Membranfiltration gekoppelt. Die Spurenverunreinigung (z. B. pharmazeutische Wirkstoffe, Pestizide) werden am Adsorbens adsorbiert und nach ausreichender Kontaktzeit mit Hilfe einer Ultrafiltrationsmembran abgeschieden.

Das Rohwasser wird zunächst mit Aktivkohle (10 bis 20 mg/L, in Ausnahmefällen auch mehrere g/L) versetzt [Adham et al. 1991; Konieczny und Klomfas 2002]. Gegebenenfalls wird die PAC-Suspension zur Adsorption der gelösten Verbindung in einem Mischbehälter retardiert, bevor die Aktivkohlepartikel an der UF-Membran abgeschieden werden [Jack und Clark 1998]. Je nach Bedarf wird als Betriebsweise die Dead-end- oder die Cross-flow-Filtration angewendet [Snoeyink et al. 2000; Baudin et al. 2001; Matsui et al. 2001]. Der Vorteil der Dead-end-Filtration liegt vor allem im relativ geringen Energiebedarf, da die Förderleistung der Pumpe praktisch ausschließlich zur Erzeugung der transmembranen Druckdifferenz und nicht für eine

hohe Überströmungsgeschwindigkeit über der Membranoberfläche dient; der Nachteil liegt in den häufigen Rückspülungen, da sich relativ schnell ein Filterkuchen bildet und somit die Permeabilität der Membran rasch abnimmt. Ein Dead-end-Verfahren, das insbesondere im Abwasserbereich Anwendung findet und für die Kombination mit Adsorbens besser geeignet ist, sind getauchte Membranen. Hierbei übernimmt eine Luftblasenspülung die Reinigung der Membranoberflächen über Scherkräfte, die während des Aufstiegs der Blasen an der Membranoberfläche auftreten [Coté et al. 2001]. Wesentlich größere Scherkräfte und eine entsprechend höhere Reinigungsleistung werden jedoch bei der Cross-flow-Filtration erzielt. Erkauft wird dies aber durch einen höheren Energieverbrauch aufgrund der Rückführung eines Teils des Volumenstromes und einer erheblich niedrigeren Ausbeute des Systems.

Die Membranmodule beim PAC-UF-Verfahren bestehen gewöhnlich aus Kapillarrohrmembranen (Innendurchmesser = 0,5 bis 2 mm), die sowohl von außen nach innen (z.B. getauchte Membranen) [Lebeau et al. 1998] als auch von innen nach außen [Snoeyink et al. 2000] betrieben werden können.

Je nach Partikelfracht des Rohwassers, Deckschichtbildung an die Membranoberfläche und Überströmungsgeschwindigkeit muss die Membran periodisch mit Permeat zurückgespült werden. Die Rückspülintervalle liegen dabei gewöhnlich zwischen 15 min und 1 h, die Rückspüldauer zwischen einigen Sekunden und 1 Minute. Da die Membranen trotz Rückspülung allmählich verblocken und gelegentlich auch Biofilme an der Membranoberfläche wachsen, werden die Membranmodule in Abständen von einigen Wochen chemisch gereinigt z.B. mit NaClO oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Lebeau et al. 1998; Coté et al. 2001; Lipp und Baldauf 2002].

Der entscheidende Vorteil des PAC-UF-Verfahrens gegenüber einer Nanofiltration oder der Umkehrosmose, mit der organische Spurenstoffe ohne die vorherige Adsorption an Aktivkohle entfernt werden können, liegt in der hohen Permeabilität der UF-Membranen. Dies bedeutet geringere transmembrane Drücke und weniger Membranfläche bei gleicher Leistung [Rautenbach 1997]. Dazu können UF-Membranen ohne eine aufwendige Vorbehandlung des Rohwassers eingesetzt werden, während für den Einsatz von NF oder RO-Membranen eine Vorbehandlung (manchmal durch eine UF-Membran) unumgänglich ist. Im Vergleich zu einer Aktivkohlefiltration mit Kornkohle werden bei dem PAC-UF-Verfahren nicht nur gelöste Verbindungen entfernt, sondern durch die UF-Membran auch Mikroorganismen, wie *Giardien* und *Cryptosporidien*. Zusätzlich bietet die stetige Zugabe von frischer Aktivkohle weniger Chancen für einen Durchbruch von schwer adsorbierbaren Stoffen, da unbeladene Aktivkohle viele freie Adsorptionsplätze zur Verfügung hat.

Als Nachteile des PAC-UF Kombinationsverfahrens muss man die Entsorgung, Behandlung oder Regenerierung der beladenen pulverförmigen Aktivkohle nennen. Es

gibt keine wirtschaftliche Regenerierung von pulverförmiger Aktivkohle. Nach ihrem Einsatz wird sie in der Regel verbrannt.

Neben der Adsorption hat die Pulveraktivkohle im PAC-UF-Verfahren noch eine weitere Funktion: Im Falle einer Cross-flow-Filtration verwirbeln die Kohlepartikel in der angelegten Querströmung die laminare Grenzschicht an der Membranoberfläche und reduzieren somit die Konzentrationspolarisation, die zu einer Deckschichtbildung führen würde. Weiterhin können bereits angelagerte Substanzen durch die abrasiven Eigenschaften der Partikeln von der Membranoberfläche wieder abgetragen werden. Im Falle einer Dead-end-Filtration lagern sich Kohlepartikeln auf der Membranoberfläche an und lockern dadurch die Deckschicht auf, so dass die Permeabilität der Membran deutlich langsamer abnimmt als ohne Zugabe von Aktivkohle [Pirbazari et al. 1992]. Die Zugabe von Aktivkohlepartikeln verringert die permeatseitigen Rückspülungen zur Wiederherstellung der Permeabilität. Dies erhöht die Ausbeute des Prozesses und hält die Menge an desinfizierenden Reinigungschemikalien gering. Letzteres führt dazu, dass weniger Desinfektionsnebenprodukte im Rückspülwasser anfallen [Lipp und Baldauf 2002].

Wie sich die Anwesenheit von Aktivkohle-Partikel auf die Membranfiltration auswirkt ist in der Literatur widersprüchlich. Während einige Autoren [Pirbazari et al. 1992, Campos et al. 1998, Tomaszewska und Mozia 2002] in Anwesenheit von PAC eine bessere Filtrationsleistung beobachteten, zeigen andere Autoren [Jack und Clark 1998, Lee et al. 2000, Zhang et al. 2003], dass die Permeabilität der Membran unter Zugabe von PAC deutlich abnehmen kann. Da die Untersuchungen unter unterschiedlichen Bedingungen und mit verschiedenen Rohwässern und Aktivkohleproben durchgeführt wurden, ist eine allgemeine Aussage über die Auswirkung der PAC-Zugabe auf die Filtration und die Parameter die in diesem Zusammenhang die Leistung der Filtration beeinflussen noch offen.





### III. Experimentelle Angaben

#### 1. Untersuchte Parameter

##### 1.1 Wasserchemische Grundparameter

- pH-Wert

Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit unterschiedlichen Elektroden und Messgeräten der Firma WTW. Die in dieser Dissertation gezeigten Werte beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf eine Temperatur von 25°C.

- Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Proben wurde mit verschiedenen Messgeräten der Firma WTW bestimmt. Die Mess-Elektroden beinhalten einen Temperatursensor. Die angegebenen Werte beziehen sich auf eine Temperatur von 25°C.

##### 1.2 Organischer Kohlenstoff

###### 1.2.1 Gelöster und gesamter organisch gebundener Kohlenstoff

Die Messungen der DOC- und TOC (gesamter organisch gebundener Kohlenstoff, engl. Total Organic Carbon)-Konzentration wurde mit zwei Messgeräten durchgeführt: Das TOC-Analysegerät der Firma Sievers (Modell 800) und das Shimadzu Total Carbon Analyzer TOC-VSCN-Gerät. Im ersten Messgerät wird die Wasserprobe mit Oxidationsmittel (Ammoniumpersulfat) und Phosphorsäure vermischt und in zwei gleiche Teilströme aufgeteilt. Die Probe erreicht damit einen pH-Wert < 2. Ein Teil

fließt durch eine Verzögerungsspule in einen konduktometrischen CO<sub>2</sub>-Sensor, der die Konzentration des gesamten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) misst. Der andere Teil wird in einen Oxidationsreaktor geleitet, in dem die organischen Bestandteile durch Bestrahlung mit UV-Licht oxidiert werden. Die Konzentration des hierdurch entstehenden Kohlendioxids wird in einem zweiten CO<sub>2</sub>-Sensor gemessen (TC). Die Konzentration des organischen Kohlenstoffs errechnet sich anschließend aus der Differenz der gesamten Kohlenstoffkonzentration und der anorganischen Kohlenstoffkonzentration (TOC = TC - TIC). Das Messgerät ist besonders für die Messung niedriger DOC- und TOC-Konzentrationen geeignet ( $\beta$  (TOC) < 5 mg/L).

Das zweite Messgerät (Shimadzu) basiert ebenso auf der Oxidation der vorhandenen Kohlenstoffverbindungen zu CO<sub>2</sub>. Die Probe wird zuerst angesäuert (zur Entfernung der anorganischen Kohlenstoffverbindungen) und danach bei 680°C im Verbrennungsrohr zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Das entstandene CO<sub>2</sub> wird mit Hilfe von O<sub>2</sub> (Trägergas) einem IR-Detektor zugeführt.

### 1.2.2 LC-OCD/UV

Zur Charakterisierung der organischen Wasserinhaltsstoffe wurden gelchromatographische Untersuchungen durchgeführt. Das LC-OCD (Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection) Verfahren ist ein Chromatographie-System, das neben einem UV-Detektor einen Kohlenstoff-selektiven Detektor enthält.

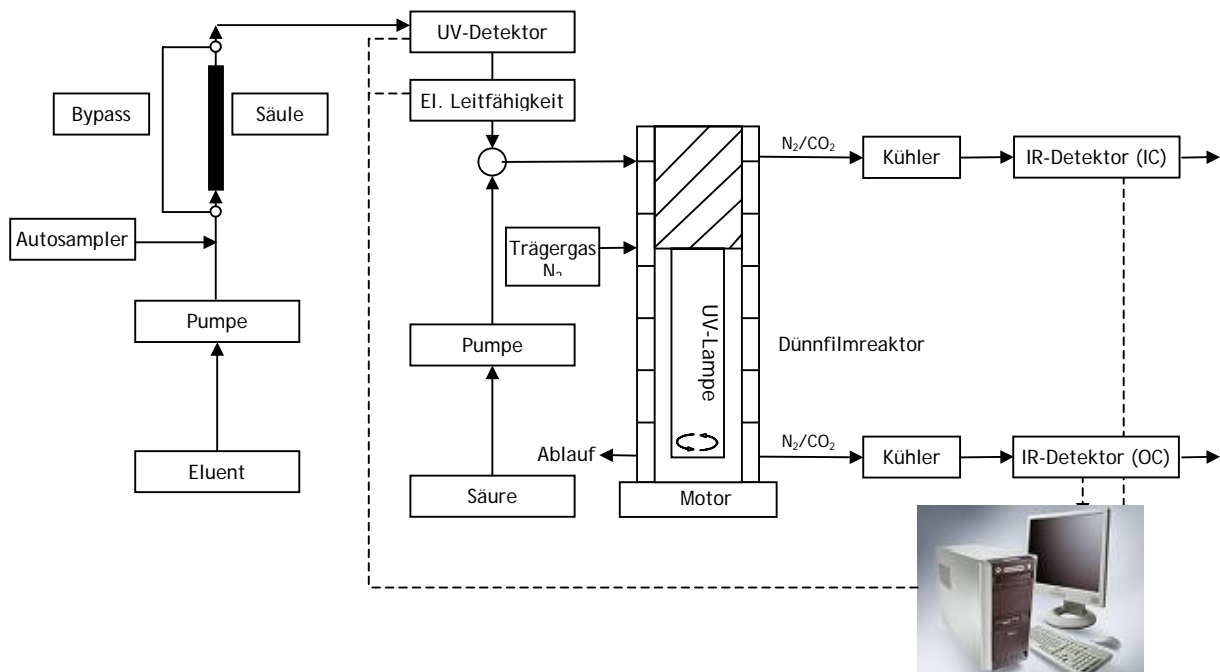
Zur chromatographischen Trennung des DOC wurde eine Trennsäule mit einem porösen Gel (Fractogel® TSK HW-50 S) verwendet. Das Trennprinzip ist die Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC). Die Substanzklassen werden primär nach ihrer Molekülgröße getrennt: Je größer die Moleküle desto schneller erfolgt die Elution, da diese weniger tief in das Gel eindringen können. Dieses Trennprinzip wird durch Sekundäreffekte wie hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen überlagert [Huber und Frimmel 1996].

Die Analyse erfolgt in folgenden Stufen (s. Abbildung III-1):

1. Fraktionierung des DOC durch hybride Trennmechanismen (Gel-Filtration, Affinität zum Säulenmaterial, Hydrophobizität, Ionenladung, Polarität).
2. Bestimmung des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK<sub>254</sub>) im UV-Detektor.
3. Ansäuerung.
4. Quantitative Abtrennung des anorganischen Kohlenstoffes (IC) als CO<sub>2</sub> im oberen, verspiegelten Teil des Dünnschichtreaktors.
5. Quantitative Oxidation der organischen Bestandteile (DOC) durch UV-Bestrahlung im unteren Teil des Reaktors zu CO<sub>2</sub>.
6. Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration mittels nicht-dispersiver Infrarotabsorption (NDIR).

## 7. Auswertung der Daten durch:

- Total-/Partial-Integration der Chromatogramme
- Bestimmung der Retentionsvolumina von Signalmaxima
- Differenzbildung Säulen-/Bypassmessung
- Chromatogrammvergleiche



**Abbildung III-1:** Schematische Darstellung des LC-OCD Verfahrens [modifiziert nach Huber und Frimmel 1996].

Das LC-OCD/UV Verfahren kann für eine detailliertere Charakterisierung von organischen gelösten Stoffen erweitert werden. Hierbei können z.B. Fluoreszenz- oder UV-Detektoren mit unterschiedlichen Wellenlängen angeschlossen werden.

### 1.3 Pharmazeutische Rückstände

#### 1.3.1 Flüssigkeitschromatographie

Die Bestimmung der Konzentrationen (größer 0,1 mg/L) der untersuchten pharmazeutischen Wirkstoffe erfolgte mit Hilfe der chromatographischen Trennung (HPLC, Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) und UV-Absorption (HPLC-UV). Für die Messung wurde eine Purospher® RP-18e Säule von M&M Chromatographie Technik GmbH in ein HPLC-System 1090 (Agilent, Waldbronn) eingebaut. Die wichtigsten Messbedingungen sind in Tabelle III-1 aufgelistet.

Tabelle III-1: HPLC-UV Parameter für die Bestimmung der pharmazeutischen Wirkstoffe.

HPLC	Säule:	Purospher STAR RP-18e, 100 x 2,1 mm, $d_p = 5 \mu\text{m}$ (Merck, Darmstadt)
	Eluenten:	A: wässriger Phosphatpuffer pH = 3,05 (0,98 M $\text{KH}_2\text{PO}_4$ und 0,088 M $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) B: Acetonitril
	Fluss:	0,5 mL/min
	Injektionsvolumen:	20 $\mu\text{L}$
	Betriebstemperatur:	30°C
	Betriebsdruck:	20 MPa
	Wellenlänge des DAD-Detektor:	Referenz: 360 nm Messungen: 230/280 nm
	Gradienten- programm:	0 - 15 min bei 5 % B 15 - 18 min bei 50 % B 18 - 20 min bei 5 % B

### 1.3.2 Flüssigkeitschromatographie - Massenspektrometrie

Zur Bestimmung der Konzentration ( $< 100 \mu\text{g/L}$ ) der vier untersuchten Arzneimittelstoffe (Iohexol, Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac) wurde die Kopplung von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie (LC-MS) verwendet. Hierbei wurde ein HP 1100 Chromatographiesystem (Agilent, Waldbronn), bestehend aus binärer Pumpe, Vakuumentgaser, automatischem Probengeber und Säulenthermostat an ein Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (API 3000, Applied Biosystems / Sciex) gekoppelt. Die Ionisierung erfolgte über eine Elektrospray-Ionenquelle (TurboIonSpray™, Applied Biosystems/Sciex). Die selektive und sensitive Quantifizierung der Analyten erfolgte mit Hilfe einer MRM-Methode (multiple reaction mode; MRM) mit jeweils zwei Massenübergängen. Die wichtigsten Messbedingungen sind in Tabelle III-2 zusammengefasst.

Die Bestimmungsgrenzen liegen bei  $1 \mu\text{g/L}$  für Carbamazepin und Clofibrinsäure,  $5 \mu\text{g/L}$  für Diclofenac und  $25 \mu\text{g/L}$  für Iohexol. Diese Bestimmungsgrenzen waren ausreichend, um die Konzentrationen von Carbamazepin, Clofibrinsäure und Diclofenac in Rohwässern ohne weitere Anreicherung zu bestimmen, für Iohexol war sie jedoch nicht ausreichend. Zusätzlich war es wünschenswert in den Permeaten niedrigere Bestimmungsgrenzen zu erreichen. Da die verfügbare Probenmenge begrenzt war, wurde eine HPLC-MS/MS-Methode mit zusätzlicher online Festphasenextraktion verwendet. Dazu wurde eine Extraktionssäule aus Stahl (40 mm

x 2,1 mm) mit SPE-Material (Isolute ENV+,  $d_p = 90 \mu\text{m}$ , Separtis, Grenzach) gefüllt und in das HPLC-System integriert.

Mit dieser Methode lassen sich die Bestimmungsgrenzen um den Faktor 10 bis 20 senken.

Tabelle III-2: HPLC- und MS-Bedingungen für die Bestimmung der PhACs.

HPLC	Säule:	Purospher STAR RP-18e, 125 x 2 mm, $d_p = 5 \mu\text{m}$ (Merck, Darmstadt)	
	Eluenten:	A: 0,2 Vol.-% Essigsäure	B: 0,2 Vol.-% Essigsäure in Acetonitril
	Fluss:	0,3 mL/min	
	Injektionsvolumen:	50 bis 1000 $\mu\text{L}$	
	Gradientenprogramm:	in 15 min von 20 % B auf 100 % B 10 min isokratisch bei 100 % B Post-Time: 5 min bei 20 % B	
ESI	Ionisierungsspannung:	+ 4500 V (bis 14 Minuten) / - 4500 V bis Ende der Analyse	
	Zerstäubergasfluss:	1,48 L/min	
	Turbo-Gasfluss:	6 L/min	
	Gastemperatur:	450 °C	
	Curtaingasfluss :	1,25 L/min	
MS/MS	Kollisionsgasdichte:	$2,19 \times 10^{17} \text{ N}_2\text{-Moleküle/cm}^2$	
	Massenübergänge:	Iohexol	$[\text{M}+\text{H}]^+ 822,0 \rightarrow 804,2; 375,0$
		Cabamazepin	$[\text{M}+\text{H}]^+ 237,0 \rightarrow 194,3; 165,4$
		Clofibrinsäure	$[\text{M}+\text{H}]^+ 213,0 \rightarrow 126,9; 85,0$
		Diclofenac	$[\text{M}+\text{H}]^+ 294,0 \rightarrow 249,8; 214,0$
	Die massenspezifischen Parameter Declustering Potential (DP), Focusing Potential (FP), Entrance Potential (EP), Kollisionsenergie (CE) und Collision Cell Exit Potential (CXP) wurden für jeden Massenübergang optimiert.		

## 1.4 Anorganische Wasserinhaltsstoffe

### 1.4.1 Kationen (ICP-OES)

Zur Analyse der Kationen in wässrigen Lösungen wurde ein ICP-OES (Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma)-Gerät der Firma Varian (Vista-PRO CCD) verwendet. Bei diesem Analysegerät werden die Proben mit einem Zerstäubersystem als Aerosol in eine Argon-Plasma-Flamme eingetragen, welche eine Temperatur von ca. 6800 K aufweist. Aufgrund dieser hohen Temperaturen werden die Moleküle der Probe desolvatisiert, verdampft, atomisiert, ionisiert und angeregt. Die ausgehende Lichtemission ist für jedes Element charakteristisch und kann quantitativ mit einem CCD-Detektor (Charge Coupled Device) gemessen werden. Die Bestimmung der Konzentration der Elemente erfolgt nach Kalibrierung mit synthetisch hergestellten Referenzlösungen.

Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 20 µg/L für Calcium, Natrium und Kalium und 5 µg/L für Eisen und Magnesium.

### 1.4.2 Anionen (Ionenchromatographie)

Die Quantifizierung der Anionen-Gehalte in wässrigen Proben wurde mit Ionenchromatographie durchgeführt.

Bei diesem Verfahren erfolgt die Trennung durch Ionenaustausch an einer stationären Phase mit geladenen funktionellen Gruppen. In der Nähe dieser funktionellen Gruppen befinden sich Gegenionen aus dem Eluenten, die gegen die in der mobilen Phase befindlichen Analytionen ausgetauscht werden können. Dabei treten diese Ionen mit der stationären Phase in Wechselwirkung. Durch ihre unterschiedliche Affinität zur stationären Phase werden die verschiedenen Ionenarten voneinander getrennt. Die Detektion erfolgt mit einem Leitfähigkeitsdetektor.

Die Quantifizierung von Phosphaten und Sulfaten erfolgte am Ionenchromatographiesystem DX 500 von Dionex. Zur chromatographischen Trennung wurden eine AS 11 Anionenaustauschersäule (250 mm x 4 mm) und eine AG 11 Vorsäule (50 mm x 4 mm) eingesetzt. Als Eluenten dienten entionisiertes Wasser (Reinstwasser) und Natronlauge.

## 1.5 Partikel

### 1.5.1 Trübung

Mit dem Ratio/XR-Trübungsmessgerät der Firma Hach (Streulichtwinkel  $90^\circ$ , Wellenlänge 860 nm) wurde sowohl die Trübung unterschiedlicher wässriger Proben als auch die Konzentration von pulverförmiger Aktivkohle in den Lösungen während der PAC-UF Versuche bestimmt. Zur Trübungsmessung wurde das Messgerät mit Formazin-Standard-Lösungen kalibriert, zur Bestimmung der PAC-Konzentrationen mit den jeweils verwendeten Pulveraktivkohlen.

### 1.5.2 Partikelgrößenverteilung

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte durch Laser Diffraction (Low Angle Laser Light Scattering, LALLS). Die Technik beruht auf der Streuung von Laserlicht an Partikeln. Die winkelabhängige Verteilung der Intensität des an den Partikeln gestreuten Lichts ist die Dispersitätsgröße. Nach der Fraunhofer-Theorie gilt, dass bei gegebener, konstanter Wellenlänge Licht an großen Partikeln mit hoher Intensität um kleine Winkel, an kleinen Partikeln mit niedriger Intensität um große Winkel gebeugt wird. Die Gesamtintensität des gebeugten Lichts hängt von der Zahl der Partikel im Messvolumen ab [Hogekamp 1997].

Das Messgerät ist für einen Korngrößenbereich von 50 nm bis 900  $\mu\text{m}$  ausgelegt. Die Partikelgrößenverteilung der Proben wurde mit dem Mastersizer (Mastersizer S, Malvern, Großbritannien) gemessen.

### 1.5.3 Online-Partikelzähler

Die Integrität der Membran während der Filtration wurde mit einem Partikelzähler überwacht. Das Gerät verwendet das gleiche Messprinzip wie das Messgerät für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (s. 1.5.2 Partikelgrößenverteilung)

Der bei den Versuchen eingesetzte Partikelzähler ARTI (WPC-21, Hach-Lange) kann einen maximalen Gehalt von 25.000 Partikeln/mL detektieren. Dabei können zwei unterschiedliche Größenbereiche auf zwei Kanälen erfasst werden. Der erste Kanal ist auf eine Partikelgröße von 1  $\mu\text{m}$  festgelegt. Der zweite Kanal wurde für die folgenden Partikelgrößen kalibriert: 2  $\mu\text{m}$ , 4  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$  und 25  $\mu\text{m}$ .

## 1.6 Oberflächencharakterisierung

### 1.6.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde für die Sichtbarmachung von Oberflächenstrukturen, für die Charakterisierung der eingesetzten Aktivkohlen und zur Untersuchung der benutzten Membranen verwendet.

Der Vorteil der Rasterelektronenmikroskopie liegt in der dreidimensionalen Darstellung bei hoher Tiefenschärfe und hoher Auflösung. Die Auflösung liegt bei einigen Nanometern und es können, im Unterschied zur Lichtmikroskopie, bei der eine maximale Vergrößerung um das Tausendfache möglich ist, Vergrößerungen um das 100000-fache erreicht werden. Dabei findet der komplette Vorgang im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen aus der Luft zu vermeiden. Aufgrund des Vakuums muss die Probe absolut wasserfrei sein.

Da mit dieser Methode nur leitende Oberflächen dargestellt werden können, müssen die zu untersuchenden Gegenstände gegebenenfalls vor der Mikroskopie durch Aufdampfen eines Metallfilms (meistens Platin oder Gold) leitend gemacht werden.

Für die REM-Aufnahmen der Querschnitte der Membranen wurden die Proben gefriergetrocknet und bis zu nächster Behandlung in einem Exsikkator aufbewahrt. Die Vorbereitung der Bruchkante erfolgte durch Einlegen der Membranproben für einige Sekunden in Isopropanol und anschließendes Zerbrechen in flüssigem Stickstoff mit Hilfe einer Pinzette [Gorenflo 2003].

Die REM-Aufnahmen wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Fakultät für Physik (Universität Karlsruhe, TH) mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop LEO 1530 Gemini mit Schottky Feldemitter gemacht. Das Messgerät ist mit einem quantitativen EDX System (Energiedispersive Röntgenanalyse) für die Bestimmung von Elementen ab der Ordnungszahl 11 (Na) und einer qualitativen EDX für Elemente ab Ordnungszahl 5 (Bor) ausgestattet.

### 1.6.2 Infrarot-Fourier-Transform-Spektroskopie (FTIR)

FTIR (Infrarot-Fourier-Transform-Spektroskopie) wird für die Aufklärung von chemischen Strukturen und funktionalen Gruppen in einer Probe verwendet. Mit dieser Methode wurden Membranmaterialien charakterisiert.

Die Absorption von Infrarotstrahlung, die bei der Infrarotspektroskopie verwendet wird, verursacht die Anregung der Molekülschwingungen und -rotationen. Die Anregungsenergie ist grundsätzlich von mehreren Faktoren abhängig: u. a. die Masse der beteiligten Atome, ihre Bindungskräfte und der Bindungszustand. Unterschiedliche funktionelle Gruppen absorbieren bei verschiedenen Frequenzen. Damit kann die IR-



Spektroskopie für die Aufklärung von Strukturen verwendet werden. Der wichtigste spektrale Bereich in dem organische Moleküle zur Schwingung angeregt werden können liegt bei Wellenzahlen zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Die Messungen wurden mit einem IFS 55, EQUINOX der Firma BRUKER Optic durchgeführt. Das Spektrometer ist mit einem DTGS (deuteriertes Triglycinsulfat) Detektor und einem hochempfindlichen MCT-Detektor (Quecksilber, Cadmium, Tellurium, engl. Mercury-Cadium-Tellurium) mit KBr Fenster ausgestattet [Bruker 1995].

### 1.6.3 Kontaktwinkel (Messung der Hydrophilie)

Die Messung der Hydrophilie wurde mit dem Gerät „Contact Angle Measuring System G10“, der Firma KRÜSS (Deutschland) durchgeführt. Die Messung beruht auf der vereinfachten Young- Duprés-Gleichung für das Kräftegleichgewicht im Dreiphasenpunkt zwischen Flüssigkeit, Festkörper und Dampf.

Der Benetzungswinkel wird mit Hilfe eines Mikroskops (Goniometer-Okulars) durch Anlegen einer Tangente im Kontaktpunkt Tropfen-Oberfläche bestimmt. Je geringer der gemessene Kontaktwinkel desto vollständiger ist die Benetzung zwischen Flüssigkeit und Festkörper.

## 1.7 Weiteren Methode zur Charakterisierung von Aktivkohleproben

### 1.7.1 Porengrößenverteilung (Quecksilberporosimetrie)

Die Quecksilberporosimetrie wird für die Messung der Porengrößenverteilung, des Porenvolumens, der Porengröße oder der Porenstruktur von Festkörpern verwendet. Der Messbereich dieser Methode liegt zwischen ca.  $3\text{ nm}$  und  $360\text{ }\mu\text{m}$  [Webb und Orr 1997].

Die Ermittlung des Porenspektrums der Proben von Sorbentien wurde mit dem Quecksilberporosimeter Pascal 140 (für den Druckbereich bis  $350\text{ kPa}$ ) und Pascal 440 (für den Druckbereich bis  $400\text{ MPa}$ ) der Firma Thermo Electron Corporation durchgeführt. Das Porosimeter besteht aus zwei Einheiten: einer Niederdruckeinheit und einer Hochdruckeinheit. Die Niederdruckeinheit ist hauptsächlich für die Vorbereitung der Probe zuständig. Die eingewogene Probe wird im Penetrometer durch Unterdruck entlüftet und anschließend von Quecksilber umschlossen. Dabei wird das Volumen der Probe ermittelt. Die Hochdruckeinheit ermöglicht das Eindringen des Quecksilbers in Poren [Webb und Orr 1997]. Das verwendete Messgerät verfügt über einen Enddruck von bis zu  $400\text{ MPa}$ .

### 1.7.2 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche eines festen Körpers wird nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) berechnet [Brunauer et al. 1939]. Die spezifische Oberfläche von Feststoffen wird anhand von Adsorptionsisothermen ermittelt. Diese beschreiben, welche Menge eines inerten Gases (unter anderen  $N_2$ ,  $CO_2$  und He) bei einem definierten Druck und einer bestimmten Temperatur an der Probenoberfläche als Monoschicht kondensiert oder adsorbiert wird. Auf diese Weise wird auch die zugängliche innere Oberfläche ermittelt.

Die Messungen wurden mit dem Sorptionsmessgerät Nova 2200 (Quantachrome Instruments, USA) durchgeführt, das einen Messbereich von 0,01 bis über 2000  $m^2/g$  ausweist. Alle Proben wurden vor der Messung bei 130 °C für 2 Stunden im Vakuum ausgeheizt. Die Messung wurde mit Stickstoff durchgeführt.

### 1.7.3 Gesamte Säure- und Basenkapazität

Verschiedene Methoden für die Bestimmung der sauren und basischen Gruppen an der Oberfläche von Aktivkohle werden in der Literatur vorgestellt. Boehm et al. (1964) untersuchten die Charakterisierung der sauren Gruppen an Aktivkohle durch Titrationen mit unterschiedlichen Lösungen ( $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , NaOH und  $NaOC_2H_5$ ). Dabei wurden verschiedenen funktionelle Gruppen bestimmt. Badosz et al. (1993) beschrieben, dass mit der Hilfe von Titrationskurven die Bestimmung der Dissoziationskonstanten unterschiedlicher Säuregruppen möglich ist. Dastgheib et al. (2004) stellten die NaOH- bzw. HCl Aufnahmekapazität, als einen Summenparameter für die Konzentration von sauren und basischen Gruppen an der Aktivkohleoberfläche vor. Für die Bestimmung nach der Dastgheib-Methode werden 100 mg der PAC-Probe in 50 mL Probengefäße eingewogen. In die Probengefäße werden 100 mL NaOH 0,05 N oder 100 mL HCl 0,05 N gegeben. Probengefäße ohne PAC werden als Systemkontrolle (Blank) vorbereitet. Die Probengefäße werden 48 Std. bei einer Drehzahl von 200 U.p.M. geschüttelt. Danach werden die Proben 0,45  $\mu m$  filtriert um die PAC-Partikel von der Lösung zu trennen. 10 mL der Lösung werden mit HCl 0,05 N oder NaOH 0,05 N titriert. Die Differenz zwischen dem Verbrauch von HCl oder NaOH der Blindproben und der Proben wird als Equivalent von basischen oder sauren Gruppen berechnet.

### 1.7.4 Oberflächenladung (Z-Potential)

Die Oberflächenladung der PAC-Proben wurde mit dem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern bestimmt. Das Messgerät kann für die Charakterisierung von Suspensionen verwendet werden, da die Messung der Partikelgröße (0,6 nm bis 6  $\mu m$ ), des

Zetapotentials (Partikelgröße zwischen 3 nm bis 10  $\mu\text{m}$ ) und der relativen Molekülmasse (1000 g/mol bis  $10^7$  g/mol) möglich ist.

Die Messung des Z-Potentials der Partikel beruht auf dem Prinzip, der Wanderung geladener Teilchen eines Elektrolyts im elektrischen Feld. Viskose Kräfte wirken der Bewegung der Partikel in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode entgegen. Wenn ein Gleichgewicht zwischen diesen entgegengesetzten Kräften erreicht ist, bewegen sich die Partikel mit konstanter Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit eines Partikels in einem elektrischen Feld ist gewöhnlich zurückzuführen auf seine elektrophoretische Beweglichkeit [Malvern 2007].

Suspensionen der unterschiedlichen Aktivkohleproben wurden mit den gleichen Rohwässern vorbereitet, die für die Filtrationsversuche verwendet wurden, und im Ultraschallbad ca. 5 Minuten vorbehandelt, so dass keine PAC-Agglomerate im Wasser vorhanden waren. Die Proben wurden sofort nach Vorbereitung gemessen. Dabei wurden mindestens drei Lösungen pro Suspension (für jede PAC/Rohwasser-Kombination) präpariert und gemessen.

## 2. Verwendete Wässer

Die Versuche wurden mit 3 verschiedenen Rohwässern durchgeführt: 1) Braunwasser aus einem See in der Schwarzwald 2) Neckarwasser, Stelle der Probenahme: Heidelberg, Altstadt und 3) Filtrerrückspülwasser aus einem Wasserwerk der Stadt Karlsruhe („Hardtwald“).

### 2.1 Hohlohseewasser

Wasser aus dem Hohlohsee (Probenahme 23), Schwarzwald, Deutschland wurde als NOM-Quelle verwendet. Der See befindet sich im Naturschutzgebiet „Hohlohsee“, Hochmoorgebiet Kaltenbronn und das Wasser ist kaum mit anthropogenen Schadstoffen belastet. Da das Hohlohseewasser für die Untersuchung des Einflusses von gelöster organischer Materie auf die Membranfiltration verwendet wurde, wurde es vor den Versuchen  $0,45 \mu\text{m}$  filtriert. In Tabelle III-3 sind einige charakteristische Parameter dieses Wasser aufgeführt.

Tabelle III-3: Messdaten des Hohlohseewassers, Probenahme 23.

Parameter	Wert
Probenahme	HO23 (Sept. 2002)
pH-Wert (bei 12,3 °C)	4,47
Elektrische Leitfähigkeit (bei 14,4°C)	47,8 µS/cm
DOC	22,7 mg/L
Na <sup>+</sup>	0,607 mg/L
Mg <sup>2+</sup>	0,165 mg/L
Ca <sup>2+</sup>	0,533 mg/L
Fe <sup>3+</sup>	0,370 µg/L
Nitrat	0,2 mg/L
Chlorid	0,9 mg/L
Sulfat	1,6 mg/L

## 2.2 Neckarwasser

Der Neckar fließt von seiner Quelle im Naturschutzgebiet Schwenninger Moos (bei Villingen-Schwenningen) 347 km bis zur Mündung in den Rhein bei Mannheim und berührt viele große und mittelgroße Städte wie z. B. Rottweil, Tübingen, Esslingen, Stuttgart, Heilbronn und Heidelberg. Das Neckareinzugsgebiet ist dicht besiedelt und weist eine hohe Industriedichte sowie intensive Landwirtschaft auf. Das bewirkt eine hohe Belastung des Flusses. Der Neckar ist auf dem größten Teil seines nicht schiffbaren Oberlaufes in die Güteklasse II, mäßig belastet, eingestuft. Darunter, als Bundeswasserstraße von Plochingen bis Mannheim, besitzt er meist nur Güteklasse II-III, kritisch belastet, was im wesentlichen auf die Aufstauung und eine sehr geringen Selbstreinigungskraft zurückzuführen ist [LfU 2005, Pinter et al. 2003].

Vier Probenahmen wurden in Heidelberg (Altstadt) durchgeführt. In Tabelle III-4 sind die Ergebnisse der Charakterisierung einer der durchgeführten Probenahmen dargestellt. Die zu den weiteren Probenahmen gehörenden Daten sind im Anhang aufgeführt (X. Anhang, A. Rohwasserdaten).

Zwischen den Eigenschaften der verschiedenen Probenahmen wurden deutliche Schwankungen festgestellt. Unterschiede wurden vor allem in den Konzentrationen der pharmazeutischen Wirkstoffe (Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac und Iohexol), der TOC-Konzentration und der Trübung festgestellt. Während in der Probe vom 26.04.2006 ziemlich hohe Konzentrationen der untersuchten pharmazeutischen Wirkstoffen gemessen wurden (Iohexol = 1,54 µg/L, Carbamazepin = 0,51 µg/L, Clofibrinsäure = 0,72 µg/L und Diclofenac = 3,05 µg/L) wurden in den Proben vom

März 2007 sehr niedrige Konzentrationen festgestellt (Carbamazepin = 0,065 µg/L, Clofibrinsäure = 0,011 µg/L und Diclofenac = 0,02 µg/L).

Tabelle III-4: Ergebnisse der Charakterisierung von Wasser aus dem Neckar.

Parameter	Wert
Probenahme	Heidelberg (Altstadt) 19.03.2007
pH-Wert (bei 18,8 °C)	8,5
Elektrische Leitfähigkeit (bei 18,8 °C)	603 µS/cm
Trübung	2,4 NTU
DOC	2,1 mg/L
TOC	2,8 mg/L
Na <sup>+</sup>	19,9 mg/L (0, 45 µm Filt.)
Mg <sup>2+</sup>	19,2 mg/L (0, 45 µm Filt.)
Ca <sup>2+</sup>	96,5mg/L (0, 45 µm Filt.)
Fe <sup>3+</sup>	9 µg/L
Nitrat	19,8 mg/L
Chlorid	36,6 mg/L
Sulfat	93,2 mg/L

### 2.3 Filtrerrückspülwasser

Sandfilter werden in der Trinkwasseraufbereitung verwendet um Feststoffe, d.h. Partikel und Flocken, die aus den Oxidations- und Flockungsstufen kommen, aus dem Wasser zu entfernen. Dabei ist eine regelmäßige Rückspülung der Filter mit Wasser oder Wasser und Luft notwendig. Das dabei entstehende Wasser nennt man Filtrerrückspülwasser, das auch als Filterspülwasser bezeichnet wird (engl. SFBW = Spent Filter Backwash Water). Für die Spülung der Sandfilter werden in der Trinkwasseraufbereitung zwischen 0,5 % und 10 % des aufbereiteten Wassers benötigt [Adin et al. 2002, Cornwell und Macphee 2001, Arora et al. 2001].

Die Wiederverwendung des SFBW ist eine interessante Alternative um natürliche Ressourcen zu schonen, den Konsum von Rohwasser zu reduzieren und die Abwassermenge zu vermindern (Kosten von Abwasser/ Restriktionen). In Ländern, die Probleme mit der Wasserversorgung haben kann damit eine bessere Nutzung der Ressourcen erreicht werden. Ohne eine vorherige adäquate Aufbereitung werden jedoch die entfernten Stoffe wieder in den Kreislauf zurückgeführt und können zu einem erhöhten Durchbruch in der Aufbereitung führen. Dies ist vor allem für Mikroorganismen ein absolut unerwünschter Effekt, da Mikroorganismen wie *Giardia lamblia* und *Cryptosporidien* eine hohe Resistenz gegen übliche Konzentrationen an

Desinfektionsmitteln aufweisen. Sie wurden auch als häufigste Auslöser trinkwasserassoziierter Krankheitsausbrüche identifiziert [Schoenen 2002, Gornik et al. 2000].

Die SFBW-Proben wurden im Wasserwerk „Hardtwald“, Karlsruhe direkt nach der Rückspülung genommen. Sie wurden im Kühlschrank (3 - 5 °C) aufbewahrt, um ein Wachstum von Mikroorganismen zu vermindern. In Tabelle III-5 sind die Ergebnisse der Charakterisierung der SFBW aufgelistet.

Die SFBW-Proben zeigten viele suspendierte Flocken. Die Wasserwerke von Karlsruhe verwenden Grundwasser für die Trinkwasseraufbereitung und die Flocken des SFBW stammen aus der vorangegangenen Oxidationsstufe, d. h. sie bestehen fast ausschließlich aus Fe- und Mn-Oxide.

Tabelle III-5: Charakterisierung von Filtrerrückspülwasser.

Parameter	Wert
Probenahme	Wasserwerk „Hardtwald“, Karlsruhe, 03.04.2002
pH-Wert (bei 10,4 °C)	7,5
Elektrische Leitfähigkeit (bei 10,4 °C)	655 µS/cm
Trübung	1039 NTU
DOC	1,0 mg/L
TOC	1,9 mg/L
Na <sup>+</sup>	0,46 mg/L (0, 45 µm Filt.)
Mg <sup>2+</sup>	11,95 mg/L (0, 45 µm Filt.)
Ca <sup>2+</sup>	106,16 mg/L (0, 45 µm Filt.)
Fe <sup>3+</sup>	0,46 µg/L (0, 45 µm Filt.)
Nitrat	2,6 mg/L
Chlorid	17,3 mg/L
Sulfat	56,5 mg/L

### 3. Sorbentien

Die Versuche wurden mit drei unterschiedlichen, pulverförmigen, kommerziell verfügbaren Aktivkohlen durchgeführt: Norit SA-UF der Firma Norit, Niederlande, Picachem 8P der Firma Pica, Frankreich und Pulsorb RD90 der Firma Chemviron, Belgien. Die Eigenschaften der Sorbentien sind in Tabelle III-6 aufgeführt.

Tabelle III-6: Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen (Hersteller Angaben).

Aktivkohle	Norit SA-UF	Picachem 8P	Pulsorb RD90
Hersteller	Norit	Pica	Chemviron
Spezifische Oberfläche BET(m <sup>2</sup> /g)	1200	k.A.	1100
Mittlere Partikelgröße, Durchmesser(μm)	7	8-15	10
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	160	k.A.	300
pH	Basisch	k.A.	8 -10
Feuchtigkeit	5 % (Max.)	8 % (Max.)	5 % (Max.)
Aschegehalt	10 % (Max.)	8 % (Max.)	2 %
Iodzahl (mg/g)	1100	1200	1100

k.A.: keine Angabe

Die Proben haben eine relativ enge Partikelgrößenverteilung und eine mittlere Partikelgröße, die ca. 100-mal größer als die Porengröße der verwendeten Membranen (0,1 μm) ist. Damit wird die Verstopfung der Membranporen größtenteils vermieden. Zudem sind die Aktivkohlen, nach Herstellerangaben, sehr gut für die Entfernung von pharmazeutischen Wirkstoffen geeignet.

#### 4. Pharmazeutische Wirkstoffe

Für die Versuche wurden 4 unterschiedliche pharmazeutische Wirkstoffe ausgewählt: Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac und das Röntgen-contrastmittel Iohexol. Die ersten drei PhACs wurden in Oberflächenwässern in verschiedenen Ländern (Brasilien, Kanada, Deutschland, England, USA, u. a.) nachgewiesen. Spuren von Diclofenac wurden bis in das Trinkwasser verfolgt. Carbamazepin erwies sich in der Kläranlage als schwer entfernbar. Aus diesem Grund wurde Carbamazepin in Grundwasser (bis 1,1 μg/L) und auch in Trinkwasser (20 ng/L) nachgewiesen. Clofibrinsäure wurde ebenso in relativ hohen Konzentrationen in Grundwasser und Trinkwasser gefunden [Ternes 1998, Heberer 2002]. Röntgencontrastmittel sind abbauresistente Substanzen im wässrigen Milieu. Verschiedene dieser Substanzen wurden bereits in Rohwässern für die Trinkwasseraufbereitung nachgewiesen [Ternes und Hirsch 2000, Heberer 2002].

Die Daten und chemische Strukturformeln der verwendeten pharmazeutischen Wirkstoffen sind im Anhang dargestellt (s. X. Anhang, B. Eigenschaften der verwendeten pharmazeutischen Wirkstoffe, Tabelle X-B-1 und Abbildung X-B-1).

## 5. Verwendete Membranen

Für die Versuche mit dem Labormodul wurden zwei Membranen verwendet. Dabei kam für jeden Versuch eine neue Membran zum Einsatz. Die Kenndaten der Membranen sind in Tabelle III-7 zusammengefasst.

Tabelle III-7: Membrandaten (Labormodul, Herstellerangaben).

Hersteller	Membrana	Pall
Typ	MicroPES® 1F PH	Supor®
Membranmaterial	Polyethersulfon	Polyethersulfon
Hydrophobizität	Hydrophil	Hydrophil
Nominale Trenngrenze	0,1 µm	0,1 µm
Dicke	110 µm	139,7 µm
Effektive Filterfläche	0,00132 m <sup>2</sup>	0,00132 m <sup>2</sup>

Tabelle III-8: Eigenschaften des Pilot-Moduls (Herstellerangaben).

Membran Porendurchmesser (µm)	0,035 (nominal) 0,1 (absolut)
Hydrophobizität	Hydrophil
Oberflächenladung	Neutral
Betriebsdruck	-0,05 /- 0,69 bar
Flux bei Betriebsdruck	50 - 150 L/m <sup>2</sup> h
pH-Wert im Betrieb	5-9
Mögliche Reinigungschemikalien	NaOCl @ 200 bis 500 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> @ 500 bis 1000 mg/L (Reinigung im pH-Bereich : 2 - 10,5)



Die Versuche im Pilotmaßstab wurden mit einem getauchten Hohlfasermembran-Modul vom Typ ZeeWeed® ZW10 der Firma Zenon (Kanada) durchgeführt. Die Eigenschaften des Pilot-Moduls sind in Tabelle III-8 zusammengefasst. Die Filtration verläuft in den einzelnen Hohlfasern von außen nach innen.

## 6. Membrananlagen

### 6.1 Laboranlage mit Tauchmodul

Ein Teil der Versuche wurde mit einer neu konstruierten Laboranlage durchgeführt, die unter ähnlichen Bedingungen wie ein getauchtes Membranmodul arbeitet. Konzept und Konstruktion wurden speziell für die hier bearbeiteten Fragestellungen entwickelt. Die in der Literatur verwendeten Ansätze waren hier wenig geeignet.

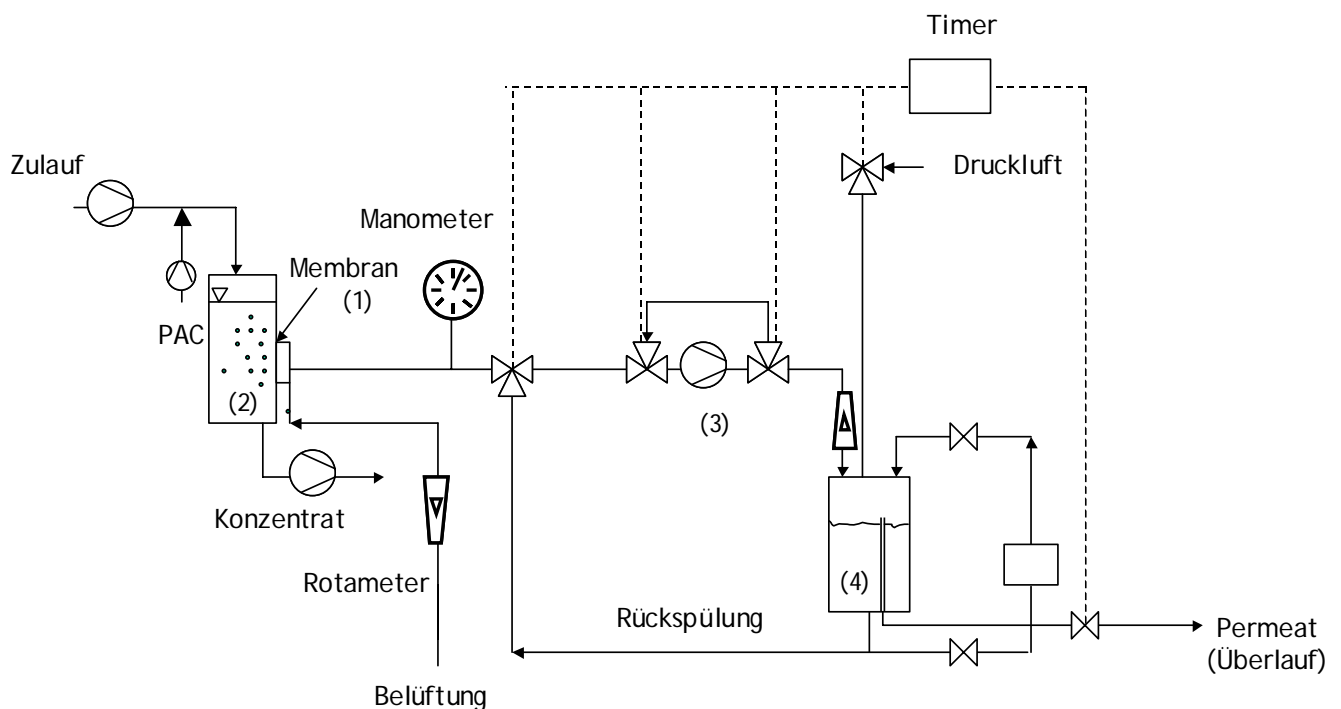


Abbildung III-2: Fließbild der Laboranlage mit getauchtem Modul.

(1) Membranmodul, (2) Konzentrattank, (3) Pumpe, (4) Rückspülbehälter.

Das Membranmodul (1) wurde in den Konzentrattank (2) eingetaucht und an der Wand des Prozesstanks mittels eines Trägers mit Dichtung befestigt. Der benötigte Unterdruck wurde mit einer Zahnradpumpe (3) erzeugt und das abgesaugte Permeat in den Rückspülbehälter (4) gepumpt (s. Abbildung III-2). Periodisch wurde die Membran mit Permeat zurückgespült. In der Laboranlage erfolgte die Rückspülung mit

Hilfe eines Druckbehälters. Die Rückspülungs-/Filtrationsintervalle wurden mit einem elektronischen Zeitgeber gesteuert. Um die Deckschichtbildung zu minimieren wurde Stickstoff direkt unterhalb der Membran eingeblassen.

## 6.2 Pilotanlage mit Tauchmodul

Das getauchte Hohlfasermembranmodul wurde vertikal in den Prozessbehälter (25 L bzw. 200 L) eingetaucht. Unterhalb des Membranmoduls wurde Luft eingeblasen, die durch Überströmen der Hohlfasern angelagerte Partikel(n) löslöste und die Fasern in Bewegung versetzte. Durch die Luft und die Berührungen der Fasern untereinander sollte die Anlagerung von Partikeln und die Bildung einer Foulingdeckschicht vermindert werden. Das Permeat wurde durch Anlegen eines Unterdrucks über eine Zahnradpumpe abgezogen. Die Membranen wurden periodisch mit Permeat rückgespült. Über eine Messkarte und Messsensoren wurden die Temperatur und der Druck kontinuierlich erfasst. Abbildung III-3 zeigt das Fließbild der Pilotanlage.

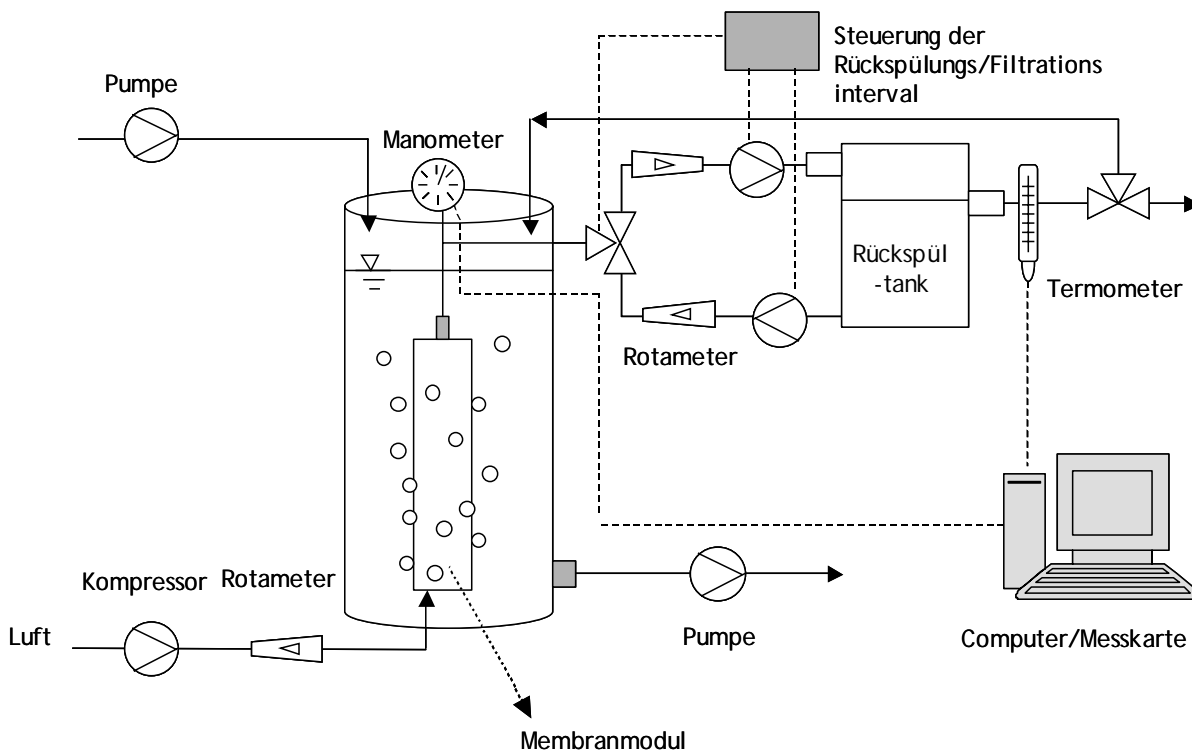


Abbildung III-3: Fließbild der mit dem getauchten Membranmodul ausgestatteten Pilotanlage.

### 6.3 Versuchsablauf mit der Laboranlage

Die Versuche mit der Laboranlage wurden unter drei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt: 1) Die Pumpe wurde so eingestellt, dass am Anfang das Permeat mit einem Unterdruck zwischen 0,08 und 0,1 bar abgezogen wurde. Bei diesem Unterdruck ist der Permeatfluss der untersuchten Membranen (bei 20°C) ca. 10 mL/min. 2) Die Pumpe wurde eingestellt um einen Unterdruck von ca. 0,02 bar zu erzeugen. Bei diesem Unterdruck ist der Permeatfluss der untersuchten Membranen ca. 3 mL/min. 3) Die Versuche wurden bei einem konstanten Permeatfluss von 0,8 mL/min durchgeführt. Der Unterdruck für einen Permeatfluss von 0,8 mL/min mit den untersuchten Membranen beträgt 0,008 bar. Für die Rückspülung der Membran während der Versuche wurde ein Druck eingestellt, der im gleichen Größenordnungsbereich wie der Druck bei der Filtration (Permeatfluss = 10 mL/min, Rückspüldruck zwischen + 0,08 und + 0,12 bar; Permeatfluss = 3 mL/min, Rückspüldruck ca. + 0,03 bar; Permeatfluss = 0,8 mL/min, Rückspüldruck ca. + 0,01 bar). Die Rückspüldauer betrug nach jedem Filtrationsintervall 30 Sekunden. Die Belüftung der Membran erfolgte mit ca. 100 mL/min Stickstoff.

Während der Versuche wurden folgende Parameter gemessen: Temperatur im Konzentrattank, Durchfluss des Permeats (gravimetrisch), Unterdruck (P1), Rückspüldruck (P2) und N<sub>2</sub>-Volumenstrom. Abhängig vom Versuch und der Art der Probe wurden spezifische Parameter bestimmt: Trübung, DOC-Konzentration, Aktivkohlekonzentration, Ca<sup>2+</sup>- und Na<sup>+</sup>-Konzentration, pH-Wert, u. a.

### 6.4 Versuchsablauf mit der Pilotanlage

Mit der Pilotanlage wurden grundsätzlich Langzeitversuche (zwischen 5 Tage und 5 Wochen) durchgeführt. Der Volumenstrom des Permeats war während der Versuche konstant zwischen 56-60 L/h, und der typische Arbeitsdruck (Unterdruck) lag zwischen -0,05 und -0,15 bar. Die Rückspül- und Filtrationsintervalle wurden für alle durchgeführten Versuche mit Werten für ähnliche Anlagen der Trinkwasseraufbereitung festgelegt. Das Rückspülungsintervall betrug 30 Sekunden (bei einem Druck von ca. 0,12 bar) und das Filtrationsintervall war 29,5 Minuten. Die Belüftung der Membranfasern erfolgte mit Druckluft (1,8 m<sup>3</sup>/h). Neben der online Messung von Temperatur und Unterdruck wurden täglich mindestens der Volumenstrom des Gases (Belüftung), der Volumenstrom des Permeats und der Volumenstrom der Rückspülung kontrolliert. Zu verschiedenen Zeiten des Versuchs (ebenso versuchsabhängig) wurden unterschiedliche Parameter im Permeat und/oder Konzentrat bestimmt: Trübung, pH-Wert, Elektrische Leitfähigkeit, DOC- und TOC-

Konzentration, Konzentration von Kationen, Keimzahl (Siehe Abschnitte III-1.1, III-1.2, III-1.4 und III-1.5).

#### 6.5 Vorbereitung von Aktivkohleproben unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung

Für die Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße/Partikelgrößenverteilung auf die Membranfiltration war die Herstellung von Aktivkohleproben mit kleineren Partikeln erforderlich. Aktivkohlen mit mittleren Partikelgrößen kleiner als 8  $\mu\text{m}$  sind keine Standardprodukte. Dafür wurden unterschiedliche kommerziell erhältliche Aktivkohleproben gemahlen und ihre Partikelgrößenverteilung gemessen. Die Proben wurden mit einer Kugelmühle (centrifugal ball mill, pulverisette 6) der Firma Fritsch gemahlen, die mit kleinen ( $\varnothing = 7 \text{ mm}$ ) und großen ( $\varnothing = 19 \text{ mm}$ ) Kugeln ausgestattet wurde.

## IV. Ergebnisse und Diskussion

### 1. Charakterisierung der verwendeten Membranen

#### 1.1 Getauchte Membranen für die Laboranlage

##### 1.1.1 Charakterisierung des Membranmaterials (FTIR)

Mit Hilfe von FTIR-Messungen wurden die in der Laboranlage untersuchten Membranen charakterisiert. Es wurde überprüft, ob beide Membranen (MicroPES<sup>®</sup> 1F PH der Firma Membrana und Supor<sup>®</sup> der Firma Pall) aus identischem Material (Polyethersulfon) bestehen. In den Spektren (s. Abbildung IV-1) kann man typische Absorptionsbanden von Polyethersulfon identifizieren: 694 cm<sup>-1</sup> (Sulfon-Gruppen), 1014 cm<sup>-1</sup> (Ether-Gruppen), 1106 cm<sup>-1</sup> (Ringschwingungen), 1151 cm<sup>-1</sup> (Sulfon-Gruppen), 1243 cm<sup>-1</sup> (aromatische Ether-Gruppen), 1487 cm<sup>-1</sup> (Methyl-Gruppen), 1586 cm<sup>-1</sup> (Ringschwingungen). Im Bereich von 2800 cm<sup>-1</sup> bis 3000 cm<sup>-1</sup> sind Signale von C-H Bindungen nachweisbar. Die Signale zwischen 1500 und 1700 cm<sup>-1</sup> weisen auf die Anwesenheit von aromatischen Gruppen hin (C=C und C-H der aromatischen Gruppen). Damit wurde bestätigt, dass das Material beider Membranen aus Polyethersulfon besteht und identisch ist.

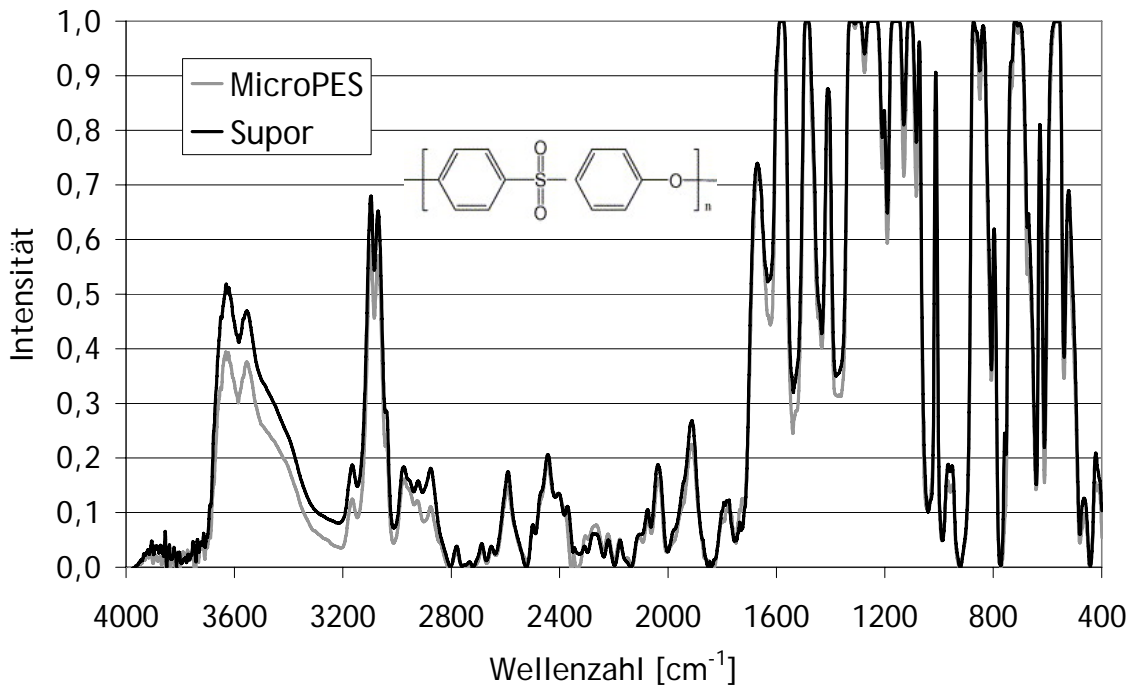


Abbildung IV-1: FTIR Spektren der verwendeten Membranen (Laboranlage).

### 1.1.2 Hydrophilie

Die Hydrophobizität der verwendeten Membranen wurde durch die Messung der Kontaktwinkel zwischen der Membranoberfläche und demineralisiertem Wasser bestimmt. Je kleiner der Kontaktwinkel, desto hydrophiler die Membran. Da die Membranen Konservierungsmittel enthalten, wurden auch die Kontaktwinkel von mit einer Mischung aus Isopropanol/Wasser (ca. 30%, 2 Minuten) gespülten Membranen bestimmt. Es gab kaum Unterschiede zwischen den Kontaktwinkeln der gespülten und der frischen Membran. Die Messungen wurden schnellstmöglich durchgeführt, um den Einfluss der Permeation von Wasser durch die Membran und den Einfluss der Evaporation des Wassers auf die Messwerte zu minimieren. Die Ergebnisse der frischen Membranen sind in Tabelle IV-1 zusammengefasst.

Tabelle IV-1: Fortschritts- und Rückzugswinkel der untersuchten getauchten Membranen (Laboranlage, neue Membranen).

Membran	Pall		Membrana	
	Fortschrittswinkel	Rückzugswinkel	Fortschrittswinkel	Rückzugswinkel
Kontaktwinkel [n= 12]	45,8	24,6	36,2	27,5
Std. Abweichung	5,9	2,9	2,3	1,5

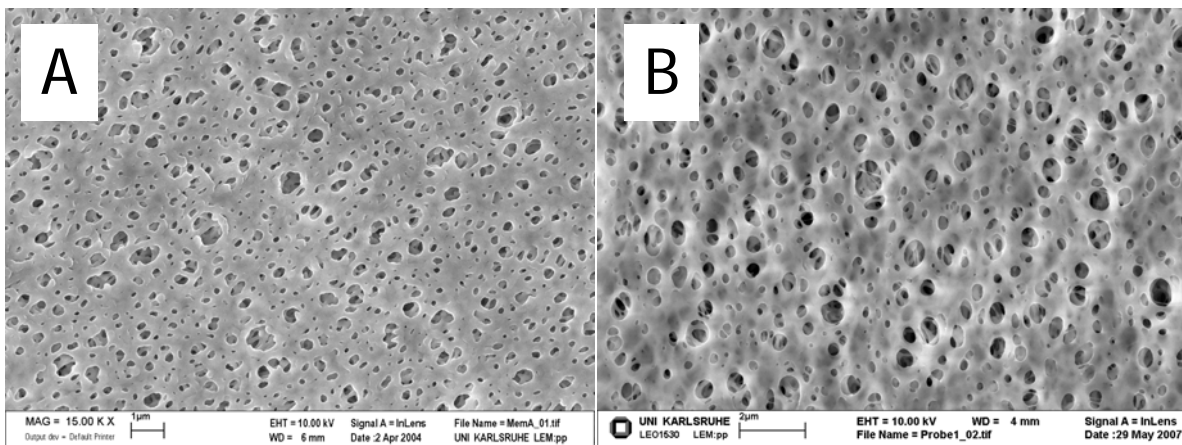
Adam (1949), Wenzel (1936) sowie weitere Autoren zeigten, dass durch die Rauigkeit einer Oberfläche die Messung von Kontaktwinkeln beeinflusst werden kann. Cassie und Baxter (1944), Bartell und Shepard (1953) und Extrand (2002) fanden, dass die Differenz zwischen „advancing“ und „receding“ Kontaktwinkeln (die so genannte Hysterese) abhängig ist von erstens der molekularen Wechselwirkung zwischen der Flüssigkeit und der Festphase und zweitens von den Oberflächeneigenschaften (vor allem der Rauigkeit) der zu messenden Probe. Größere Hysterese-Werte sind in der Regel ein Indiz von großer Porosität und großer Rauheit einer Probe.

Die Membran MicroPES<sup>®</sup> 1F PH zeigt die kleineren Hysterese-Werte und damit ist eine glattere Oberfläche zu erwarten. Weiterhin ist die Membran der Firma Membrana mit einem Kontaktwinkel von 36,2° hydrophiler als die Membran der Firma Pall.

Die Rauigkeit einer Membran steht in Zusammenhang mit ihrer Leistung bezüglich des Rückgangs der Permeabilität und der Deckschichtbildung [Lee et al. 2004, Evans et al. 2008]. In Übereinstimmung mit den Messergebnissen des Kontaktwinkels ist zu erwarten, dass die Membran der Firma Membrana eine geringere Foulingneigung haben wird. An einer rauen Oberfläche können Partikel und Mikroorganismen viel einfacher anhaften als an einer glatten Oberfläche.

### 1.1.3 Untersuchung der Oberflächenstruktur mittels REM

Die Oberflächenstruktur und die Poren der in der Laboranlage verwendeten Membranen sind in Abbildung IV-2 zu erkennen.



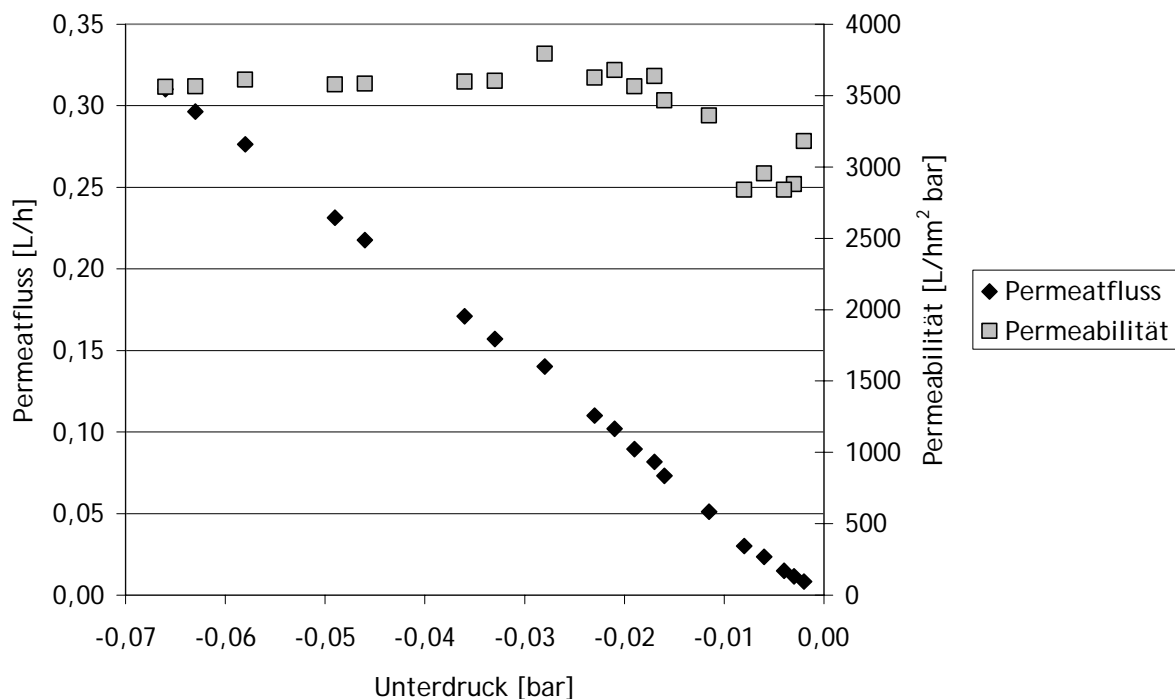
**Abbildung IV-2:** REM-Aufnahme der in der Laboranlage verwendeten Membranen (Hochdruckseite). A) Supor<sup>®</sup> Membran der Firma Pall, B) MicroPES<sup>®</sup> 1F PH Membran der Firma Membrana.

Die Membranen zeigen unterschiedliche Oberflächenstrukturen und Porenformen. Die Poren der Membran der Firma Membrana sind kreisförmig (s. Abbildung IV-2 B). Zudem

sind viele große Poren ( $> 0,5 \mu\text{m}$ ) zu erkennen. Die Membran der Firma Pall hat im Gegensatz dazu viele kleine Poren, die unterschiedliche Formen aufweisen (s. Abbildung IV-2 A). Anhand dieser Aufnahmen ist es allerdings nicht möglich, eine Aussage über die Trenngrenze der Membranen zu machen. Die Trenngrenze bewegt sich nicht immer analog zu der sichtbaren Oberfläche der Porengröße und hängt selbstverständlich von der dreidimensionalen Porenstruktur des Polymers und nicht nur von den Poren an der Oberfläche ab.

#### 1.1.4 Permeabilität und kritischer Flux

Der Vergleich zwischen der für die Laboranlage ausgewählten Membran (MicroPES<sup>®</sup> 1F PH Membran der Firma Membrana) und der Membran der Pilotanlage erfolgte mittels Messung von Permeatfluss und Permeabilität bei einer Temperatur von 20°C. Die Permeabilität (in  $\text{L}/(\text{hm}^2\text{bar})$  Membranoberfläche) beschreibt den vom Druck (weitestgehend) unabhängigen Permeatfluss. Abbildung IV-3 zeigt die Permeabilität und den Permeatfluss der Membran der Firma Membrana. Der Permeatfluss steigt mit steigender Druckdifferenz.



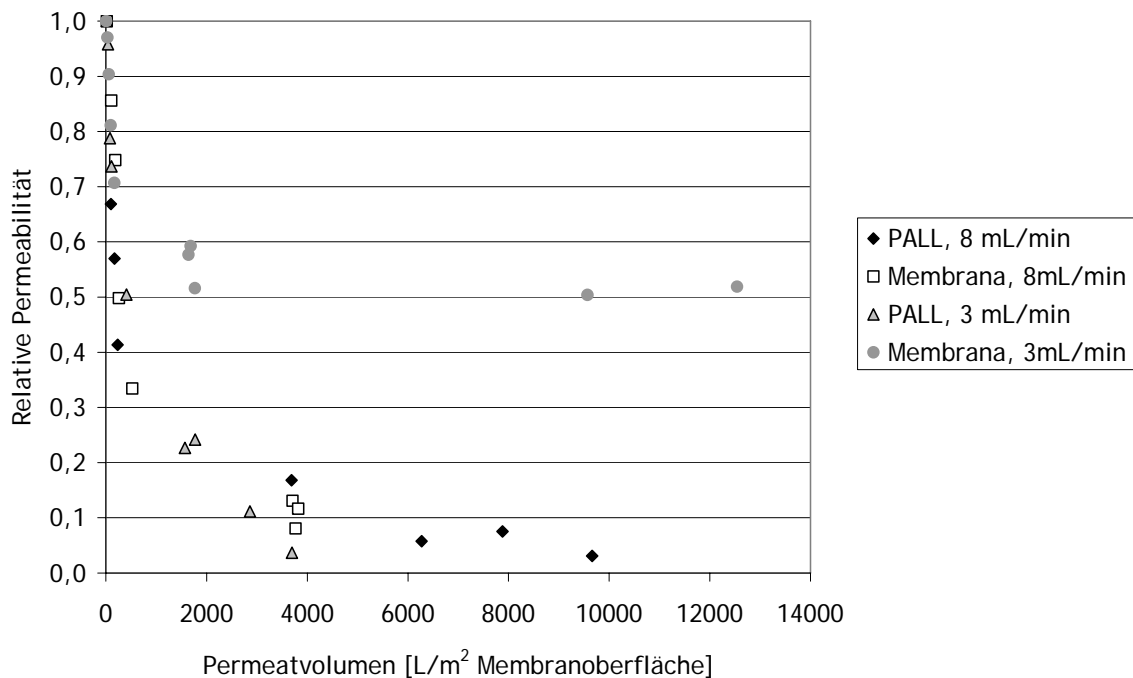
**Abbildung IV-3:** Bestimmung der Permeabilität der getauchten Membran der Firma Membrana (Laboranlage).

Die Permeabilität der Membran der Firma Membrana liegt bei ca.  $6000 \text{ L}/(\text{hm}^2\text{bar})$ , während die Permeabilität der Membran der Firma PALL bei ca.  $3600 \text{ L}/(\text{hm}^2\text{bar})$



liegt. Die Ergebnisse der Permeabilität stimmen für die untersuchten Membranen mit den Herstellerangaben überein. Die Membran von Membrana ist dünner (Pall = 139,7  $\mu\text{m}$ , Membrana = 110  $\mu\text{m}$ ) und hydrophiler als die Membran von PALL. Damit lassen sich die großen Unterschiede bei der Permeabilität erklären (s.II.2.6 Stofftransport bei der Ultrafiltration).

Die zwei getauchten Membranen wurden auf ihre Foulingneigung hin untersucht. Dazu wurde eine Lösung mit einer DOC-Konzentration von 2 mg/L vorbereitet und mit unterschiedlichen Flüssen membranfiltriert. Um den DOC der Lösung einzustellen, wurden entsprechende Anteile von huminstoffreichem Wasser (2.1 Hohlohseewasser) mit demineralisiertem Wasser gemischt.



**Abbildung IV-4:** Rückgang der Permeabilität bei der Filtration einer Modelllösung mit einer DOC-Konzentration von 2 mg/L. Versuche mit Membranen der Firma Pall und Membrana.

In Abbildung IV-4 sind die Verläufe der Permeabilität über dem Permeatvolumen für die zwei untersuchten Membranen bei 2 unterschiedlichen Permeatflüssen aufgetragen. Bei einem Permeatfluss von ca. 8 mL/min (Permeatflux = 364 L/(hm<sup>2</sup>)) ist der Rückgang der Permeabilität für beide Membranen in kurzer Zeit deutlich sichtbar (90 % Rückgang nach ca. 3500 L Permeatvolumen pro m<sup>2</sup> Membranoberfläche). Bei einem Permeatfluss von ca. 3 mL/min (Permeatflux = 136 L/(hm<sup>2</sup>)) konnte festgestellt werden, dass die Membran der Firma Membrana eine deutlich bessere Performance hatte. Der Rückgang der Permeabilität lag nach den ersten 1500 L Permeatvolumen pro m<sup>2</sup> Membranoberfläche bei 50 %. Nach diesem Permeatvolumen blieb die Permeabilität konstant.

Auf Grund der hier gezeigten Ergebnisse, wurden die Versuche mit der Membran der Firma Membrana bei einem maximalen Fluss von 3 mL/min (Permeatflux = 136 L/(hm<sup>2</sup>)) durchgeführt. Höhere Flüsse führen zu einem starken Rückgang der Permeabilität, d.h. der sogenannte „critical flux“ (kritischer Flux) wird überschritten (s. Grundlagen, II.2.7.4 Kritischer Flux (Critical Flux)). Der kritische Flux ist von der Wasserzusammensetzung, der Partikelgröße, den Filtrationsbedingungen und den Oberflächeneigenschaften der Membran abhängig. Man kann davon ausgehen, dass die unterschiedlichen Eigenschaften der verwendeten getauchten Membranen für die differierende Membranperformance verantwortlich sind. Die Membran der Firma Pall, welche eine rauere und hydrophobere Oberfläche besitzt, weist einen niedrigeren kritischen Flux auf als die Membran der Firma Membrana.

## 1.2 Getauchtes Membranmodul der Pilotanlage

Das getauchte Membranmodul (ZW10) der Firma Zenon, das in der Pilotanlage verwendet wurde, wurde ausschließlich mit indirekten, nicht destruktiven Methoden charakterisiert, da nur ein Membranmodul für die Durchführung der Experimente zur Verfügung stand. Für die Charakterisierung mit anderen Methoden (s. IV- 1.1 Getauchte Membranen für die Laboranlage) wäre die Zerstörung des Moduls notwendig gewesen.

### 1.2.1 Permeabilität (Pilotanlage)

Vor dem Beginn der Untersuchungen wurde die Permeabilität der neuen Membran mit demineralisiertem Wasser bestimmt. Dabei wurde bei einer konstanten Temperatur (21 °C) der Membranfluss und der Unterdruck gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung IV-5 dargestellt.

Wie erwartet steigt der Permeatfluss linear mit steigender Druckdifferenz. Die Permeabilität, die unabhängig vom Druck verlaufen soll, zeigt kleine Schwankungen bei geringen Druckdifferenzen. Aufgrund der Belüftung der Anlage (schwankende Wassersäule) kommt es zu geringen Druckschwankungen (ca. 5 mbar), die die Messungen im unteren Druckbereich verfälschen. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass der Messfehler bei 5 mbar liegt. Bei einem Druck kleiner als -0,02 bar liegt die Permeabilität ziemlich konstant bei 1100 L/(hm<sup>2</sup>bar). Bei einem Unterdruck größer als -0,02 bar ist der Einfluss des Druckes auf die Messung der Druckdifferenz aufgrund der Wassersäule besonders wichtig.

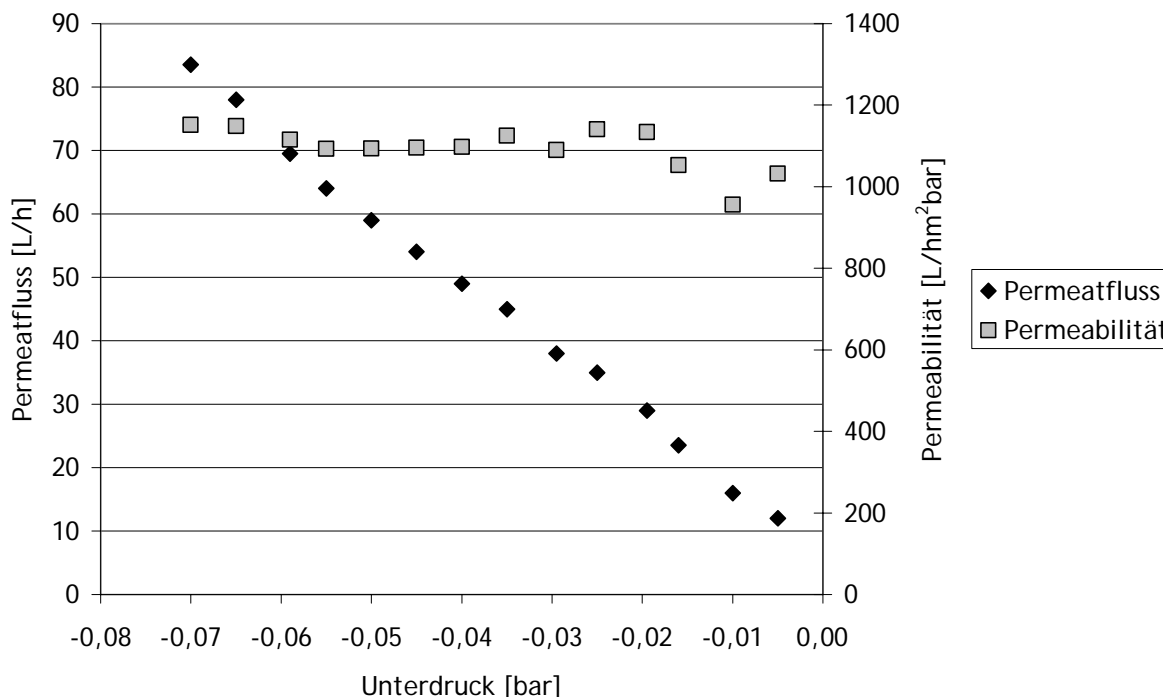


Abbildung IV-5: Bestimmung der Permeabilität des getauchten Membranmoduls (Pilotanlage).

Die Permeabilität der unbenutzten Membran ist ein Vergleichsparameter, der nicht nur die Leistung charakterisiert, sondern auch für die Untersuchung der Alterung der Membran unumgänglich ist.

Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der Messung der Permeabilität der Membran für die Laboranlage (Permeabilität  $\cong 6000$  L/(hm<sup>2</sup>bar)) und der Messung der Permeabilität des Pilotmoduls (Permeabilität  $\cong 1100$  L/(hm<sup>2</sup>bar)) zeigt, dass die Unterschiede zwischen beiden Membranen ziemlich groß sind. Die erste Einflussgröße, die berücksichtigt werden muss, ist die Dicke der Membranen. Die Membran der Firma Membrana (Laboranlage) hat einen Durchmesser von 110  $\mu\text{m}$ , während der Durchmesser der Membran des Pilotmoduls bei 500  $\mu\text{m}$  liegt. Nach der Beschreibung des Wasserflusses nach Hagen-Poiseuille (s. II.2.6 Stofftransport bei der Ultrafiltration) ist die Dicke der Membran ein bedeutender Faktor, die den Transportwiderstand durch die Membran direkt beeinflusst. Es ist zu erwarten, dass dünnere Membranen eine größere Permeabilität haben.

Die Dicke der Membran sagt gleichzeitig etwas über ihre Lebensdauer aus und die Möglichkeit, die Stärke der Rückspülungen (Drücke) und Reinigungsmittel zu variieren. Je dicker die Membran ist, um so stärker können die angewandten Effekte sein. Die Membran, die in der Laboranlage verwendet wurde, ist ausschließlich für kürzere Anwendungen hergestellt, und damit relativ dünn.

### 1.2.2 Trenngrenze

Die Trenngrenze der Membran wurde mit Polyethylenglycol-Standards (PEG) bestimmt. Dafür wurden 6 unterschiedliche PEG (1000 Da, 6 kDa, 10 kDa, 20 kDa und 42 kDa) und zwei PEO (Polyethylenoxide, 100 und 200 kDa) verwendet. Die Versuche, welche mit den PEO durchgeführt wurden, konnten für die Auswertung nicht herangezogen werden, da die PEO stark an die Membranoberfläche adsorbierten. Bei den Versuchen mit den PEG's wurde eine Adsorption von ca. 10 % beobachtet.

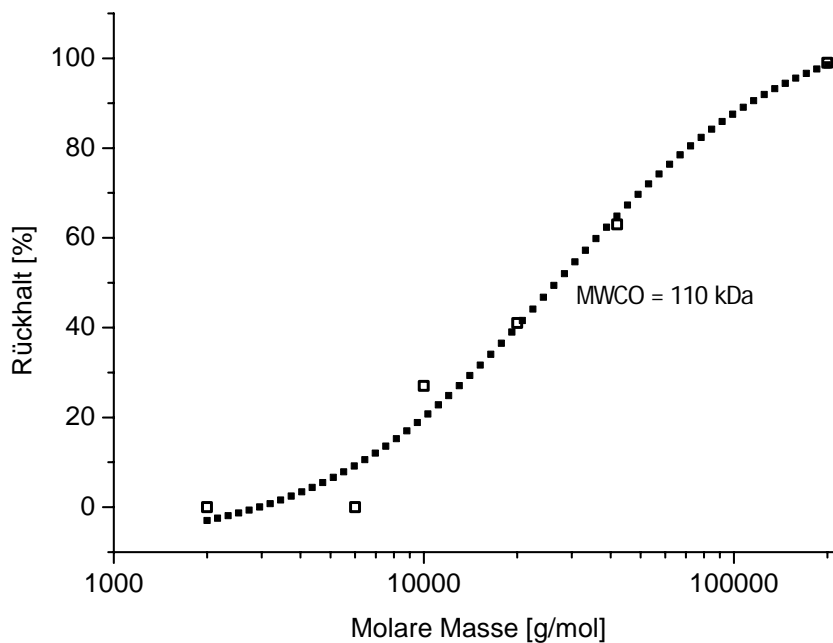


Abbildung IV-6: Trenngrenze des getauchten Membranmoduls (Pilotanlage).

Für die Bestimmung der Trenngrenze wurde eine Interpolation der Ergebnisse mit Hilfe einer sigmoiden Funktion durchgeführt. Die Berechnung der Anpassungskurve kann dem Anhang (s. X. Anhang, C. Berechnung der Anpassungskurve für die Bestimmung der Trenngrenze des Membranmoduls in der Pilotanlage) entnommen werden. In Abbildung IV-6 ist die Trenngrenze (Molecular Weight Cut Off, MWCO) der Membran dargestellt. In diesem Fall beträgt die Trenngrenze ca. 110 kDa.

Auf Grund der Wechselwirkungen zwischen der Membranoberfläche und der für die Bestimmung der Trenngrenze verwendeten Standards ist die Trenngrenze nicht allgemein gültig. Die Trenngrenze soll als „Orientierungswert“ und als Vergleichsparameter zwischen unterschiedlichen Membranen gelten.

## 2. Wechselwirkungen zwischen Membranen und gelösten organischen Substanzen

### 2.1 Trennung von Modellsubstanzen

#### 2.1.1 Einfluss der Ladung

Der Einfluss der Membranoberflächenladung und der Ladung der filtrierte Substanzen, wie die Wechselwirkungen zwischen Membranoberfläche und gelösten Stoffen auf den Rückhalt der Substanzen werden für Ultrafiltrationsmembranen mit großen Trenngrenzen ( $MWCO > 100.000 \text{ Da}$ ) in der Regel nicht berücksichtigt. Der Rückhalt und Transport von gelösten Stoffen durch diese Membranen soll fast ausschließlich von Siebeffekten dominiert sein [Melin und Rautenbach 2004]. Getauchte Membranen mit Porengrößen zwischen  $0,4$  und  $0,035 \mu\text{m}$  werden üblicherweise als typische poröse UF bzw. MF Membranen behandelt. Die Effekte, die auf Grund der Funktionsweise des Moduls (z.B. Unterdruck, längere Kontaktzeit zwischen Membranoberfläche und dem aufzubereitenden Wasser bzw. gelösten Stoffen) auftreten, werden in nur wenigen Untersuchungen als bedeutende Faktoren für die Untersuchung der Performance der Membran erwähnt. Die Ladung einer Membran wird in der Literatur vor allem für kleine Ultrafiltrations- und Nanofiltrationsmembranen als ein sehr wichtiger Parameter für die Foulingbildung und den Rückhalt geladener Moleküle erkannt [Seidel et al. 2001, Timmer et al. 1998].

Für die Untersuchung des Einflusses der Ladung der zu filtrierenden Stoffe sowie des Einflusses der Ladung der Membran auf den Rückhalt wurden Versuche mit drei Modellsubstanzen ähnlicher molarer Masse (ca.  $10.000 \text{ g/mol}$ ) aber unterschiedlicher Ladung durchgeführt:

- a) Polymethacrylsäure (PMA, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Na-Salz,  $M_w \cong 9500$ ,  $M_w/M_n \cong 1,76$ ), ein negativ geladenes Polymer,
- b) Polyethylenglykol (PEG, Merck 9250 - 11250 g/mol), ein elektroneutrales Polymer und
- c) Dextran (Sigma Aldrich,  $M_w \cong 11300$   $M_w/M_n \cong 1,43$ ), ein Polysaccharid, aufgebaut aus Glucose-Monomeren.

In Abbildung IV-7 sind die Strukturformeln der untersuchten Polymere dargestellt.

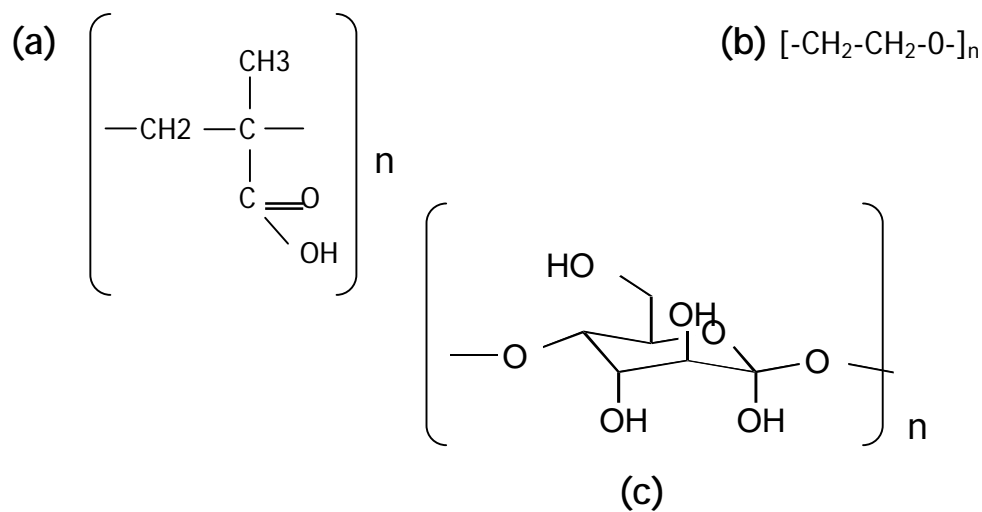


Abbildung IV-7: Strukturformeln der Polymethacrylsäure (a), des Polyethylenglykols (b) und des Dextrans (c).

Mit den drei oben genannten Substanzen wurden wässrige Lösungen vorbereitet, die einen DOC-Gehalt von ca. 3,3 mg/L hatten. Alle Versuche wurden bei pH  $7,0 \pm 0,5$  ( $25^\circ\text{C}$ ) durchgeführt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle IV-2 aufgelistet. Die Filtration der Lösung des negativ geladenen Polymers PMA in demineralisiertem Wasser zeigte einen sehr hohen Rückhalt ( $\cong 95\%$ ). Da die Trenngrenze der Membran bei 110 kDa liegt, kann der Einfluss von Siebeffekten auf den Rückhalt von 10 kDa Molekülen ausgeschlossen werden. Der hohe Rückhalt von PMA ist auf eine starke Abstoßung zwischen den negativ geladenen Molekülen und der negativ geladenen Membranoberfläche zurückzuführen.

Die Filtration der Lösung eines neutralen Polymers (PEG) in demineralisiertem Wasser zeigte einen deutlich niedrigeren Rückhalt von ca. 40 %. Die Abstoßung zwischen den Polymermolekülen und der Membranoberfläche ist in diesem Fall viel kleiner, wodurch die langkettigen PEG-Moleküle einfacher durch die Membranporen permeieren können. Die Filtration der Lösung mit Dextran zeigte, dass die Dextran-Moleküle nicht zurückgehalten werden können. Trotz der hohen Molmasse von Dextran von ca. 10.000 g/mol, ist die Größe des Moleküls geringer im Vergleich zu den anderen untersuchten Modellsubstanzen. Die Glucosebestandteile von Dextran sind schwerer als die Bestandteile von PEG oder PMA (s. Abbildung IV-7) und für eine ähnliche Molmasse von PEG o. PMA wird das Dextran-Molekül deutlich kürzer. Nach der Berechnung des Stokes-Radius von Dextran- und PEG-Molekülen mit der Stokes-Einstein-Gleichung [Singh et al. 1998, Bohrer et al. 1979] beträgt der effektive Radius von Dextran ( $M_w = 9.500 \text{ g/mol}$ ) 2,2 nm [Bohrer et al. 1979] und von PEG (10.000

g/Mol) 2,8 nm [Singh et al. 1998]. Die Dextran-Moleküle sind kleiner als die Moleküle von PEG und können damit die Membranporen einfacher durchdringen.

Tabelle IV-2: DOC-Rückhalte von Modellsubstanzen bei unterschiedlicher Ionenstärke der Lösung. Versuche mit dem Pilotmodul.

Versuch	PMA	PEG	Dextran
Anfangskonzentration Na <sup>+</sup> (mmol/L)	0,1	0,05	< 0,00005
DOC-Rückhalt (%) ohne Na <sup>+</sup> -Zugabe	95	40	0
DOC-Rückhalt (%) nach 1,8 mmol /L Na <sup>+</sup> -Zugabe	66	22	0
DOC-Rückhalt (%) nach 3,6 mmol /L Na <sup>+</sup> -Zugabe	40	-	-

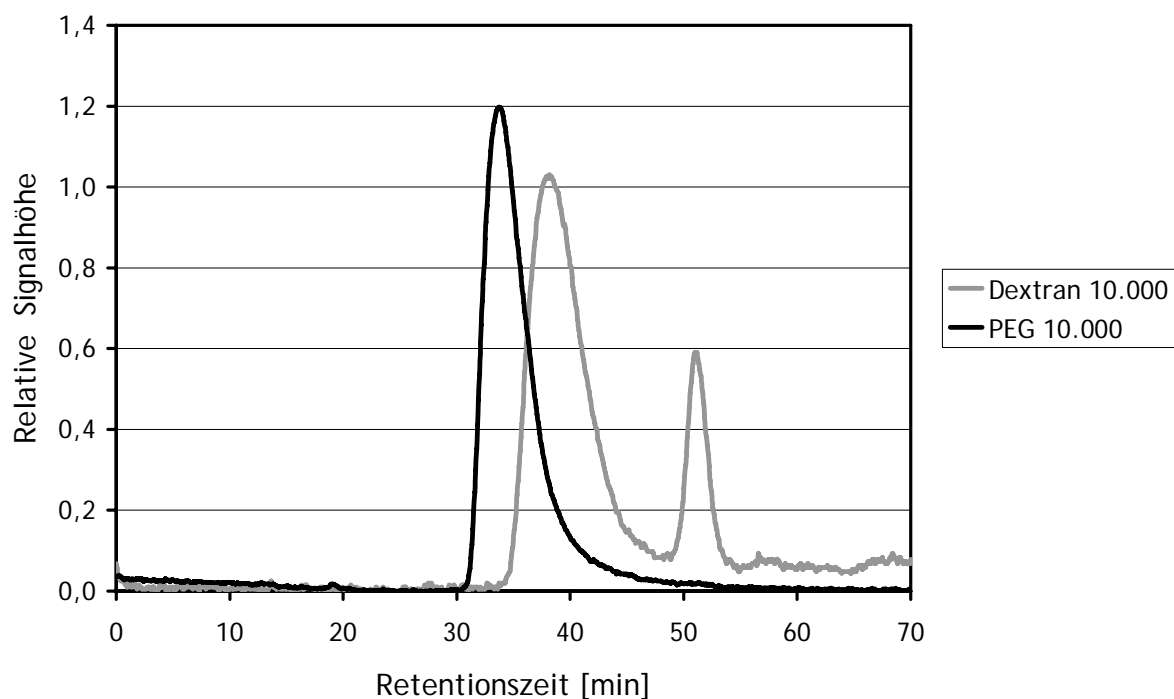


Abbildung IV-8: LC-OCD-Chromatogramme von Dextran- und PEG-Lösungen (Molmasse jeweils ca. 10.000 Da).

LC-OCD-Messungen bestätigen diese Aussage. Bei den LC-OCD-Messungen von Dextran- bzw. PEG-Lösungen war die Retentionszeit der PEG-Moleküle wesentlich kleiner (34 Minuten) als die Retentionszeit der Dextran-Moleküle (38,5 Minuten) (Abbildung IV-8).

Wenn die Wechselwirkungen zwischen SEC-Säule und Probe vergleichbar sind, sollten die Dextran-Moleküle kleiner als die PEG-Moleküle sein. Kleinere Moleküle werden in der SEC-Säule länger zurückgehalten als große, da sie weiter in das Material der Trennsäule eindringen können [Huber und Frimmel 1996]. Das bei der Messung von Dextran bei einer Retentionszeit von 51 Minuten erscheinende Signal ist auf Verunreinigungen oder Abbauprodukte der verwendeten Standards zurückzuführen.

### 2.1.2 Einfluss der Ionenstärke der Lösung

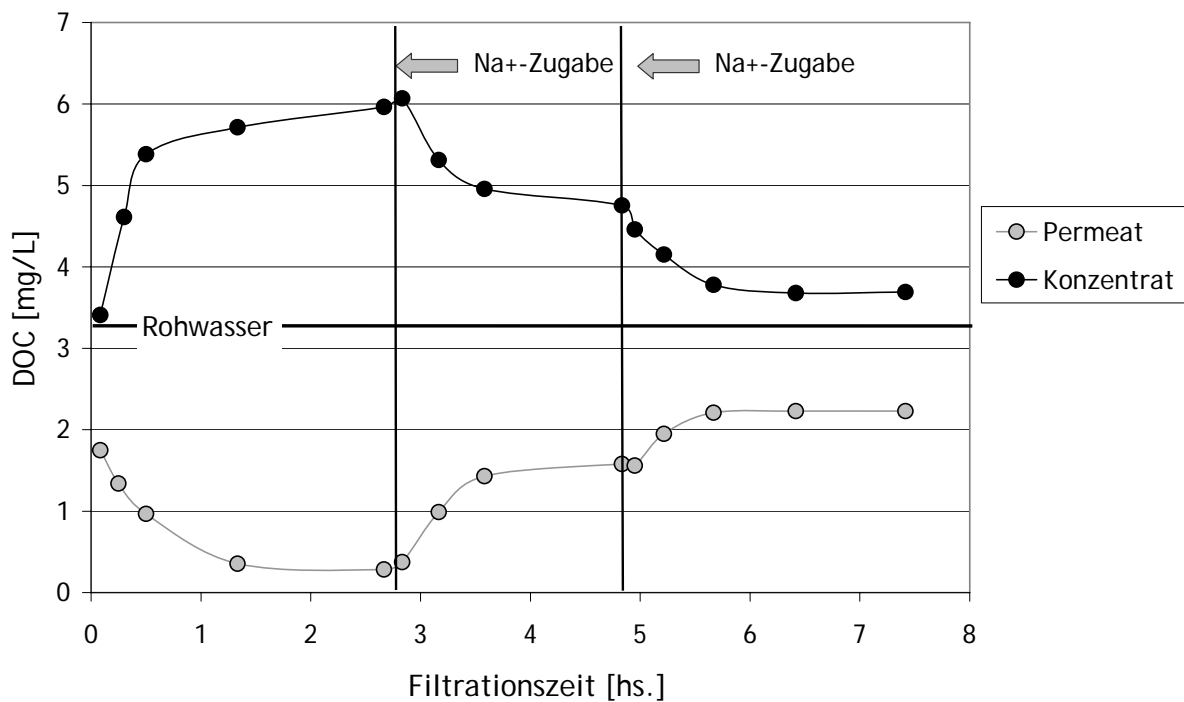
Für die Untersuchung des Einflusses der Ionenstärke auf den Rückhalt von Modellsubstanzen wurde während der Filtration der Modell-Substanzen (PMA, PEG und Dextran) verschiedene Mengen an NaCl zugegeben (Anfangskonzentration von Natrium bis maximal 0,1 mmol/L, nach der ersten Zugabe 1,8 mmol/L, nach der zweiten Zugabe 3,6 mmol/L). Alle Versuche wurden bei  $\text{pH } 7,0 \pm 0,5$  ( $25^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV-2 zusammengefasst.

Bei der Filtration der reinen Polymethacrylsäure-Lösung wurde ein Rückhalt von ca. 95 % (bestimmt als DOC-Konzentration) gemessen. Nach der ersten Zugabe von NaCl sank der DOC-Rückhalt auf ca. 66 % und nach der zweiten auf ca. 40% (s. Abbildung IV-9).

Die Zugabe von NaCl, die gleichzeitig eine Erhöhung der Ionenstärke und eine Abschirmung der Membranoberflächenladungen und der Ladungen von PMA verursacht, bewirkt eine Verminderung des DOC-Rückhaltes.

Die Filtration des neutralen PEG-Polymers zeigte einen deutlich niedrigeren DOC-Rückhalt von ca. 40 %, wenn keine zusätzliche Zugabe von Natrium als NaCl erfolgte. Der DOC-Rückhalt sank bis auf ca. 22 % nach der ersten NaCl-Zugabe. Da hier keine Ladungsabstoßung für die Verringerung des Rückhalts von PEG durch Erhöhung der Ionenstärke verantwortlich gemacht werden kann, zeigt dieser Versuch das „Schrumpfen“ oder die Knäuelbildung des Polymers bedingt durch eine Erhöhung der Ionenstärke, die mit einer Verringerung des hydrodynamischen Radius des Moleküls einhergeht. Außerdem kann die Porengröße der Membran durch Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen (z.B. Aldehyd-, Carboxylgruppen, abhängig von der Behandlung der Oberfläche), die sich an der Membranoberfläche bzw. in den Poren der Membran befinden, variieren. Cho et al. (2000) schlugen vor, dass eine Erhöhung der Ionenstärke eine Reduzierung der elektrisch geladenen Doppelschicht ("Double Layer") bewirkt. Diese Reduzierung erlaubt eine Annäherung der funktionellen Gruppen in den Membranporen. Der Einfluss dieses Effektes auf den Membranrückhalt hängt von der Membranmorphologie und den Eigenschaften der gelösten Stoffe ab. Dabei kann sich der Rückhalt sowohl erhöhen als auch vermindern.





**Abbildung IV-9:** DOC-Konzentration in Permeat und Konzentrat bei der Filtration einer Lösung ( $\rho(\text{DOC}) = 3,3 \text{ mg/L}$ ) von Polymethacrylsäure (Pilotmodul).

Die Filtration der Lösung von Dextran zeigte, dass die verwendete Membran diese Moleküle nicht zurückhalten kann. Der Rückhalt lag zwischen 0 und ca. 11 % und war vollkommen unabhängig von der NaCl-Zugabe.

## 2.2 Performance und Rückhalt der Membranfiltration in Anwesenheit von natürlichen organischen Substanzen

### 2.2.1 Braunwasser

#### 2.2.1.1 Einfluss der DOC-Konzentration

##### Versuche mit der Laboranlage

Zur Untersuchung des Einflusses der DOC-Konzentration auf die Foulingbildung und damit auf die Membranleistung wurden verschiedene Lösungen mit unterschiedlichen DOC-Konzentrationen mit der Laboranlage filtriert. Um die DOC-Konzentration der Lösungen einzustellen, wurden entsprechende Anteile von Hohlohseewasser ( $\rho(\text{DOC}) = 25 \text{ mg/L}$ ) mit demineralisiertem Wasser gemischt. Alle Versuche wurden bei  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{pH} = 7,5 \pm 0,3$  durchgeführt.

Die Versuche im Labormaßstab zeigten einen deutlichen Einfluss des DOC auf die Filtrationsleistung (s. Abbildung IV-10). Je höher die DOC-Konzentration desto schneller war die Permeabilitätsabnahme.

Ein großer Anteil der Literatur über getauchte Membranen befasst sich mit ihrem Einsatz als Membranbioreaktoren. Da Abwasser in der Regel eine hohe Konzentration von Partikeln und Schlamm enthält, wurde das Fouling von getauchten Membranen sehr oft nur als Deckschichtbildung/Kuchenbildung von Partikeln untersucht [Madeani et al. 1999, Le Clech et al. 2003]. Der Einfluss der gelösten organischen Fraktion und der damit verbundenen Adsorptions- und Diffusionsprozesse wurde erst in den letzten 5-6 Jahren berücksichtigt [Rosenberger et al. 2005]. Dabei wurden, wie bei den Untersuchungen mit Membranen für die Trinkwasseraufbereitung ebenso gelöste Stoffe (z.B. Kolloide und Polysaccharide) als wichtige Komponenten des Foulings erkannt. Die Versuche mit Braunwasser bestätigen, dass die gelöste Fraktion der organischen Stoffe (hier als DOC bestimmt) eine wichtige Rolle bei der Bildung von Fouling spielt.

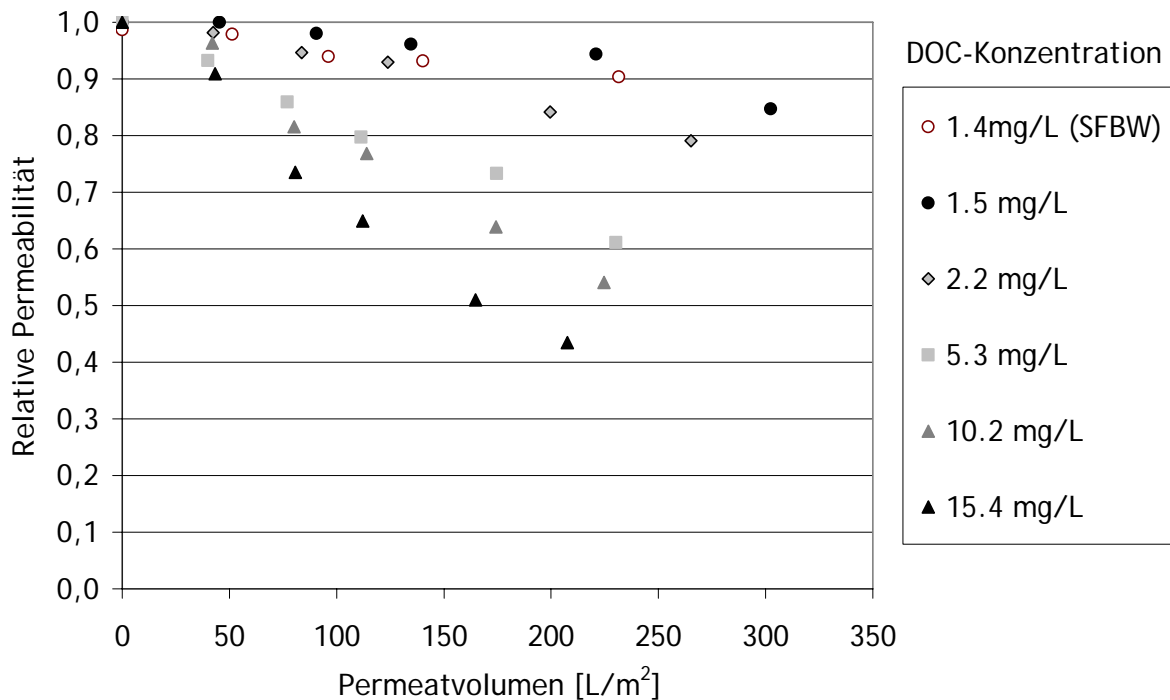
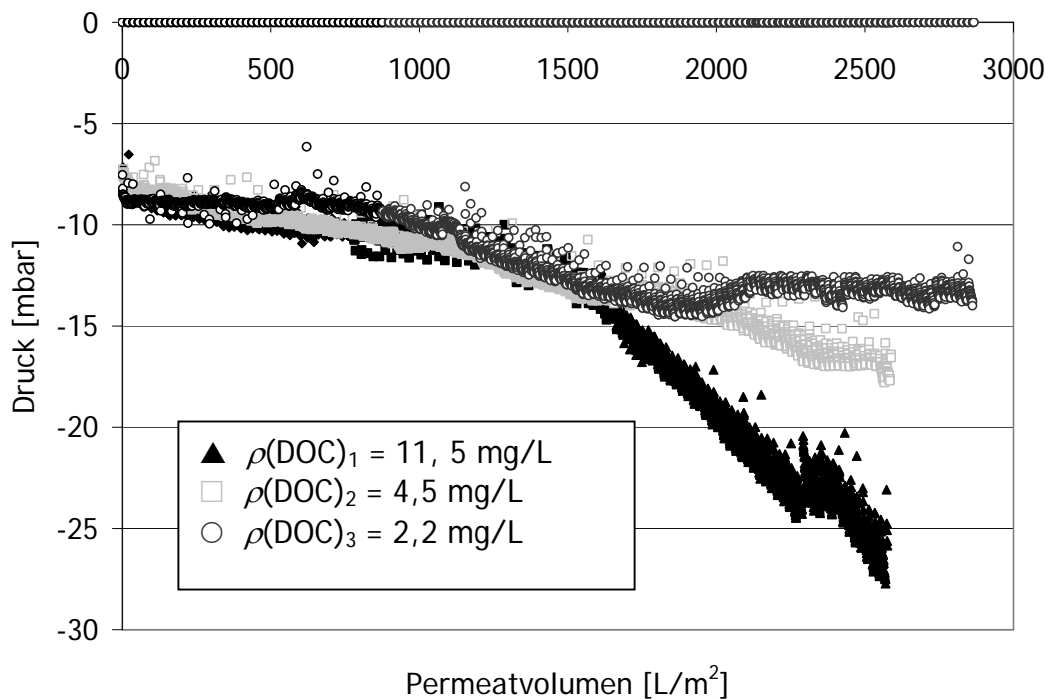


Abbildung IV-10: Abnahme der relativen Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für Proben mit unterschiedlichen DOC-Konzentrationen (Labormodul). Permeatfluss = 7 mL/min.

In Abbildung IV-11 ist der Verlauf des transmembranen Druckes in Abhängigkeit des filtrierten Permeatvolumens für die Membranfiltration mit niedrigem Permeatfluss

(0,8 mL/min) von drei Modell-Rohwässern mit unterschiedlichen DOC-Konzentrationen ( $\rho(\text{DOC})_1 = 11,5 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{DOC})_2 = 4,5 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{DOC})_3 = 2,2 \text{ mg/L}$ ) dargestellt. Hierbei wurde bestätigt, dass Wässer mit erhöhten DOC-Konzentrationen ein erhöhtes Foulingpotential haben. Weiterhin kann man sehen, dass der Permeatfluss für die Evaluierung der Leistung der Membran sehr wichtig ist. Die Filtration der Lösung mit einer DOC-Konzentration von 5,3 mg/L zeigte für einen Permeatfluss von 7 mL/min einen Rückgang der Permeabilität von ca. 40 % nach 250 L/m<sup>2</sup> Permeatvolumen, während für einen Permeatfluss von 0,8 mL/min der Rückgang der Permeabilität bei ca. 20 % nach gleichem Permeatvolumen lag. Laborversuche mit höheren Permeatflüssen bewerten den Rückgang der Permeabilität über und können nur komparativ für die Ermittlung des Foulingpotentials eines Wassers verwendet werden.



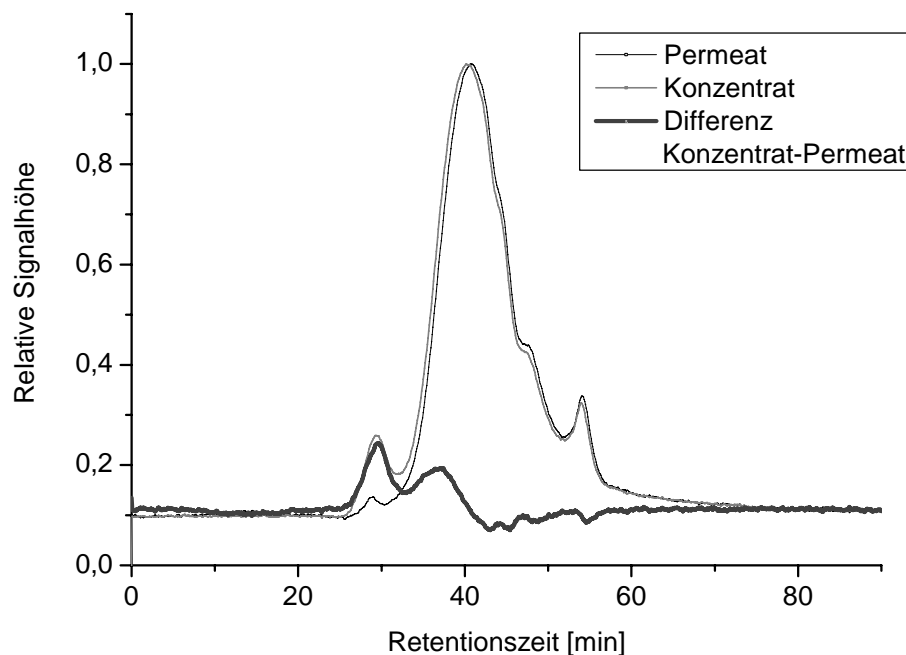
**Abbildung IV-11:** Verlauf der Permeabilität als Funktion des Permeatvolumens bei der Membranfiltration von Lösungen mit unterschiedlichen DOC-Konzentrationen in der Laboranlage. Permeatfluss = 0,8 mL/min. Die Daten des Druckes = 0 entsprechen den Rückspülungszeiten.

Le Clech et al. (2003) berichteten, dass die Deckschichtbildung bei erhöhten Permeatflüssen sehr schnell stattfindet, eine „ungeordnete“ Struktur hat und ihr hydraulischer Widerstand besonders hoch ist. Zusätzlich beschreiben verschiedene Autoren [Ognier et al. 2004] einen Zustand: „steady state critical period of time“ (Pseudo-stationärer-Zustand, während dem es keine starke TMP-Erhöhung gibt). Die Filtration mit getauchten Membranen kann während eines bestimmten Zeitraums ohne

starke Foulingbildung (pseudo-stationärer-Zustand) durchgeführt werden. Der kritische Zeitraum ist von Filtrationsbedingungen (Belüftung, Permeatfluss, Rückspülungen, u. a.) und von den Eigenschaften des Rohwassers abhängig.

In Abbildung IV-11 kann man ebenso sehen, dass nicht nur der Permeatfluss von grundlegender Bedeutung für die Evaluierung der Leistung einer getauchten Membran ist, sondern auch die Dauer des Versuches eine wichtige Rolle spielt. Die Leistung der Membranfiltration zeigte über die ersten 1500 L/m<sup>2</sup> Permeatvolumen pro Membranoberfläche (ca. 3 Tage) keine Unterschiede zwischen den untersuchten Rohwässern. Erst nach ca. 1700 L/m<sup>2</sup> Permeatvolumen ist der Anstieg des TMPs (Erhöhung des Unterdruckes für den gleichen Permeatfluss) für die Lösung mit  $\rho(\text{DOC})_1 = 11,5 \text{ mg/L}$  deutlich höher im Vergleich zu dem Anstieg des TMPs während der Filtration der anderen Rohwässer. Mehr als 2000 L/m<sup>2</sup> Permeatvolumen sind nötig, um die Performance der anderen zwei Rohwässer ( $\rho(\text{DOC})_2 = 4,5 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{DOC})_3 = 2,2 \text{ mg/L}$ ) unterscheiden und evaluieren zu können.

Der DOC-Rückhalt für die Membran in der Laboranlage lag zwischen 0 % und 15 %. Die 0,1  $\mu\text{m}$  großen Poren können nur eine kleine Fraktion der NOM-Moleküle zurückhalten. Die Messung der LC-OCD-Spuren von Permeat und Konzentrat aus den Versuchen von Abbildung IV-11 zeigen, dass im Konzentrat eine Anreicherung von großen Molekülen stattfindet: die Signale, die der Elutionszeit von Polysacchariden bzw. Biopolymer und hochmolekularen Huminstoffen entsprechen, sind in den Chromatogrammen der Konzentratproben deutlich größer. Damit erfolgt die Trennung bei der Membran mit 0,1  $\mu\text{m}$  Porengröße fast ausschließlich aufgrund von Siebeffekten. Es wurden keine deutlichen Wechselwirkungen zwischen der Membran und den gelösten Stoffen bei der Filtration anhand der gemessenen Parameter festgestellt. Wechselwirkungen sind trotzdem nicht auszuschließen, da die Membranoberfläche in der Laboranlage sehr klein ist und geringe Änderungen in der Lösung beim Kontakt mit der Membran schwierig zu erfassen sind. Trotzdem wurde stets nach der Durchführung der Filtration von Hohlhohseewasser beobachtet, dass die Membran bräunlich war. Weiterhin ist in Abbildung IV-12 zu sehen, dass es eine kleine Verschiebung des mittelmolekularen Signals (Retentionszeit ca. 41 Minuten, Huminstofffraktion) gibt. Die Verschiebung weist auf Adsorptionsprozesse und Wechselwirkungen zwischen der Membran und den gelösten Stoffen hin.



**Abbildung IV-12:** LC-OCD-Chromatogramme des Permeats und Konzentrats aus dem Versuch mit NOM-reichem Wasser (Permeatfluss = 0,8 mL/min,  $\rho(\text{DOC}) = 10,9 \text{ mg/L}$ ). Versuche mit der Laboranlage.

### Versuche mit dem Pilotmodul

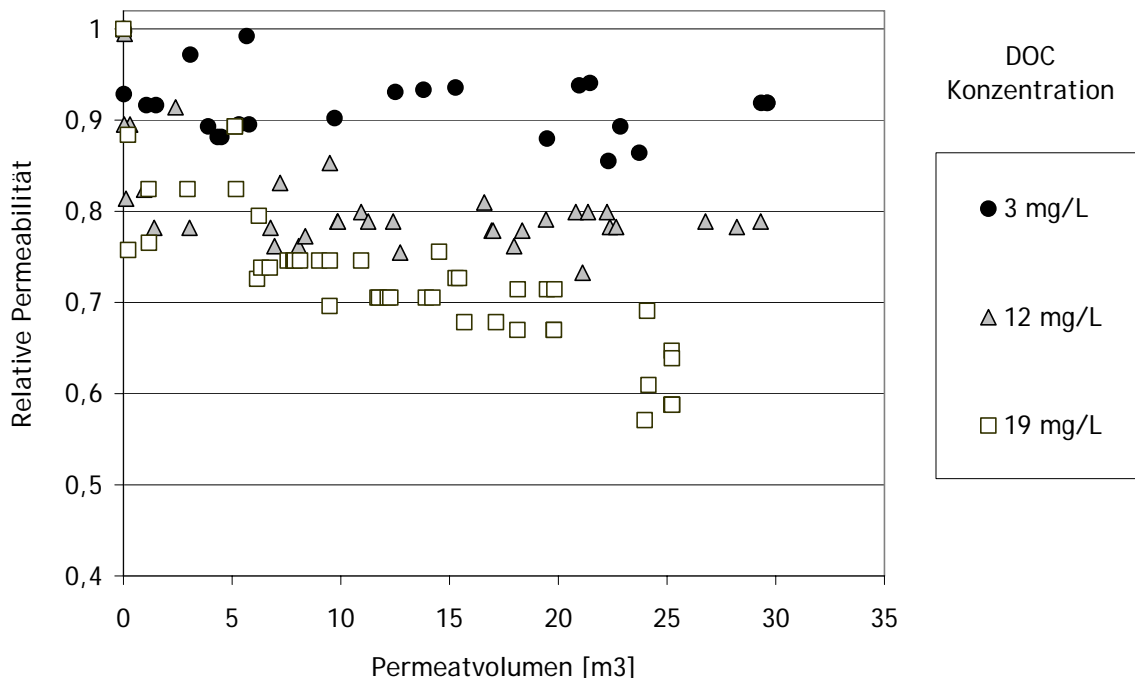
Wie bei den Versuchen mit der Laboranlage wurden bei den Versuchen mit der Pilotanlage Lösungen mit unterschiedlichen DOC-Konzentrationen (3, 12, 19 mg/L) filtriert. Die Einstellung der DOC-Konzentration erfolgte wie bei den Versuchen mit der Laboranlage durch die Verdünnung von Braunwasser (Hohlohseewasser) mit demineralisiertem Wasser.

Die Versuche wurden über einen Zeitraum von 20 bis 40 Tagen durchgeführt. Die Membranrückspülung erfolgte alle 30 Minuten für 30 Sekunden. Während der gesamten Versuchsdauer wurde die Membran nur rückgespült und nicht mit Chemikalien gereinigt.

Die Foulingneigung des getauchten Moduls war viel kleiner als die der Laboranlage. Ebenso wurde für die Pilotanlage eine deutliche Korrelation zwischen der DOC-Konzentration und der Abnahme der Permeabilität gefunden (Abbildung IV-13). Abbildung IV-14 zeigt die übliche Darstellung des Transmembrandruckes (Trans-Membrane-Pressure, TMP) als Funktion des Permeatvolumens. In dieser Abbildung kann man ebenfalls sehen, dass eine höhere DOC-Konzentration zu einer Erhöhung der Foulingbildung und damit zu einer Verschlechterung der Filtrationsleistung führt. Der

Unterschied zwischen Abbildung IV-13 und Abbildung IV-14 liegt in der Berechnung der Permeabilität in der die Temperatur berücksichtigt wurde. Eine Änderung der Temperatur beeinflusst die Eigenschaften des Wassers. Besonders von Bedeutung für die Membranfiltration ist die Änderung der dynamischen Viskosität, die bei steigender Temperatur abnimmt und damit eine Erhöhung des Permeatflusses durch die Membran bewirkt.

Der Rückgang der Permeabilität korreliert mit der DOC-Konzentration, wenn Lösungen mit niedriger Ionenstärke und niedriger Calcium-Ionenkonzentration filtriert werden. Der Einfluss der NOM auf die Membranfiltration und die Foulingbildung wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Es wurde gezeigt, dass DOM (dissolved organic matter) in die Membranporen eindringt und als Foulant durch verschiedene Mechanismen wie z.B. Verblockung von Poren und Adsorption den Fluss beeinträchtigt [Schäfer et al. 2000, Howe und Clark 2002, Cho et al. 2000, Schäfer et al. 2002]. Das DOM-Fouling akkumuliert mit der Zeit und kann nur teilweise durch Rückspülung der Membran oder durch die Belüftung von der Membranoberfläche entfernt werden. Lösungen mit hoher DOC-Konzentration erhöhen zumeist das Potenzial von Foulingbildung bei der Membranfiltration.



**Abbildung IV-13:** Relative Permeabilität als Funktion des Permeatvolumens bei der Membranfiltration von Lösungen mit unterschiedlichen DOC-Konzentrationen in der Pilotanlage.

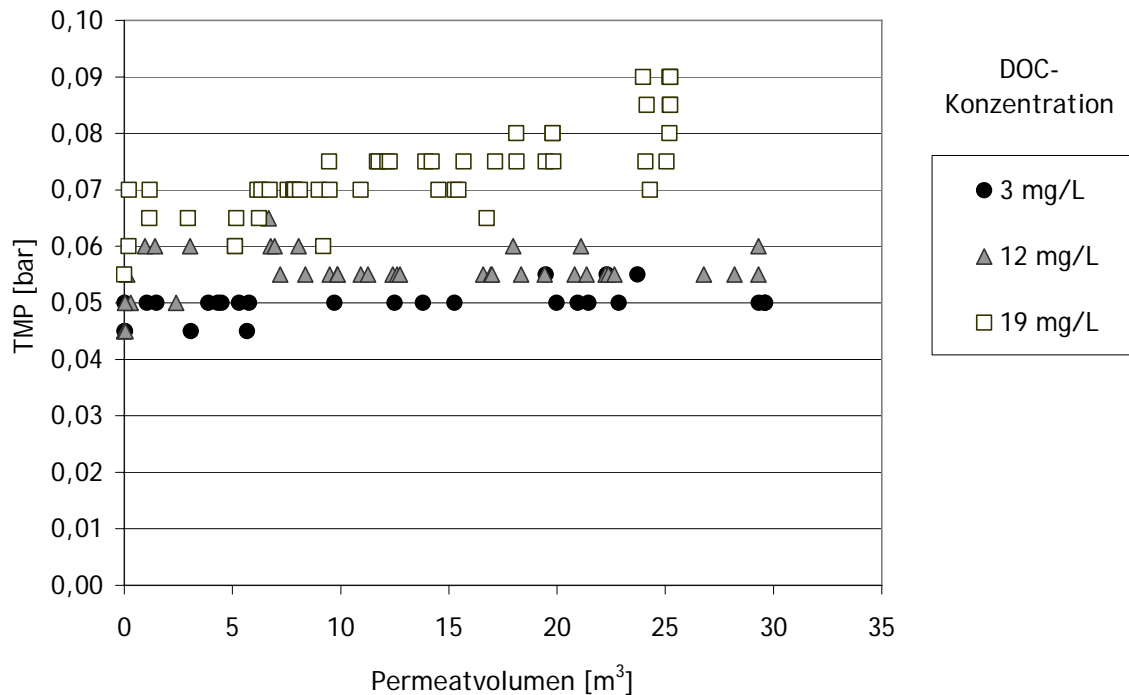
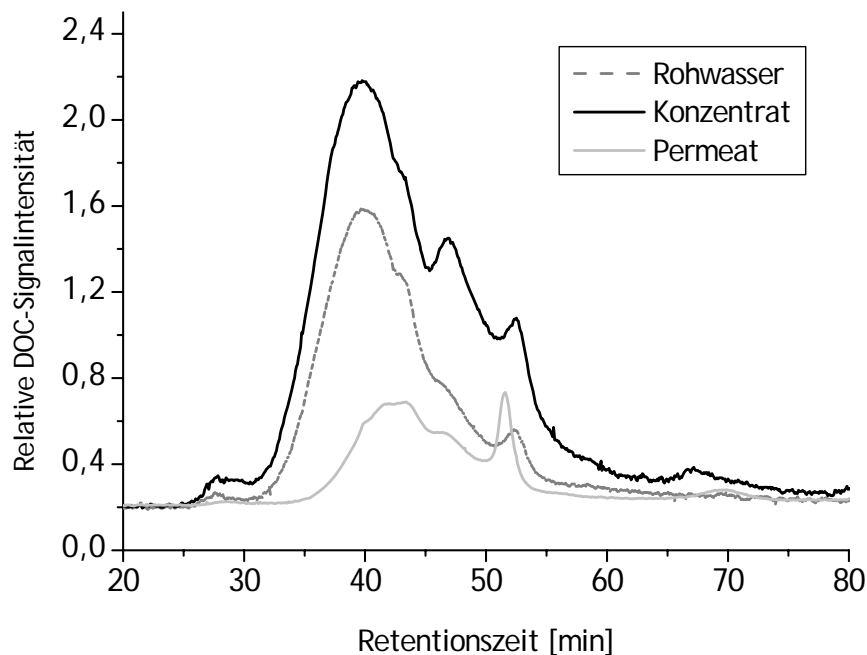


Abbildung IV-14: Transmembraner Druck (TMP: Trans-Membrane Pressure) als Funktion des Permeatvolumens bei der Membranfiltration von Lösungen mit unterschiedlichen DOC-Konzentrationen in der Pilotanlage.

Die getauchte Membran zeigte außerdem ein hohes Rückhaltevermögen bezüglich NOM. In Abbildung IV-15 sind die LC-OCD Chromatogramme von Rohwasser, Konzentrat und Permeat einer Filtration mit Braunwasser dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass NOM im Konzentrat angereicht wurde und dass die NOM-Konzentration im Permeat niedriger als im Rohwasser war. Die hochmolekulare Fraktion (Polysaccharide/Biopolymere) wurde durch die Membranfiltration entfernt. Die Huminstofffraktion wurde zu mehr als 60% zurückgehalten

Der Vergleich zwischen den LC-OCD-Spuren der Proben aus der Filtration mit der Laboranlage und jener der Pilotanlage zeigt, dass die Membran der Pilotanlage eine niedrigere Trenngrenze als die Membran der Laboranlage hat. Dabei sind die Wechselwirkungen zwischen Membran und gelösten Stoffen in der Pilotanlage von grundlegender Bedeutung.



**Abbildung IV-15:** LC-OCD-Chromatogramme des Rohwassers, des Permeats und des Konzentrats. Versuch mit der Pilotanlage,  $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 6,2 \text{ mg/L}$ . Die Permeat- und Konzentrat-proben wurden nach 12 Tagen Filtration genommen.

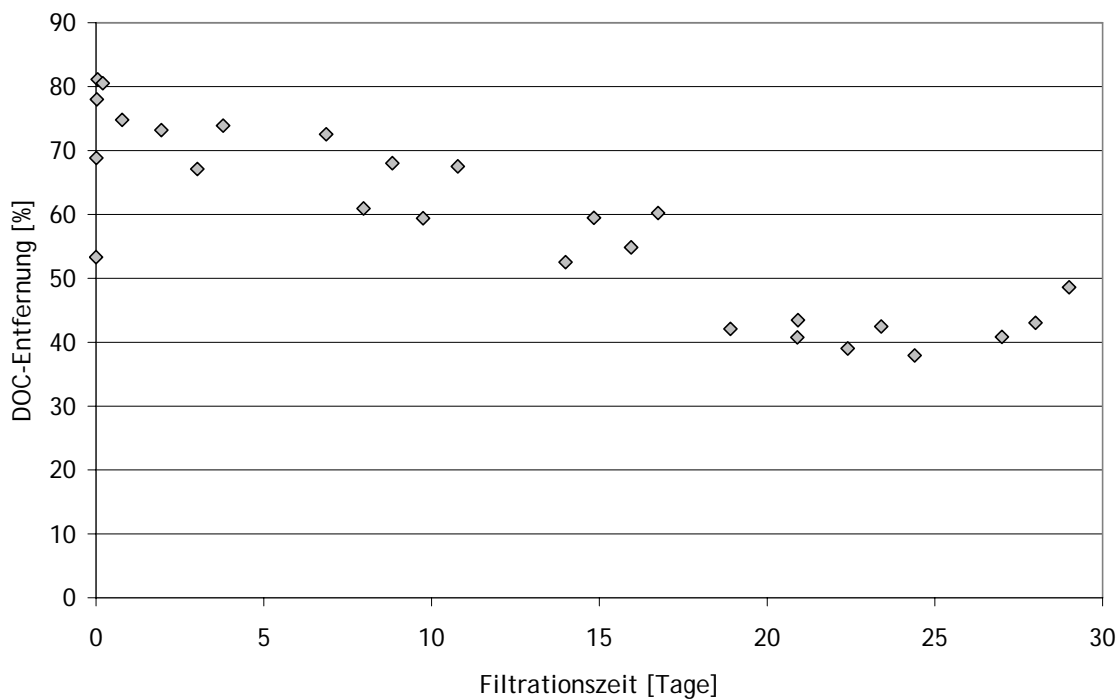
Die NOM-Moleküle sind bei einem pH-Wert von 7,5 negativ geladen und wie bei den negativ geladenen Modell-Molekülen (s. IV-2.1 Trennung von Modellsubstanzen) zeigten sie eine Wechselwirkung mit der Membranoberfläche. NOM besitzt eine Molmassen-Verteilung die von 200 g/L bis 300.000 g/mol reichen kann. Thurman et al. (1982) wiesen nach, dass die meisten aquatischen Huminstoffe eine Molmasse unter 10.000 g/mol haben. Sie fanden heraus, dass nur eine kleine Fraktion von aquatischen Huminstoffen (5-10%) größer als 10.000 g/mol ist.

Die verwendete Membran hat nach Herstellerangaben einen nominalen Porendurchmesser von 0,1  $\mu\text{m}$  und einen absoluten Porendurchmesser von 0,035  $\mu\text{m}$ . Nach eigenen Messungen liegt die Trenngrenze (gemessen als MWCO) der Membran bei 110.000 Da. Die Rückhalteigenschaften einer Membran mit einer ähnlichen Trenngrenze wie jene, die hier verwendet wurde, sind, nach Melin und Rautenbach (2004), von Betriebsbedingungen, und vor allem von der Porengröße und der Porengrößenverteilung der Membran abhängig. Es war daher zu erwarten, dass die NOM-Moleküle von der verwendeten Membran mit einem Anteil von nicht mehr als 10 % zurückhalten werden. Hier sollten elektrostatische Wechselwirkungen, ähnlich wie bei der Nanofiltration für den erhöhten NOM-Rückhalt verantwortlich sein. Die Stofftrennung bei einer Nanofiltrationsmembran basiert auf der Größe der zu trennenden Moleküle bzw. Ionen und auf elektrostatischen Wechselwirkungen



zwischen der Membran und den im Wasser gelösten Stoffen [Nyström et al. 1995, Timmer 2001]. Für ungeladene Moleküle ist der Siebeffekt der wichtigste Trennungsmechanismus. Für geladene Moleküle ist der Rückhalt von Siebeffekten und elektrostatischen Wechselwirkungen bestimmt. Die Eigenschaften (z.B. Ladung, Hydrophobizität) der Membranoberfläche und die Form der Membranporen spielen eine bedeutende Rolle beim Transport von Wasser und Stoffen durch die Membran und bei der Foulingbildung [Cho et al. 1999, Childress und Elimelech 2000, Bargeman et al. 2005].

Indizien zum Einfluss von elektrostatischen Wechselwirkungen auf den Rückhalt der getauchten Membran können ebenso bei der Betrachtung der Ergebnisse der Langzeitversuche ermittelt werden (s. Abbildung IV-16).



**Abbildung IV-16:** Änderung des DOC-Rückhaltes mit der Filtrationszeit bei der Membranfiltration mit der Pilotanlage.  $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 1,4 \text{ mg/L}$ .

Der DOC-Rückhalt lag am Anfang des Versuches bei ca. 80 % und nach 20 Tagen Filtration bei ca. 40 %. Am Anfang des Versuches war die Membran deckschicht- und belagfrei, die Ladungsabstoßungen zwischen Membranoberfläche und gelösten Stoffen waren maximal. Im Lauf der Filtration fanden Adsorptions- und Ablagerungsprozesse in der Membran statt und damit veränderten sich die Membraneigenschaften (vor allem die Ladung) und die Abstoßungen wurden kleiner. Nach der Reinigung mit Chemikalien wurden die Membraneigenschaften wieder auf den ursprünglichen Zustand zurückgesetzt. Ein ähnlicher Verlauf wurde bei allen durchgeführten

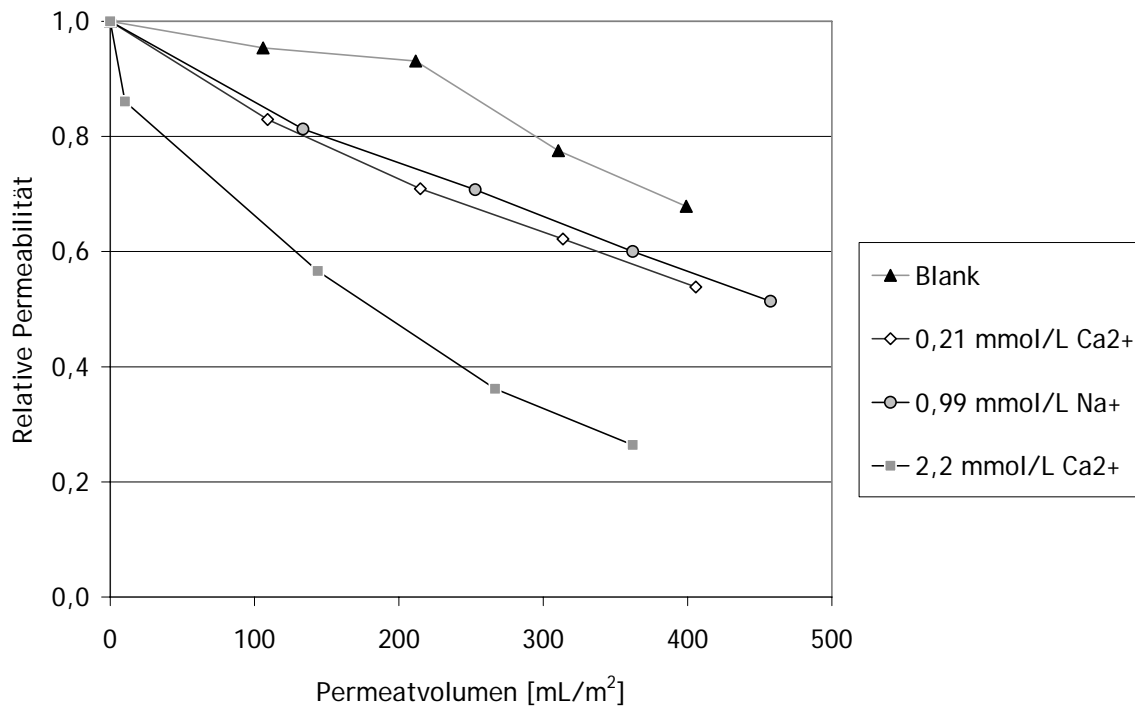
Versuchen beobachtet. Die DOC-Rückhalte lagen bei den Versuchen mit niedriger Konzentration von Ionen zwischen 91 % und 80 % am Anfang des Versuches und zwischen 73 und 68 % nach ca. 10 Tagen Filtration unabhängig von der Anfangskonzentration des DOC im Rohwasser aber in Abhängigkeit von der Ionenstärke des Rohwassers.

#### 2.2.1.2 Einfluss der Ionenstärke des Rohwassers

##### Versuche mit der Laboranlage

Der Einfluss der Ionenstärke auf die Membranfiltration und den Rückgang der Permeabilität wurde mit Lösungen mit unterschiedlichem Natriumchloridgehalt untersucht. Bei den Versuchen, in denen zusätzlich zum DOC eine Zugabe von NaCl stattfand, wurden mehr Foulingbildung, ein etwas stärkerer Rückgang der Permeabilität und ein niedrigerer DOC-Rückhalt im Vergleich zur Filtration von Lösungen mit niedriger Ionenstärke festgestellt.

Abbildung IV-17 zeigt den Verlauf der Permeabilität bei der Filtration (Laboranlage) von vier Lösungen: 1) verdünntes NOM-haltiges Wasser ( $\rho(\text{DOC}) = 3,7 \text{ mg/L}$ ), 2) verdünntes NOM-haltiges Wasser ( $\rho(\text{DOC}) = 3,3 \text{ mg/L}$ ) plus  $\text{CaCl}_2$  (0,21 mmol/L Calcium), 3) verdünntes NOM-haltiges Wasser ( $\rho(\text{DOC}) = 3,9 \text{ mg/L}$ ) plus NaCl (0,99 mmol/L Natrium) und 4) verdünntes NOM-haltiges Wasser ( $\rho(\text{DOC}) = 3,6 \text{ mg/L}$ ) plus  $\text{CaCl}_2$  (2,2 mmol/L Calcium). Bei dem Versuch mit Zugabe von NaCl wurde eine deutlich schlechtere Membranperformance beobachtet. Eine Zunahme der Ionenstärke bewirkt eine Ladungsabschirmung innerhalb gleich geladener NOM-Moleküle, was zu einer Verkleinerung der Moleküle und Partikel führt [Swift 1989]. Gleichzeitig verursacht die Erhöhung der Ionenstärke auf Grund der Abschirmung der Ladungen an der Membranoberfläche und an den gelösten Molekülen die Verringerung der Ladungsabstoßung zwischen NOM-Molekülen und der Membranoberfläche. Die Verringerung der Abstoßung zwischen Membranoberfläche und gelöste NOM führten zur Adsorption der NOM-Moleküle in der Membran und wirken sich auf ihre Permeabilität aus. In Kapitel IV-2.2.1.3, Einfluss verschiedener Kationen, wird der Einfluss von Calcium auf die Leistung der Membranfiltration näher dargestellt.



**Abbildung IV-17:** Relative Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für verschiedene Versuche mit  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{NaCl}$ -Zugabe (Labormodul,  $\rho(\text{DOC}) = 3,5 \text{ mg/L} \pm 0,3 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7,5$ , Temperatur =  $20^\circ\text{C}$ ).

### Versuche mit dem Pilotmodul

Der Einfluss der Ionenstärke auf die Membranfiltration (Pilotmodul) ist in Abbildung IV-18 dargestellt. Eine Lösung mit erhöhter DOC-Konzentration ( $\rho(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 2,3 \text{ mg/L}$ ) und niedriger Konzentration von Ionen ( $\text{Na}^+$ -Konzentration =  $0,26 \text{ mmol/L}$ ) wurde 5 Tage lang filtriert. Während des Filtrationszeitraums lag der DOC-Rückhalt zwischen 82 und 86 %. Am fünften Tag wurde zusätzlich  $\text{NaCl}$  der Lösung ( $1,8 \text{ mmol/L}$ ) zugegeben. Als Folge der Zunahme der Ionenstärke nahm der DOC-Rückhalt bis auf 43-46 % ab. Eine zweite Zugabe von  $\text{NaCl}$  ( $1,8 \text{ mmol/L}$ ) am 12. Filtrationstag reduzierte den DOC-Rückhalt weiter auf 22-25 %. Wie bei den Versuchen mit Modellsubstanzen ist die Abnahme des DOC-Rückhaltes auf die Reduzierung der Größe der DOM-Moleküle und die Abnahme der Abstoßungen zwischen Membran und gelösten Stoffen aufgrund der Kompensierung von negativen Ladungen zurückzuführen. Damit können NOM-Moleküle die Membran einfacher durchdringen. Ein Schema dieser Mechanismen ist in Abbildung IV-19 dargestellt.

Die Permeabilität der Membran wurde geringfügig von der  $\text{NaCl}$ -Konzentration beeinflusst. Erst nach ca. 20 Filtrationstagen konnte ein geringfügiger Rückgang der Permeabilität und damit der Membranperformance beobachtet werden (s. Anhang, Abbildung X-E-1).

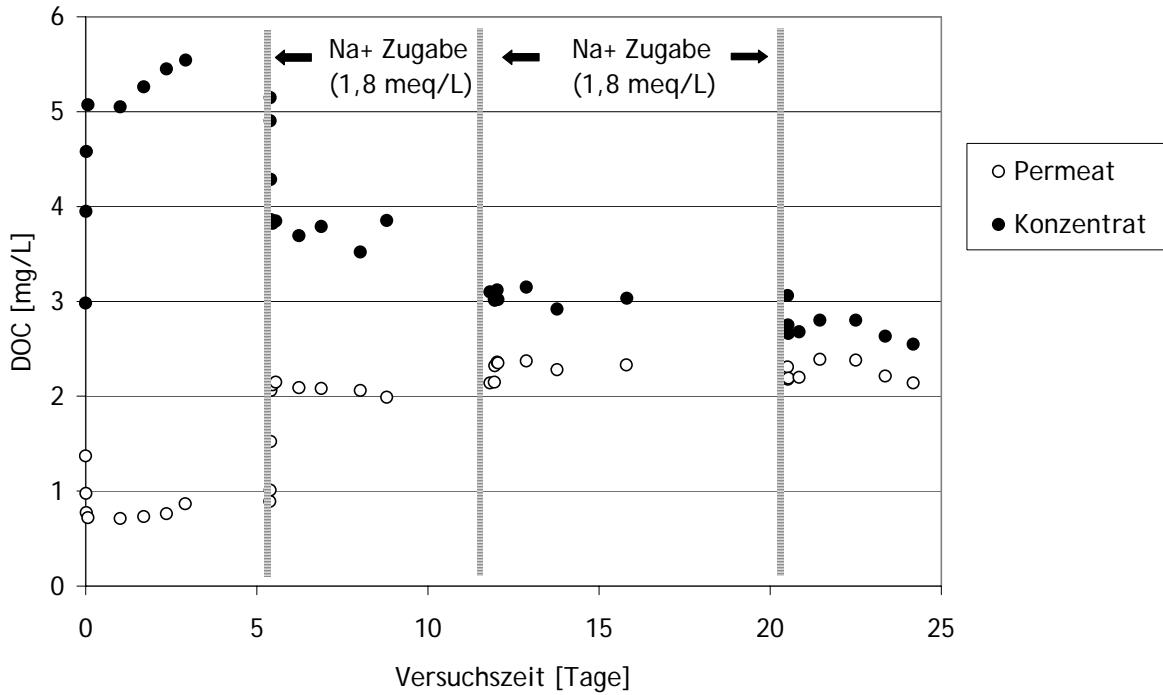


Abbildung IV-18: DOC-Konzentration in Permeat und Konzentrat bei der Filtration einer Lösung ( $\rho_0(\text{DOC}) = 3,0 \text{ mg/L}$ ) Tag 1-6 ohne NaCl-Zugabe, Tag 6 bis 25 mit unterschiedlichen NaCl-Zugaben. (Pilotmodul).

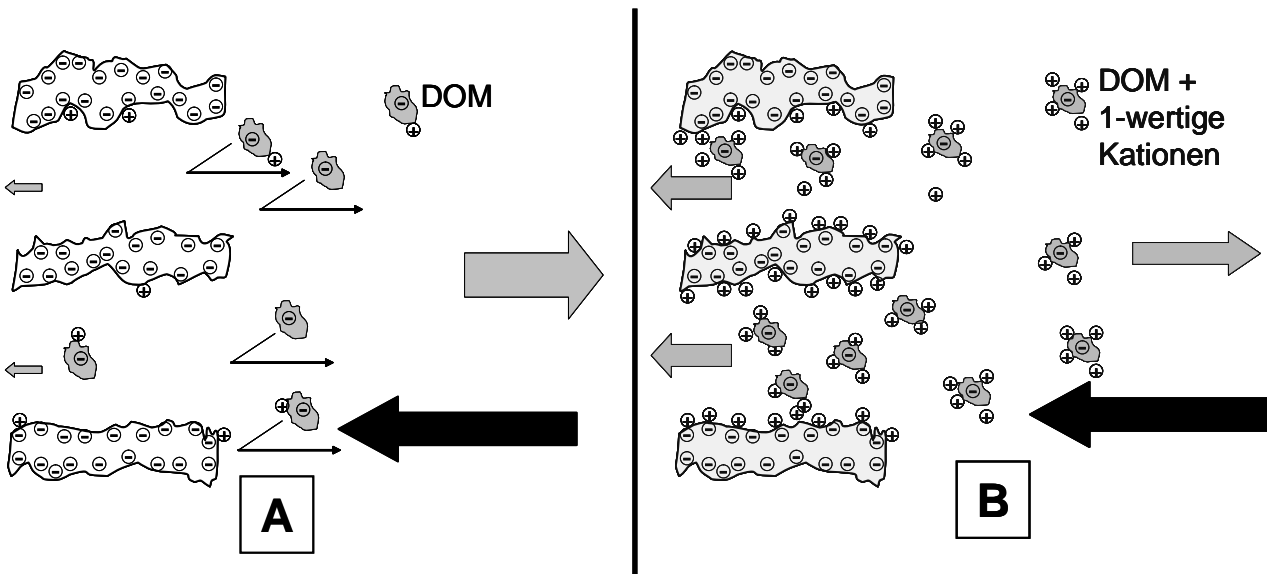


Abbildung IV-19: Schematische Darstellung des Rückhaltes von DOM-Molekülen bei der Filtration einer Lösung mit niedriger Ionenstärke (A) und bei der Filtration einer Lösung mit erhöhter Ionenstärke (B) (Zugabe einwertiger Kationen). Die grauen Pfeile zeigen die Fließrichtung der DOM-Moleküle. Die schwarzen Pfeile zeigen die Filtrationsrichtung.

Sowohl Versuche im Labormaßstab als auch Versuche im Pilotmaßstab zeigten eine ähnliche Tendenz: die Zugabe von NaCl und die darauffolgende Erhöhung der Ionenstärke beeinflussten die Bildung von Fouling und das Rückhaltevermögen der getauchten Membranen. Jedoch war der Einfluss der Ionenstärke auf den DOC-Rückhalt nur im Pilotmaßstab deutlich. Das Pilotmodul hatte eine Membranoberfläche von  $0,93 \text{ m}^2$  (Labormodul  $0,00132 \text{ m}^2$ ) und wurde mit einem Tank mit einem Fassungsvermögen von 25 L (Labormodul 1 L) betrieben. Dabei war für das Pilotmodul das Verhältnis zwischen Membranoberfläche und Lösungsvolumen deutlich niedriger als für das Labormodul. Entsprechend waren die Veränderungen der Lösung in der Pilotanlage deutlicher ausgeprägt. Im Gegensatz dazu konnte der Verlauf der Permeabilität im Labormodul schneller und mit weniger Aufwand beobachtet werden.

### 2.2.1.3 Einfluss verschiedener Kationen

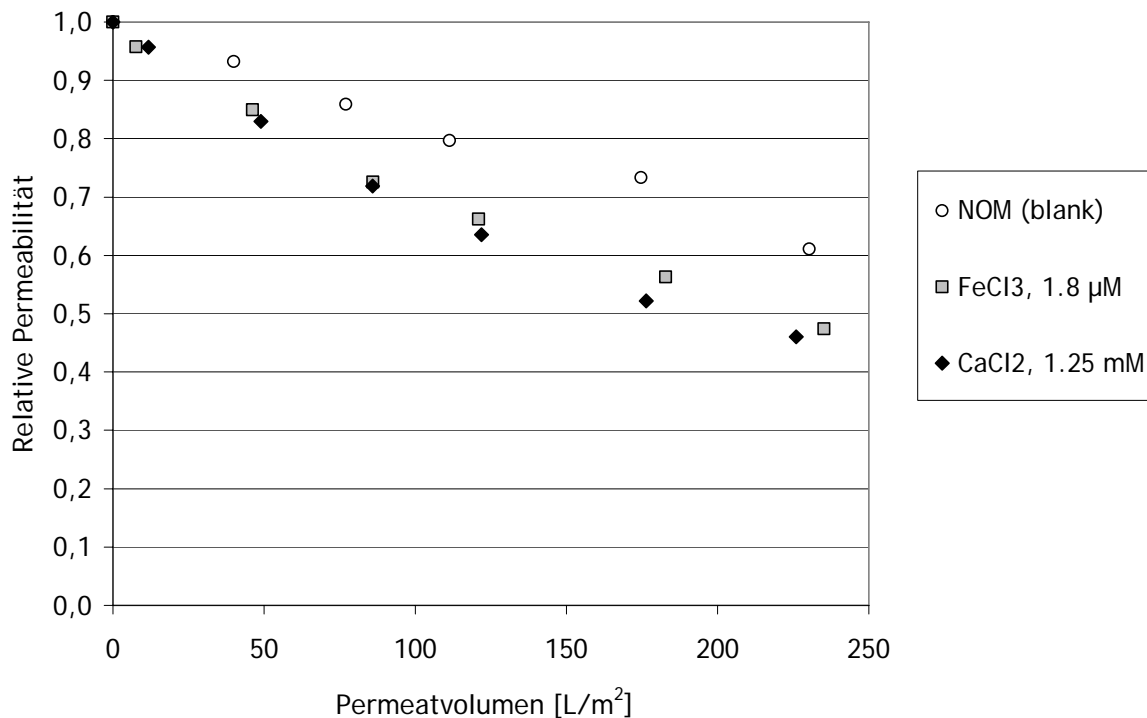
Für die Untersuchung des Einflusses verschiedener Kationen auf Membranfiltration und Deckschichtbildung wurden die Ergebnisse der Versuche unter Zugabe von NaCl (IV.2.2.1.2 Einfluss der Ionenstärke) mit den Ergebnissen von Versuchen unter Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  (Pilot und Laboranlage) und von  $\text{FeCl}_3$  (Laboranlage) verglichen.

#### Versuche mit der Laboranlage

Abbildung IV-17 zeigt, dass zwei Lösungen mit ähnlicher Ionenstärke einen ähnlichen Verlust der Permeabilität aufweisen. Jedoch findet bei der Filtration der Lösung 2 ( $\text{CaCl}_2$ -Zugabe), welche die niedrigste Ionenstärke aufweist, ein geringfügig höherer Permeabilitätsverlust statt. Calcium bildet mit NOM sehr starke Komplexe, die zu Agglomerationen oder Ausfällungen führen können. Die Agglomerationen können in die Membranporen eindringen und die Poren verstopfen. Der Rückgang der Permeabilität bei der Filtration der 4. Lösung war am stärksten, wobei hier eine  $\text{Ca}^{2+}$ -Zugabe (als  $\text{CaCl}_2$ ) von ca.  $2,2 \text{ mmol/L}$  (ca.  $90 \text{ mg/L}$ ) stattfand, wodurch die Ionenstärke der Lösung verzehnfacht wurde. Entsprechende Ergebnisse zeigten die Versuche mit höheren DOC-Konzentrationen (ca.  $6 \text{ mg/L}$ ).

Dreiwertige Kationen (z.B.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) liegen in der Regel in Oberflächenwassern in niedrigen Konzentrationen vor. Sie bilden in neutralen pH-Werten Hydroxide, die ein niedriges Löslichkeitsprodukt aufweisen, und damit ausfallen. Selbst wenn die Konzentration von dreiwertigen Kationen in Wasser relativ niedrig ist, ist ihre Wirkung auf die Permeabilität der Membran von grundlegender Bedeutung. Eisen bildet mit NOM stabile Komplexe, welche in die Membranporen eindringen können. Um die Rolle von Eisen (III) in der Filtration mit getauchten Modulen zu untersuchen wurden 3 Lösungen membranfiltriert: 1) NOM, 2) NOM +  $\text{FeCl}_3$  ( $1,8 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ) und 3) NOM +  $\text{CaCl}_2$  ( $1,25 \text{ mmol/L}$ ). Die DOC-Konzentration der Lösungen betrug  $5.2 \text{ mg/L} \pm 0.3 \text{ mg/L}$  und

der pH-Wert war 7,5. Die Versuche wurden bei 20°C durchgeführt. In Abbildung IV-20 sind die Ergebnisse der Filtration dargestellt.



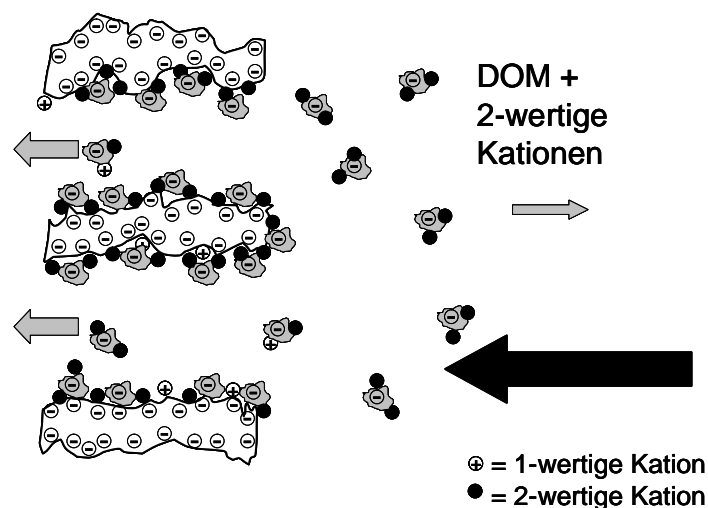
**Abbildung IV-20:** Relative Permeabilität in Abhängigkeit des Permeatvolumens für eine Membran mit 0,1 µm nominellen Porengröße (Laboranlage), als Funktion der Lösungen mit FeCl<sub>3</sub> und CaCl<sub>2</sub>. ( $\rho(\text{DOC}) = 5.2 \text{ mg/L} \pm 0.3 \text{ mg/L}$ , pH=7,5, Temp. = 20°C).

Die Versuche zeigten einen deutlichen Rückgang der Permeabilität auf Grund der Bildung von NOM-Metall-Komplexen und Aggregaten. Obwohl die Konzentration von Eisen (III) ca. 1000-mal kleiner als die Konzentration von Calcium war, nahm die Permeabilität für beide Versuche ähnlich ab. In dem Versuch mit Eisen (III) wurde eine DOC-Entfernung von ca. 8 % festgestellt und die Konzentration von Eisen im Permeat ( $\rho_p(\text{Fe}) = 88 \text{ µg/L}$ ) lag bei ca. 50 % der Eisen Konzentration des Konzentrates ( $\rho_k(\text{Fe}) = 179 \text{ µg/L}$ ). Für den Versuch unter Zugabe von Calcium wurden weder eine deutliche Entfernung von DOC noch eine Differenz der Ca-Konzentrationen zwischen Permeat und Konzentrat (0 - 2 %) festgestellt. Nach Best et al. (2001) können Verstopfungen von Poren und das damit verbundene Fouling in einer Membranfiltration erwartet werden, wenn Lösungen mit Mikro-Flocken oder Partikeln, die einen ähnlichen Durchmesser wie die Poren der Membran haben, filtriert werden.

### Versuche mit dem Pilotmodul

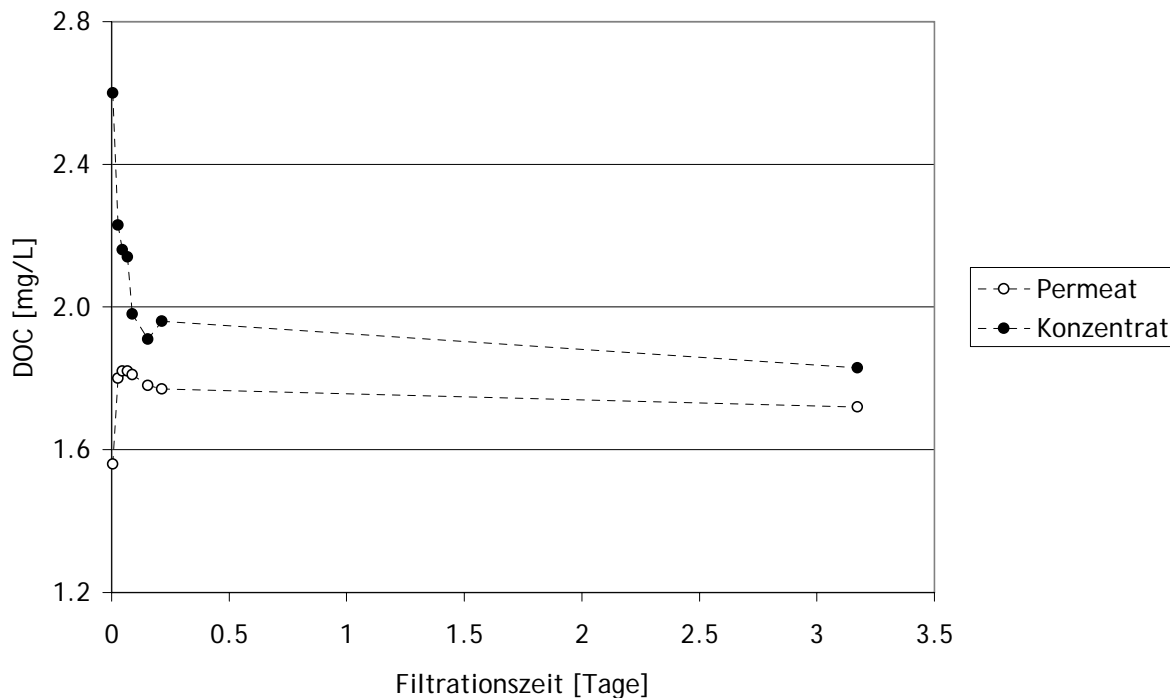
In den Versuchen mit dem Pilotmodul verursachte die Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen einen stärkeren Rückgang der Permeabilität und eine deutliche Änderung des NOM-Rückhaltes im Vergleich zu den Versuchen mit niedriger Ionenkonzentration oder mit ähnlicher Ionenstärke aber in Anwesenheit von Natrium. Außerdem wurde bei den Versuchen, in denen  $\text{CaCl}_2$  zugesetzt wurde (1,35 mmol/L), eine schnelle Adsorption von NOM an der Membranoberfläche beobachtet. Wie bei den Versuchen mit dem Labormodul wurden offensichtlich Calcium-NOM-Komplexe gebildet, die wegen ihrer Neutralität einfacher an der Membranoberfläche adsorbiert wurden. Abbildung IV-21 zeigt eine schematische Darstellung der Adsorptionsprozesse von Calcium-NOM-Komplexen in den Membranporen.

Versuche, in denen  $\text{CaCl}_2$  dem Rohwasser direkt zugegeben wurde, zeigten, dass innerhalb von einigen Stunden eine starke Adsorption an der Membran stattfand (s. Abbildung IV-22). Die DOC-Entfernung lag bei ca. 40 % am Anfang des Versuches und bei ca. 8 % nach 5-stündiger Filtration. Außerdem verfärbte sich die Membran braun.



**Abbildung IV-21:** Darstellung der Adsorptionsprozesse in den Membranporen bei der Filtration einer NOM-reichen Lösung in Anwesenheit von Calcium-Ionen. Die grauen Pfeile symbolisieren die Fließrichtung der DOM-Moleküle. Die Filtrationsrichtung wird mit dem schwarzen Pfeil angezeigt.

In einer zweiten Reihe von Experimenten wurde zuerst eine Lösung mit niedriger Ionenstärke filtriert und nach ca. 7 Tagen Filtration wurde  $\text{CaCl}_2$  zugegeben. Dabei wurde beobachtet, dass die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  innerhalb weniger Minuten den DOC-Rückhalt verminderte. Die Abnahme des NOM-Rückhaltes nach Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  lässt sich mit der Verkleinerung der NOM-Moleküle aufgrund der Neutralisierung negativ geladener funktioneller Gruppen der NOM-Moleküle erklären (Abbildung IV-23).



**Abbildung IV-22:** Verlauf der DOC-Konzentration im Permeat und im Konzentrat während des Versuches mit erhöhter Ca-Konzentration im Rohwasser (Pilot Modul).

Die Calcium-Konzentration wurde im Permeat und Konzentrat (mit ICP-OES) gemessen. Es wurde kein deutlicher Konzentrationsunterschied zwischen Konzentrat und Permeat festgestellt, jedoch eine Verminderung der gesamten Calcium-Konzentration (ca. 1 mg/L). Bei der Reinigung der Membran wurden in den Reinigungslösungen (Zitronensäure, HCl) höhere Ca-Konzentrationen nachgewiesen.

Die Permeabilität der Membran wurde auch durch Zugabe von Calcium beeinflusst. Nach der Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  wurde eine deutliche Abnahme der Permeabilität beobachtet (Abbildung IV-24). Dafür sollten vor allem Adsorptionsprozesse verantwortlich sein.

Der Einfluss von Calcium auf die Filtration mit getauchten Membranen ist stark von der Zusammensetzung des Rohwassers abhängig. In Anwesenheit von anderen einwertige Kationen (z.B. Natrium) kann die negative Ladung der Membranoberfläche abgeschirmt und dadurch die Adsorption der neutralen Calcium-NOM-Komplexe an die Membranoberfläche reduziert werden (s. Kapitel IV, 2.3 Oberflächenwasser: Filtration von Neckarwasser).



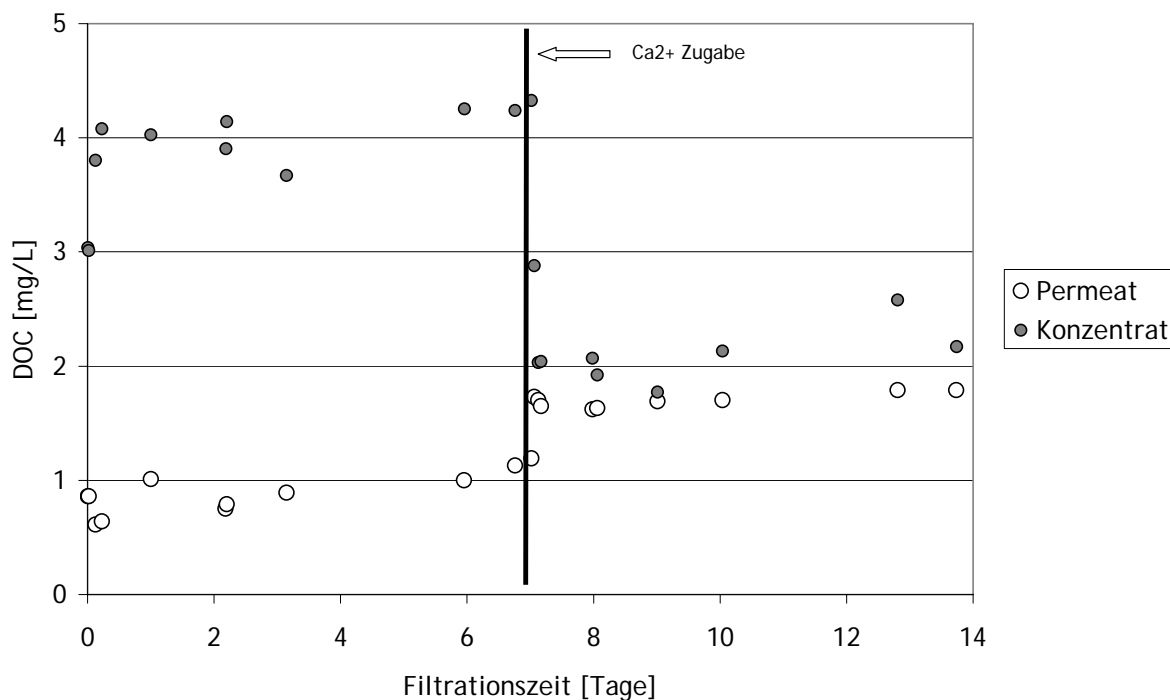


Abbildung IV-23: DOC-Konzentration in Permeat und Konzentrat bei der Filtration einer Lösung ( $\rho_0(\text{DOC}) = 2,0 \text{ mg/L}$ ) Tag 1-7 ohne  $\text{CaCl}_2$ -Zugabe, Tag 8-14 mit  $\text{CaCl}_2$ -Zugabe ( $\text{Ca}^{2+} = 1,2 \text{ mmol/L}$ ), Pilotmodul.

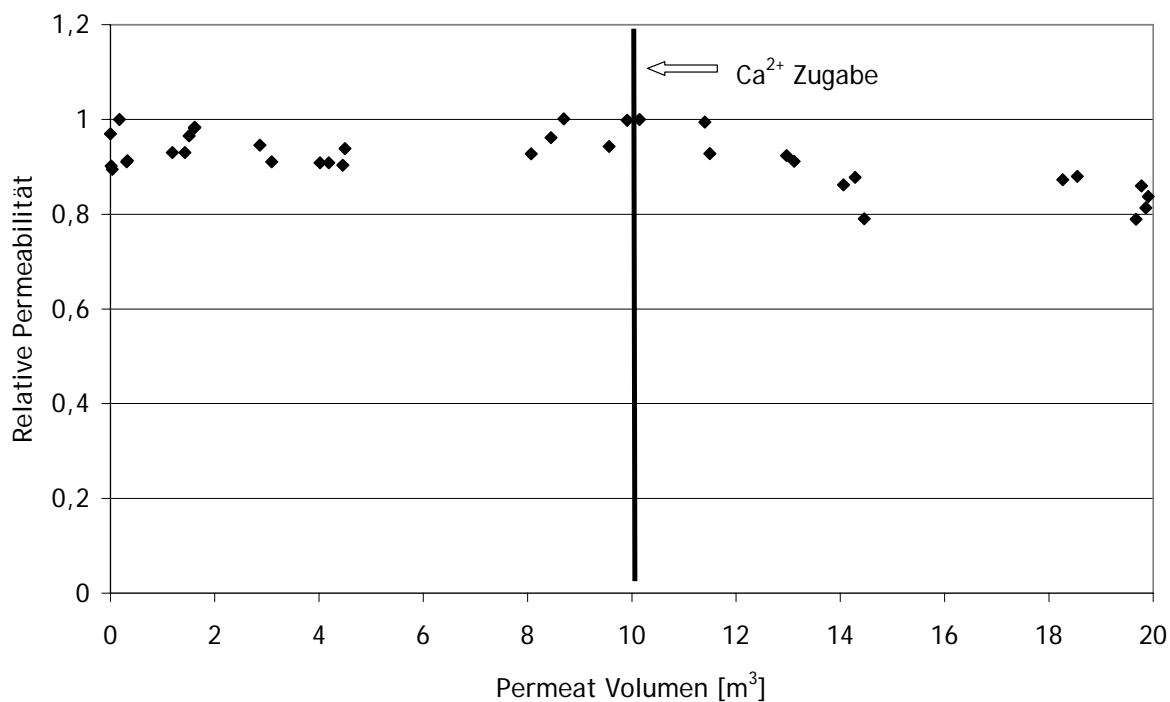


Abbildung IV-24: Relative Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den beschriebenen Versuch in Abbildung IV-23.

#### 2.2.1.4 Adsorption von NOM an die Membran

##### Versuche mit der Laboranlage

In den Versuchen mit der Laboranlage konnte keine NOM-Adsorption an der Membranoberfläche festgestellt werden. Da die Membranoberfläche nur  $0,00132 \text{ m}^2$  beträgt und an der Oberfläche von hydrophilen Membranen auf Grund der Affinität der Membranoberfläche zum Wasser in der Regel kaum NOM adsorbiert, ist die Bestimmung der Adsorption von NOM an der Oberfläche der Membran mit indirekten Methoden über die Messung der DOC-Konzentration einer Lösung im Kontakt mit der Membran nicht realisierbar. Die niedrigen Massen von NOM, die an der Membran adsorbieren können, lagen unter der Bestimmungsgrenze der verwendeten Messmethode. Trotzdem war in allen mit NOM durchgeführten Versuchen eine hellbraune Deckschicht an der Membranoberfläche zu sehen, die auf die Adsorption von NOM an die Membran zurückzuführen ist.

##### Versuche mit dem Pilotmodul

Die Adsorption von NOM an der Membranoberfläche des Pilotmoduls wurde mit einem Adsorptionsversuch bestimmt. Die Membran wurde während ca. 6 Tagen in 25 Liter einer verdünnten Hohlohseewasser-Lösung ( $\rho_0(\text{DOC}) = 4,6 \text{ mg/L}$ ) mit  $25 \text{ mg/L Ca}^{2+}$  getaucht. Der Verlauf der DOC-Konzentration im Tank ist in Abbildung IV-25 dargestellt. Die Adsorption ergab eine Beladung mit DOC von  $41,7 \text{ mg/m}^2$  Membranoberfläche (s. Abbildung IV-25 und Abbildung IV-26).

Bei einem ähnlichen Versuch, aber ohne die Anwesenheit von Calcium, wurde keine merkliche Adsorption an die Membranoberfläche festgestellt.

Jucker und Clark (1994) untersuchten die Adsorption von Huminsäuren und Fulvinsäuren an hydrophoben Membranen in statischen Systemen. Sie fanden heraus, dass in der Regel niedrige pH-Werte und hohe Konzentrationen von Calcium die Adsorption von Huminstoffen an Membranen erhöhen. Die Adsorptionskapazität sank mit zunehmender Hydrophilie und mit abnehmendem Z-Potential (negativ geladener Membranoberfläche). Außerdem findet die Adsorption bevorzugt in den Poren der Membran statt. Die verwendete Membran zeigte einen hohen Permeatfluss, wodurch eine geringe Hydrophilie ausgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse bestätigen jedoch, dass die getauchte Membran eine starke negative Ladung besitzt, die in Anwesenheit von Calcium-Ionen neutralisiert wird. Die Adsorption erwies sich darüber hinaus als ein wichtiger Mechanismus zur Foulingbildung.

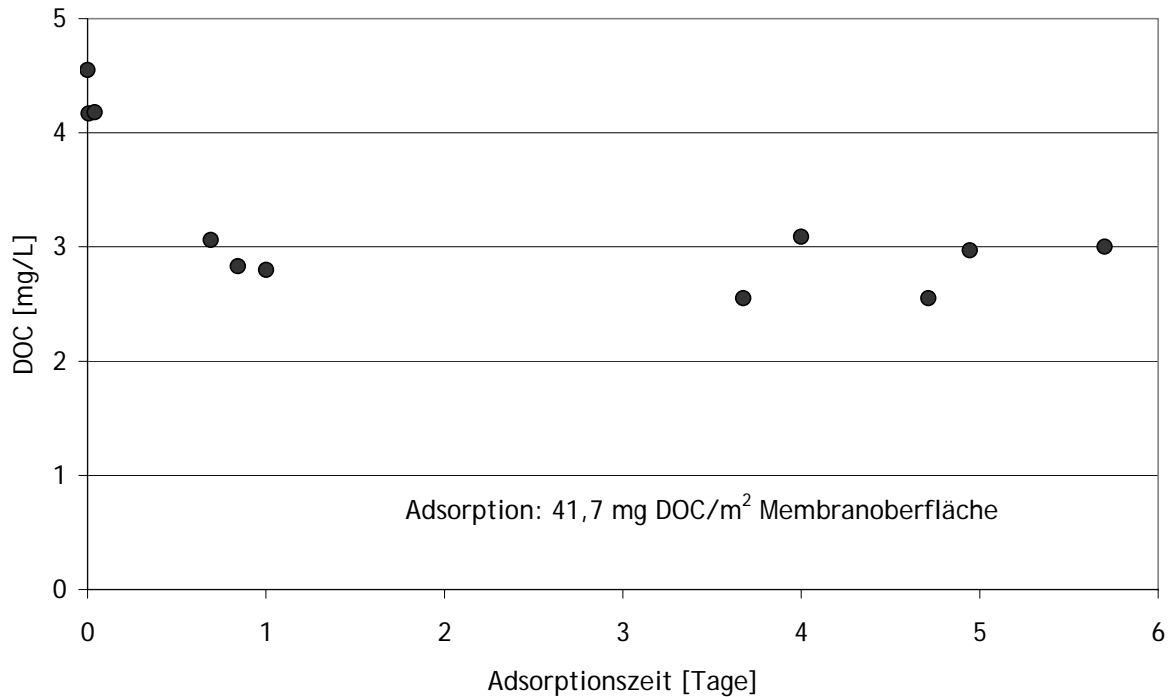


Abbildung IV-25: Adsorptionsversuch. Verlauf der DOC-Konzentration in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. (Pilotanlage).  $\rho_0(\text{DOC}) = 4,6 \text{ mg/L}$ ,  $\rho_0(\text{Ca}^{2+}) = 25 \text{ mg/L}$ .



Wenn die Membran, die in der Laboranlage verwendet wurde, ähnliche Membranoberflächeneigenschaften wie die Membran der Pilotanlage hätte, würde die gesamte DOC-Adsorption auf Grund der zur Verfügung gestellten Oberfläche bei ca. 0,05 mg liegen. Die Membran in der Laboranlage war in Kontakt mit einem Liter Lösung. Die Bestimmungsgrenze bei der DOC-Messung lag bei 0,1 mg/L. Eine Abnahme der DOC-Konzentration von 0,05 mg/L war mit der verwendeten Messmethode nicht erfassbar.

Abbildung IV-26: Bräunliche Verfärbung der Membran durch Einlagerung von NOM nach dem Adsorptionsversuch (Abbildung IV-25).

## 2.3 Oberflächenwasser: Filtration von Neckarwasser

Versuche mit der Laboranlage

Die Versuche mit Neckarwasser mit der Laboranlage wurden mit Wasser aus einer Probenahme mit besonders hoher DOC-Konzentration (s. Tabelle IV-3) durchgeführt. Der Einfluss der DOC-Konzentration (Messparameter für die Konzentration von NOM) auf den Rückgang der Permeabilität wurde in den Versuchen mit Modellwasser nachgewiesen. Damit war zu erwarten, dass der Verlust der Permeabilität besonders hoch im Vergleich zu den Versuchen mit der Pilotanlage lag.

Tabelle IV-3: Eigenschaften des Wassers der Probenahme am 27.01.2008 von Neckarwasser (bei Heidelberg).

TOC	DOC	pH (bei 25 °C)	El. Leitfähigkeit (bei 13,7 °C)	Ca <sup>2+</sup>	Trübung
mg/L	mg/L		µS/cm	mg/L	NTU
4,8	3,9	7,7	639	88,9	12,4

Die Filtration mit dem vorgesehenen Volumenstrom von 3,4 mL/min zeigte eine sehr starke Foulingbildung (s. Abbildung IV-27). Die Permeabilität der Membran lag nach einem Permeatvolumen von ca. 65 L/m<sup>2</sup> Membranoberfläche bei 26 % der Anfangspermeabilität. Der Rückgang der Permeabilität war deutlich stärker als in den Versuchen mit NOM (ähnlicher DOC-Konzentration) und niedriger Ionenstärken.

Die Abnahme der Permeabilität kann durch eine Reduzierung der Flächenbelastung (weniger Permeatvolumenstrom pro Membranoberfläche) verringert werden. In Abbildung IV-27 ist der Verlauf des Druckes in Abhängigkeit des filtrierte Permeatvolumens für unterschiedliche Flächenbelastungen (3,4 mL/min, 1,6 mL/min und 0,8 mL/min dargestellt).

Die Filtration mit dem niedrigsten Permeatvolumenstrom zeigte eine deutlich bessere Performance als die Filtration mit höheren Volumenströmen für die gleiche Menge an filtrierte Permeat. Trotzdem kann nur ein noch niedrigerer Volumenstrom des Permeats den stabilen Betrieb der Membran sichern (Abbildung IV-28). Die Permeabilität (Volumenstrom von Permeat = 0,8 mL/min) lag nach ca. 22 Std. Filtration bei 25 % des Anfangswertes mit einer deutlich sinkenden Tendenz: ein Volumenstrom von 0,8 mL/min überschreitet den kritischen Fluss, der von der Kombination der verwendeten Wasserzusammensetzung und den Eigenschaften der Membran abhängig ist.

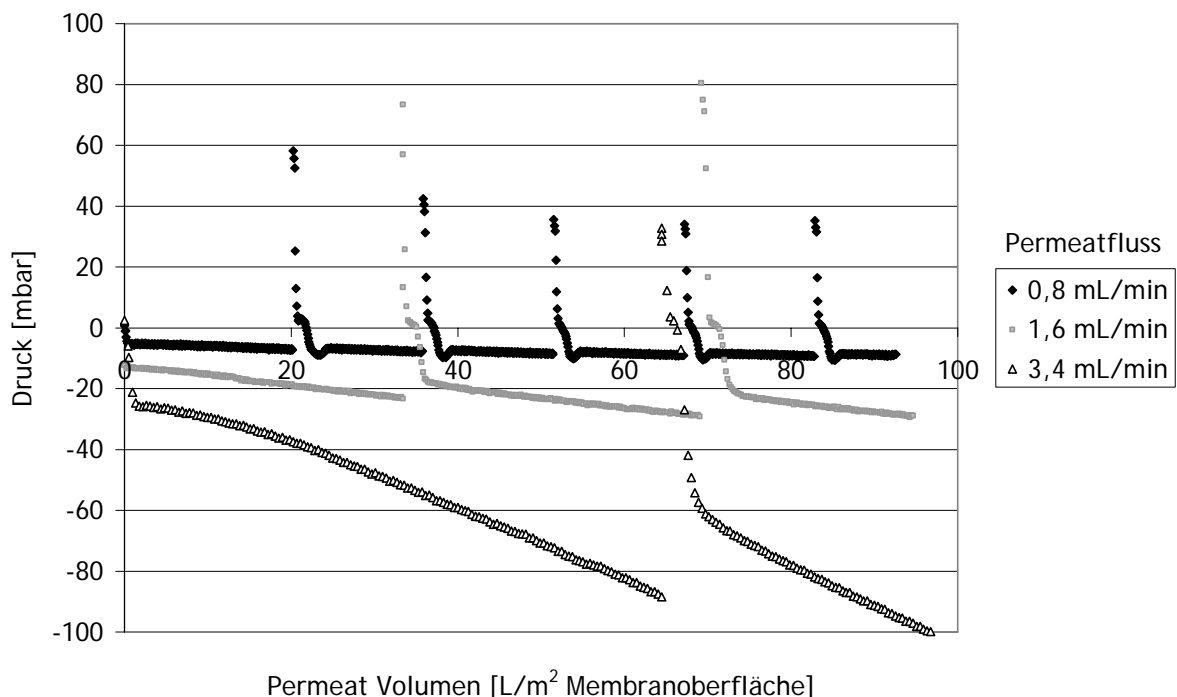


Abbildung IV-27: Verlauf des Drucks für den Versuch mit Neckarwasser bei unterschiedlichen Flächenbelastungen (Laboranlage). Dargestellt werden die Filtrations- und Rückspülintervalle. Die positiven Druckwerte entsprechen den Rückspülungen.

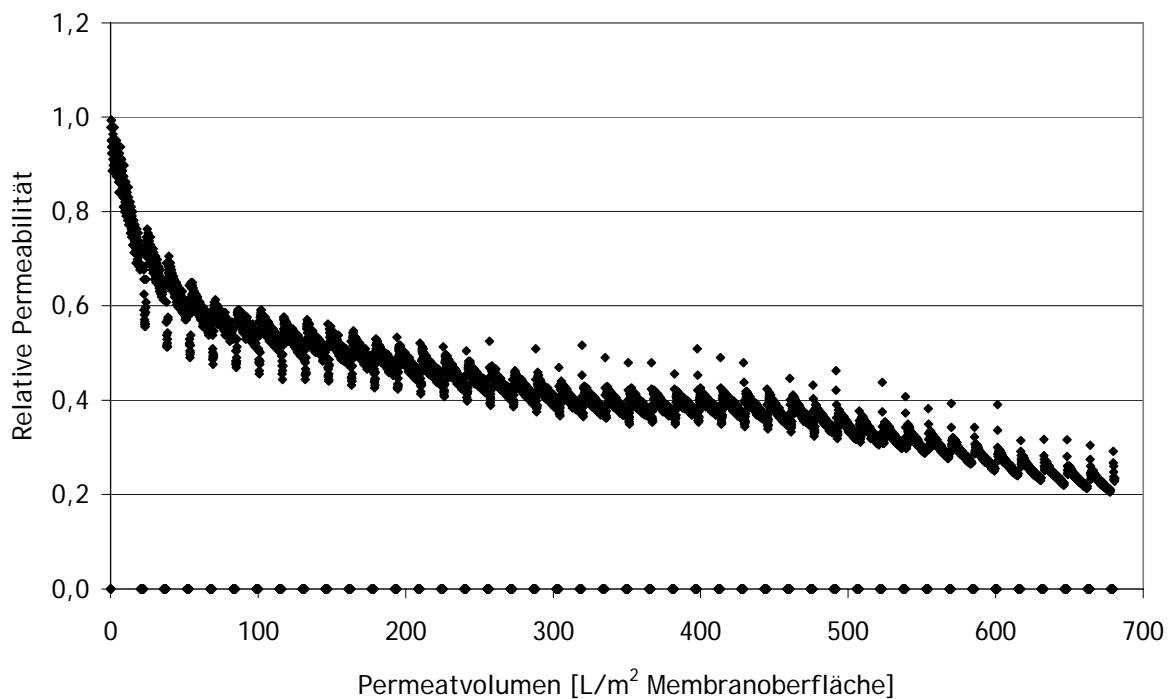
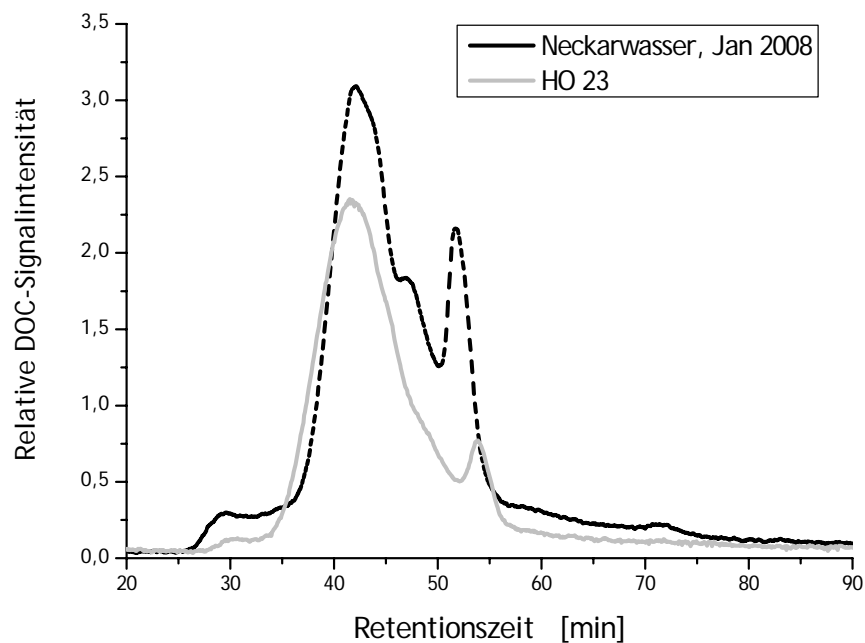


Abbildung IV-28: Verlauf der Permeabilität während der Filtration von Neckarwasser. Volumenstrom des Permeat = 0,8 mL/min (Labormodul). Die Daten der relativen Permeabilität = 0 entsprechen den Rückspülungszeiten.

Die Filtration von Neckarwasser (Vorbehandlung: kurzzeitige Sedimentation von ca. 1 Std.) zeigte, dass sowohl die gelösten organischen Stoffe aber auch die partikulären Stoffe eine Rolle bei der Filtration mit getauchten Membranen spielten. Wenn die Performance der Filtration von Braunwasser mit ähnlicher DOC-Konzentration (s. IV-2.2.1.1 Einfluss der DOC-Konzentration) und des verwendeten Neckarwassers verglichen werden, kann man sehen, dass die Abnahme des Druckes (und gleichzeitig die Steigung des TMP) bei den Versuchen mit Neckarwasser deutlich stärker sind. Dabei sind drei wichtige Unterschiede festzustellen in: 1.) der Beschaffenheit der natürlichen organischen Materie, 2.) der Ionenstärke und 3.) der Anwesenheit von Partikeln.

1.) Die Beschaffenheit der natürlichen organischen Materie: NOM unterschiedlichen Ursprungs (Boden, Meerwasser, Flusswasser, Abwasser usw.) weist unterschiedliche Strukturen und funktionelle Gruppen auf. Ebenso können Proben des gleichen Ursprungs saisonale Unterschiede zeigen. Das Modellwasser von NOM (Braunwasser) kam aus einem See im Schwarzwald mit geringem anthropogenen Einfluss. Das Wasser des Neckars zeigt im Vergleich dazu einen erheblichen anthropogenen Einfluss durch die am Fluss gelegenen Städte. Auch die LC-OCD Spuren beider Wässer (s. Abbildung IV-29) zeigen deutliche Unterschiede. Das Wasser aus dem Neckar hat ein breiteres und stärkeres Signal im Bereich der Polysaccharide/Biopolymere (von 28 bis ca. 33 Minuten Retentionszeit), und die Fraktion der Huminstoffe zeigt eine Verschiebung in Richtung kleinerer molarer Massen (max. Retentionszeit = 43,5 min) im Vergleich zu den Proben des Hohlohseewassers (max. Retentionszeit = 39,9 min). Vor allem die Polysaccharide/Biopolymere [Frimmel et al. 2005] können die Bildung von Fouling unterschiedlich stark beeinflussen. Polysaccharidähnliche Strukturen werden in der Literatur als wichtige Foulants sowohl in der Trinkwasseraufbereitung als auch in der Abwasserbehandlung angeführt.

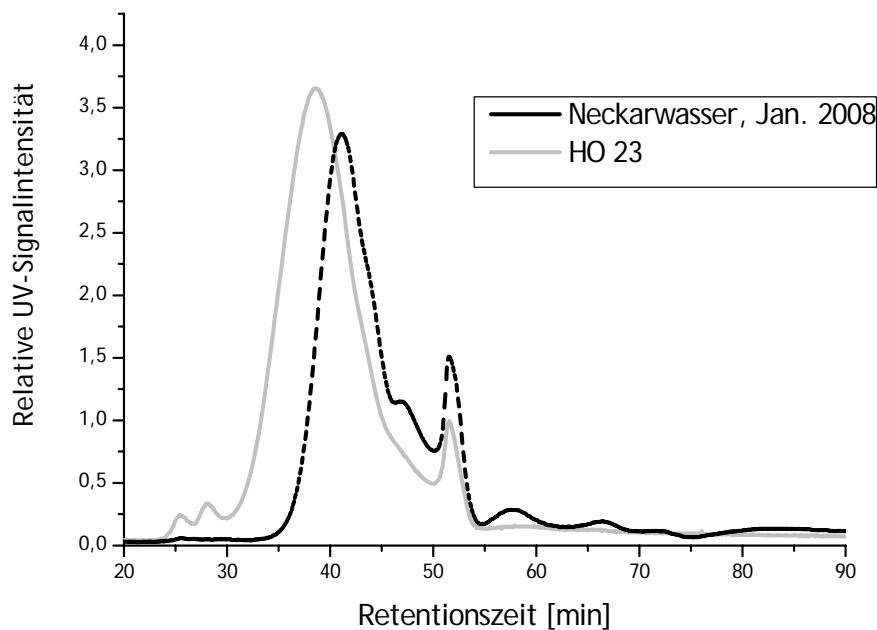
Zwischen 55 und 80 Minuten Retentionszeit erscheinen niedermolekulare Neutralstoffe, die eine erhöhte Wechselwirkung mit dem Material der SEC-Säule haben. Das Neckarwasser präsentiert in diesem Bereich ebenfalls ein relativ breites Signal.



**Abbildung IV-29:** LC-OCD-Chromatogramme von Neckarwasser (Probenahme, Januar 2008) und NOM-reichem Wasser (HO 23).

Die LC-UV-Spuren (s. Abbildung IV-30) zeigen, dass das Neckarwasser ein geringeres UV/DOC-Verhältnis im Vergleich zu dem Braunwasser hat. Geringere UV/DOC-Verhältnisse (auch spezifische Absorption, SUVA genannt) deuten auf die Anwesenheit von jungen, niedermolekularen Huminstoffen, wie sie beim biologischen Abbau von organischem Material durch Mikroorganismen entstehen, hin. Der anthropogene Einfluss des Neckarwassers lässt sich durchaus mit dem UV/DOC-Verhältnis bestätigen.

2) Unterschiedliche Ionenstärke: die Konzentration von Salzen und besonders von Calcium im Neckarwasser ist relativ hoch (Konzentration von Calcium ca. 86 mg/L). Es wurde gezeigt, dass Calcium einen negativen Effekt auf den Verlauf der Permeabilität hat (s. IV-2.2.1.3 Einfluss verschiedener Kationen). Daher ist nicht auszuschließen, dass die erhöhte Konzentration von Calcium in Neckarwasser für die schlechte Performance der Membran bei der Filtration mitverantwortlich war. Weiterhin muss auch berücksichtigt werden, dass im Neckarwasser ebenso einwertige Kationen vorhanden waren, die den Einfluss der Calcium-Ionen und die Adsorption der Calcium-NOM Komplexe teilweise durch Abschirmung der negativen Ladungen der Membran minimierten.



**Abbildung IV-30:** LC-UV Chromatogramme einer Probe von Neckarwasser (Probenahme Januar 208) und einer Probe Braunwassers (HO23).

3) Anwesenheit von Partikeln: Das Neckarwasser enthielt viele Kolloide und Trübstoffe, da vor den durchgeführten Versuchen das Flusswasser nur kurzzeitig sedimentiert wurde. Die Partikel/Kolloide und ihre Größenverteilung beeinflussen die Leistung der Membranen. Verschiedene Autoren berichten, dass der kritische Flux steigt, wenn die Größe der Partikel zunimmt [Li et al. 2000, Kwon et al. 2000]. Nach Bacchin et al. (2006) steht der kritische Flux in Verbindung zum Permeatfluss und der Kraft, die für die Überwindung der Abstoßung zwischen den sich im Wasser befindenden Kolloiden und zwischen den Kolloiden und der Membran nötig ist. Wenn der kritische Permeatfluss überschritten wird, findet eine Aggregation der Kolloide nahe der Membranoberfläche statt, die dann eine mehrlagige Deckschicht bildet. Dieser Prozess kann mit einer Koagulation verglichen werden.

Die Wechselwirkungen zwischen Partikeln/Kolloiden und zwischen Partikeln/Kolloiden und der Membranoberfläche (für Partikel von ca. 1  $\mu\text{m}$ ) sind ebenso wie die hydrodynamischen Bedingungen (für Partikel von ca. 10  $\mu\text{m}$ ) wichtige Faktoren, die den Permeatfluss und den Rückgang der Permeabilität beeinflussen. Die Anwesenheit von Partikeln/Kolloiden  $> 0,45 \mu\text{m}$  im dem Neckarwasser verursachten in diesem Zusammenhang eine deutliche Verschlechterung der Membranleistung. Dabei ergeben sich für den erfolgreichen Einsatz dieser Membranen zwei wichtige Optionen: a) die Reduzierung des Permeatflusses, mit den damit verbundenen Mehrkosten für die größere nötige Membranfläche und b) die Vorbehandlung des Rohwassers zum Beispiel mittels Flockung oder Adsorption an Aktivkohle.



Während der Versuche mit Neckarwasser wurde kein deutlicher Rückhalt von NOM (gemessen als DOC-Konzentration) festgestellt, jedoch die Entfernung von TOC. Der TOC-Rückhalt lag stets konstant bei 8 % nach 2 Stunden bis zum Ende der Filtration. Wie schon in den vorherigen Abschnitten kommentiert wurde, ist die Konzentration von Calcium im Rohwasser ziemlich hoch, und damit findet eine Kompensierung der Ladungen von NOM und des Membranmaterials statt. Zusätzlich bedingt die erhöhte Ionenstärke des Wassers die Verkleinerung der NOM-Moleküle. Zusätzlich lässt sich aus den LC-OCD-Messungen ableiten, dass die Molekülgrößenverteilung des chromatographierbaren Anteils des DOC für das Neckarwasser etwas kleiner nominelle Massen ergibt als das Braunwasser. Damit ist kaum Rückhalt von DOC bei der Filtration von Neckarwasser zu erwarten.

#### Versuche mit dem Pilotmodul

Für die Versuche wurde Wasser direkt aus dem Neckar entnommen und nach einer kurzen Sedimentationsphase (ca. 45 Minuten) in den Prozesstank eingeleitet. Tabelle IV-4 sind allgemeine Eigenschaften des verwendeten Neckarwasser zu entnehmen.

Tabelle IV-4: Allgemeine Eigenschaften der Probenahme von 25.04.2006 von Neckarwasser.

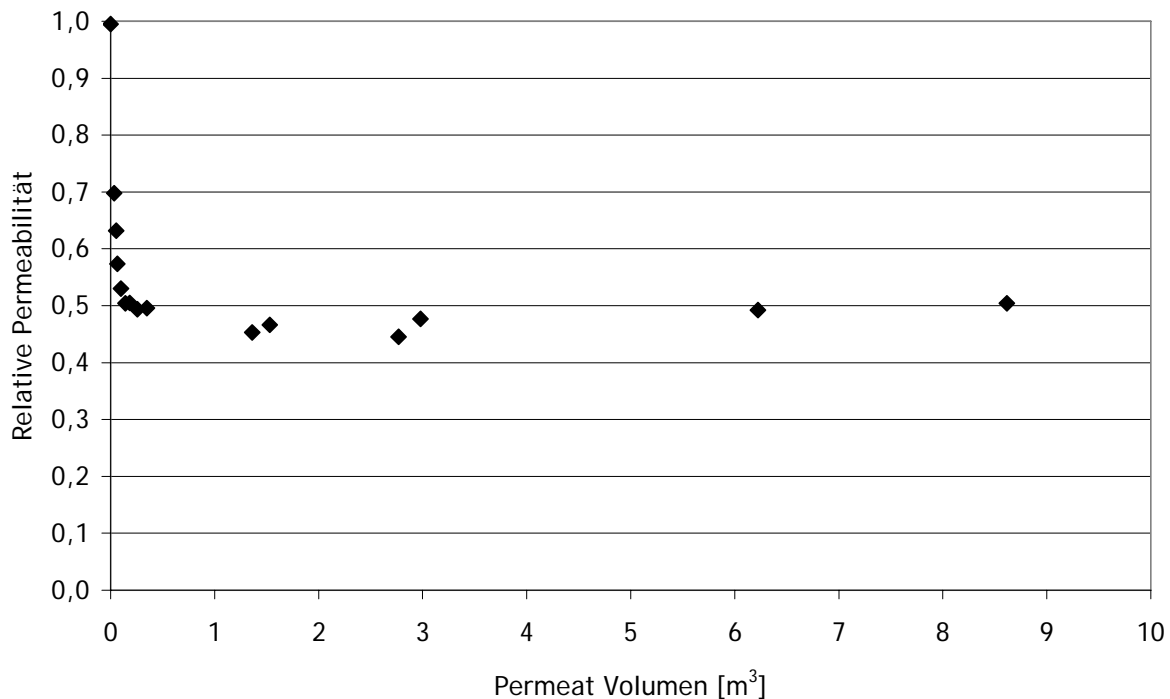
TOC	DOC	pH (bei 18,8 °C)	El. Leitfähigkeit (bei 18,8 °C)	Ca <sup>2+</sup>	Trübung
mg/L	mg/L		µS/cm	mg/L	NTU
3,0	2,5	8,1	589	95,4	5,0

Abbildung IV-31 zeigt den Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen. Im Anhang in Abbildung X-E-2 ist ebenso der entsprechende Verlauf des TMP dargestellt.

Die Permeabilität nahm in den ersten 2 Stunden der Filtration (ca. 0,3 m<sup>3</sup> Permeatvolumen) stark ab und erreichte dann einen stabilen Verlauf (mit ca. 50 % der Anfangspermeabilität).

Bei der Filtration von Braunwasser mit dem getauchten Modul in Anwesenheit von Calcium-Ionen spielte die Adsorption eine wichtige Rolle. Da das Neckarwasser eine relativ hohe Konzentration an Calcium (hier ca. 96 mg/L) und eine DOC-Konzentration von 3,0 mg/L aufweist ist zu erwarten, dass auch für den Versuch mit Neckarwasser die Adsorption von NOM an der Membran eine besondere Bedeutung hat. Außerdem findet bei der Membranfiltration Konzentrationspolarisation statt, die eine wichtige Rolle bei den Adsorptionsprozessen und bei der Deckschichtbildung spielt. NOM wird

von der Membran teilweise zurückgehalten und damit erhöht sich ihre Konzentration an der Membranoberfläche. Die Erhöhung der Konzentration von NOM direkt an der Membranoberfläche begünstigt ihre Adsorption. Adsorptionsvorgänge werden vor allem zu Beginn der Filtration zur Abnahme der Permeabilität führen. Die Adsorptionsvorgänge sind von der Wasserzusammensetzung [Jucker und Clark 1994, Yuan und Zydney 1999, Hong et al. 1997] und von den Eigenschaften der Membran (Ladung, Hydrophobizität, Trenngrenze) abhängig [Yamamura et al. 2008].



**Abbildung IV-31:** Verlauf der Permeabilität während des Versuches mit Neckarwasser, Pilotmodul.

Ein ebenso wichtiger Faktor, der zur Verminderung der Leistung der Membran beiträgt, sind Kolloide, die einen Durchmesser in der gleichen Größenordnung wie die Poren der Membran haben. Sie verursachen eine Verblockung der Membranporen.

Während der ersten 7 Tage der Filtration gab es eine erste Phase von ca. 3 Stunden, in der unterschiedliche Foulingmechanismen (vor allem Adsorption, aber auch Porenfouling) einen schnellen und starken Rückgang der Permeabilität verursachten und eine zweite Phase, in der fast ausschließlich reversibles Fouling eintrat. Dabei wurde der Anteil an reversiblen Fouling stets mit der Rückspülung entfernt. Nach der Theorie des „sustainable Flux“ ist ein stabiler Betrieb zeitlich begrenzt, da die Bildung von Fouling minimiert, aber nicht verhindert werden kann. Aus diesem Grund ist bei längerer Versuchsdauer zu erwarten, dass sich mehr irreversibles Fouling

(Deckschicht und Porenfouling) bilden wird. Biofouling kann bei längeren Versuchen ebenso eine Rolle spielen.

Die Messungen des DOC-Rückhalts deuten ebenfalls daraufhin, dass eine Änderung der Eigenschaften der Membran durch Abschirmung von Ladungen bzw. Adsorption stattfindet. Wenn der Rückhalt von DOC stabil bleibt (bei ca. 5 %) ist der Einfluss der Konzentrationspolarisation aufgrund des niedrigen Rückhaltes sehr klein.

In Abbildung IV-32 ist die Entwicklung der DOC-Konzentration im Permeat und Konzentrat dargestellt. Beide Konzentrationen gleichen sich im Lauf der Filtrationszeit an. Die Membranoberfläche und die Ladung der gelösten Stoffe spielen bei ihrem Rückhalt eine wichtige Rolle. Dadurch lag der Rückhalt von DOC zwischen 15 und 20 % während der ersten 3 Stunden. Das Wasser aus dem Neckar hat eine relativ hohe Konzentration einwertiger und zweiwertiger Kationen (hier z.B.  $\text{Na}^+ = 21,4 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Ca}^{2+} = 96,4 \text{ mg/L}$ ), die, wie in den Versuchen mit Braunwasser festgestellt wurde, eine Abschirmung der Membranladungen (Poren und Oberfläche) bewirken.

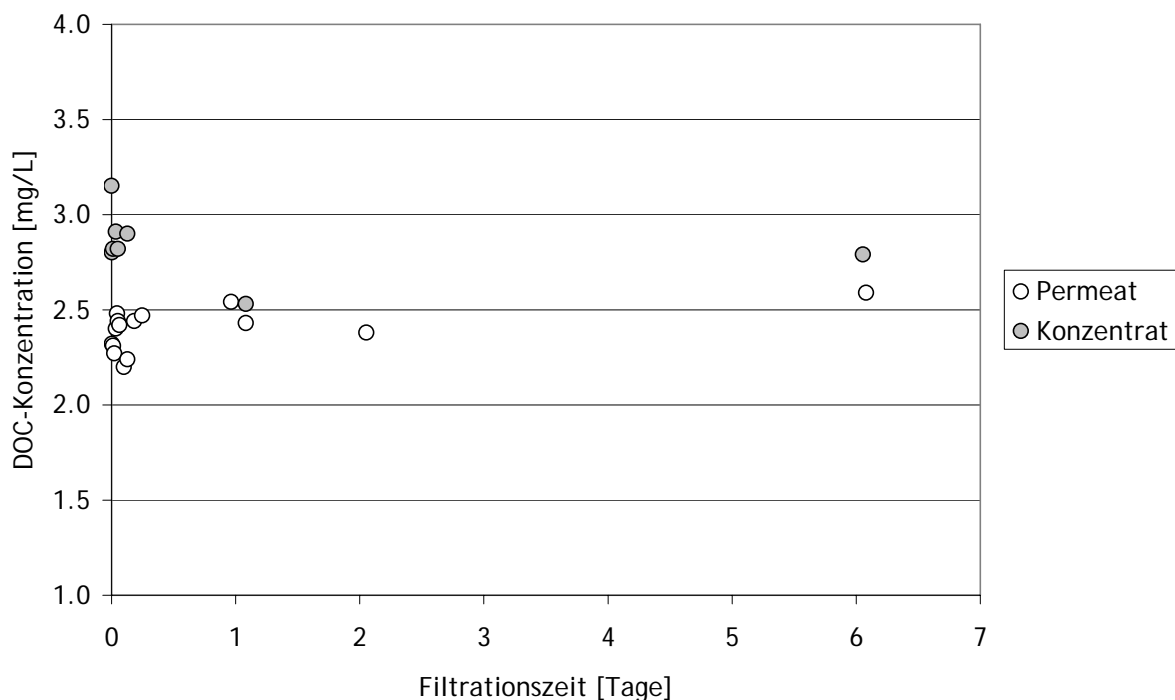


Abbildung IV-32: DOC-Konzentration in Permeat und Konzentrat bei der Filtration von Neckarwasser mit dem Pilotmodul.

Es zeigte sich, dass wenn die Abschirmung der Membranladungen einen Gleichgewichtszustand mit den Ionen aus dem Wasser erreichte, die Filtration (s. Abbildung IV-31) und der DOC-Rückhalt (bei ca. 5%) stabil bis zum Ende des Versuches blieb. Parallel dazu bildete sich im Laufe der Filtration eine Deckschicht auf der

Membran auf Grund der Ablagerung von Partikeln, der Konzentrationspolarisation und der Adsorption von gelösten Stoffen. Die Deckschicht hatte besondere Eigenschaften, die sich von den ursprünglichen Eigenschaften der Membran unterschieden. Die Eigenschaften der Deckschicht werden dabei stark von den Eigenschaften der Membran, der Wasserzusammensetzung und von den Filtrationsbedingungen beeinflusst [Melin und Rautenbach 2004].

## 2.4 Filtrerrückspülwasser

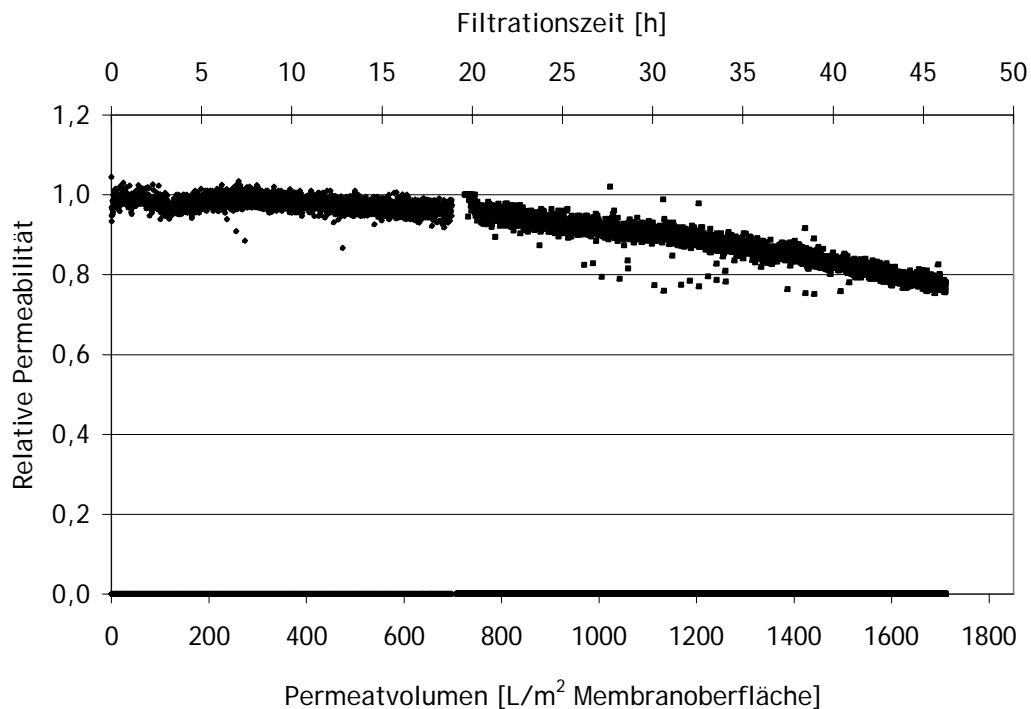
### Versuche mit der Laboranlage

Die Filtration von SFBW wurde bei gleichen Bedingungen wie bei den anderen Versuchen mit der Laboranlage (s. 6.3 Versuchsablauf mit der Laboranlage ) durchgeführt. Das Wasser wurde lediglich nach kurzzeitiger Sedimentationsphase filtriert.

In Abbildung IV-10 (in IV-2.2.1.1 Einfluss der DOC-Konzentration) ist der Rückgang der Permeabilität während der Filtration des SFBW dargestellt. Für eine kurze Versuchsdauer (hier ca. 2 Stunden) und erhöhte Permeatflüsse ist die DOC-Konzentration der zu filtrierenden Lösung von besonderer Bedeutung. Dies wurde am Beispiel der Membranfiltration des SFBW vom Wasserwerk Hardtwald deutlich. Die SFBW-Probe hatte eine ursprüngliche DOC-Konzentration von 1,4 mg/L und die Permeabilitätsabnahme war ähnlich wie die einer Modelllösung mit ähnlicher DOC-Konzentration, ähnlichem pH-Wert und niedriger Ionenstärke.

Langzeitversuche (ca. 3 Tage) wurden mit einem niedrigen Volumenstrom durchgeführt (0,8 mL/min). Damit wurden die Ergebnisse der Filtration des SFBW direkt vergleichbar mit den Ergebnissen der Filtration des Neckarwassers. Die Permeabilität der Membran blieb während der ersten 24 Std. Filtration (Permeatvolumen = ca. 650 L/m<sup>2</sup> Membranoberfläche) bei ca. 100 % der Anfangspermeabilität (s. Abbildung IV-33) sehr stabil.

Das SFBW aus Karlsruhe beinhaltet Fe- und Mn-Flocken und sehr wenige Kolloide und Trübstoffe. Ein schneller Rückgang der Permeabilität (wie bei der Filtration von Neckarwasser) war nicht zu erwarten. Nach ca. einem Tag nahm die Permeabilität der Membran deutlich ab. Dabei müssen 3 Effekte berücksichtigt werden: a) die Fe und Mn-Flocken, b) die erhöhte Konzentration von Calcium im Spülwasser und c) die Mikrobiologie.



**Abbildung IV-33:** Relative Permeabilität bei steigendem Permeatvolumen im Versuch der getauchten Membran (Laboranlage) mit SFBW. Die Daten der relativen Permeabilität = 0 entsprechen den Rückspülzeiten. Permeatfluss 0,8 mL/min.

Fe- und Mn- Flocken sind an sich für die Membranfiltration nicht schädlich, insbesondere weil es sich im Fall des Filterrückspülwassers um bereits gebildete Makroflocken handelt, die Membranporen nicht verstopfen.

Eine erhöhte Konzentration von Calcium in Zusammenhang mit NOM ist von besonderer Bedeutung für die Leistung von Membranen (s. IV 2.2.1.3 Einfluss verschiedener Kationen). Der Effekt war wegen der niedrigen DOC-Konzentration der Probe (1,7 mg/L) für die Filtration der Probe von SFBW am Anfang des Versuches zunächst nicht deutlich, wurde aber nach ca. 800 L/m<sup>2</sup> Permeat offensichtlich.

Die Mikrobiologie kann bei diesem Versuch ebenso eine Rolle spielen. Der Versuch wurde bei Raumtemperatur durchgeführt (ca. 22 °C). Bei diesen Temperaturen ist ein Wachstum von Mikroorganismen zu erwarten, das zur Bildung von Biofilmen führen kann. Da die Versuche max. 5 Tage lang durchgeführt wurden und da die DOC-Konzentration der SFBW-Probe relativ niedrig war, fanden das verbreitete Wachstum eines Biofilm und der damit verbundene starke Rückgang der Permeabilität nicht statt. Unter diesen Bedingungen war der Einfluss von Biofouling auf die Permeabilität der Membran von untergeordneter Bedeutung.

Bei der Membranfiltration von SFBW sollten erst in Langzeit-Experimenten die Partikelgröße und -konzentration der anwesenden Flocken eine Rolle spielen. In

diesem Fall war die Partikelgröße im Durchschnitt 20  $\mu\text{m}$  und damit groß genug, um eine Verblockung der Membranporen zu vermeiden. In den durchgeführten Versuchen im Labormaßstab konnte kein Einfluss der Flocken des SFBW auf die Membranfiltration festgestellt werden.

#### Versuche mit dem Pilotmodul

Die Filtration von Filterrückspülwasser erfolgte mit Wasser aus dem Wasserwerk „Hardtwald“ (Karlsruhe). Da die DOC-Konzentration der Probe mit 1,4 mg/L relativ niedrig war, wurde das SFBW mit NOM-reichem Wasser vermischt. Die DOC-Konzentration der Lösung betrug dann 4,2 mg/L. Die Filtration wurde unter den üblichen Bedingungen durchgeführt (s. 6.4 Versuchsablauf mit der Pilotanlage).

Wie bei dem Versuch mit Neckarwasser wurde ein Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen auf den DOC-Rückhalt kurzzeitig am Anfang des Versuches beobachtet (s. Abbildung IV-34). Nach weniger als 5 Std. Filtration hatten sich die Eigenschaften der Oberfläche und der Poren der Membran so geändert, dass der DOC-Rückhalt bei ca. 0 % lag. Verantwortlich für die Änderungen sollten vor allem Adsorptionsprozesse sein, die von der höheren Calcium-Konzentration (ca. 2,2 mmol/L) und ebenso wahrscheinlich von der Eisen-Konzentration (wegen der Fe-Flocken) im SFBW beschleunigt und unterstützt werden.

Während des Versuches wurde ein stetiger Rückgang der Permeabilität (s. Abbildung IV-35), der nicht nur auf die DOC-Konzentration zurückzuführen ist, festgestellt. Für kurze Versuche (1-2 Stunden) mit SFBW kann die Permeabilität der Membran mit der Permeabilität bei Versuchen mit Modelwässern (Mischung aus Hohlohseewasser und demineralisiertem Wasser) mit ähnlicher DOC-Konzentration verglichen werden. Bei Langzeitversuchen (5 Std. bis hin zu mehreren Tagen) nahm die Permeabilität während der Filtration von SFBW deutlich schneller ab als bei den Versuchen mit Modellösungen (Braunwasser) und ähnlicher DOC-Konzentration. Das unterschiedliche Verhalten ist auf die Zusammensetzung des SFBW (relativ hohe Ionenstärke und hoher Calcium-Gehalt, Fe- und Mn- Flocken) zurückzuführen.

In den ersten zwei Tagen der Filtration nahm die Permeabilität am stärksten ab. Die Adsorptionsprozesse, die bei der Analyse des DOC-Rückhaltes eine Rolle spielen, trugen zur Bildung von Deckschichten und irreversiblen Fouling bei.

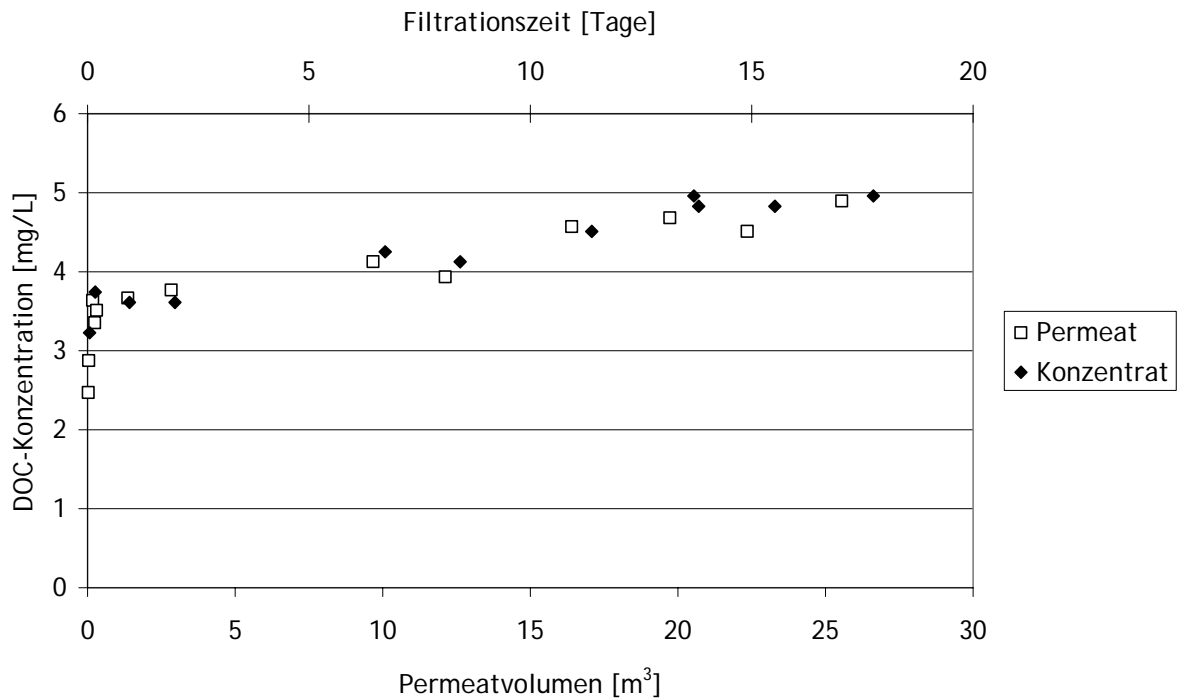
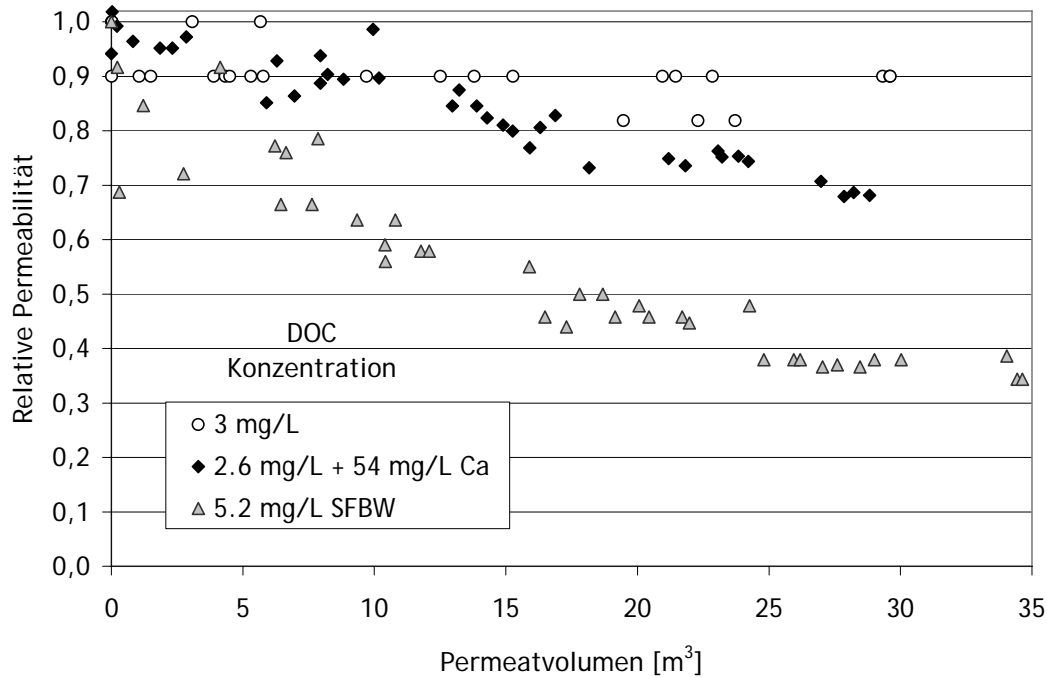


Abbildung IV-34: DOC-Konzentration im Permeat und im Konzentrat bei der Filtration von SFBW, Hardtwald, Karlsruhe. Versuch mit dem Pilotmodul.

Außerdem sind in Filtrerrückspülwässern aus Karlsruhe große Mengen von Fe- und Mn-Flocken vorhanden. Eisen wurde in der Literatur als ein bedeutendster Foulant bei der Membranfiltration sowohl für Mikrofiltration und Ultrafiltration als auch für die Nanofiltration erkannt. Yamamura et al. (2007) untersuchten die Zusammensetzung von Deckschichten unterschiedlicher Mikrofiltrationsmembranen während der Filtration von Oberflächenwasser. Sie fanden heraus, dass Eisen als eines der bedeutendsten Foulants verantwortlich für irreversibles Fouling war. Bei pH=7 liegt Eisen als Fe(III)-Hydroxid und im Form von Aquokomplexen im Wasser vor. Die vorwiegende Spezies bei neutralem pH-Wert ist  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , die schwerlöslich ist [Stumm und O'Melia, 1968]. Zudem bildet Fe Komplexe mit NOM. Diese Komplexe sind ziemlich stabil und erhöhen die Löslichkeit von Fe in Wasser. Da nach der Belüftung und der damit verbundenen Oxidation noch ein niedriger (aber wichtig für die Leistung der Membran) Anteil von Eisen im Wasser bleiben kann, ist es möglich, dass aufgrund von Adsorptions- (am Anfang der Filtration) und Konzentrationspolarisationseffekten die Konzentration von Fe und seinen NOM-Komplexen an der Membranoberfläche und in den Poren steigt und zu Ausfällungen führt.



**Abbildung IV-35:** Relative Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen bei der Membranfiltration in der Pilotanlage: 1) Verdünntes Braunwasser, 2) Verdünntes Braunwasser +  $\text{CaCl}_2$ , 3) SFBW.

Um den Einfluss von Biofouling auf die Versuche zu minimieren, wurde dem Rohwasser  $\text{NaN}_3$  (Natrium Azid, 5 mg/L) zugegeben.  $\text{NaN}_3$  soll das Wachstum von Mikroorganismen verhindern und damit die Bildung des Biofilms erschweren. Zusätzlich wurden Proben von Permeat und Konzentrat mit LC-OCD/UV analysiert, um eine mögliche Veränderung der Verteilung und der Konzentration der DOC-Fractionen zu verfolgen. Hierbei wurden kleine Änderungen vor allem im Bereich der niedermolekularen Neutralstoffe beobachtet. Außerdem wurde während des Versuches festgestellt, dass die DOC-Konzentration sich mit der Zeit und trotz der Zugabe von  $\text{NaN}_3$  erhöhte, so dass sich eine biologische Aktivität bestätigt. Damit ist ein Einfluss von Biofouling beim Versuch mit SFBW nicht auszuschließen. Allerdings ist wegen der für das Wachstum von Mikroorganismen ungünstigen Bedingungen (aufgrund der Zugabe von  $\text{NaN}_3$ ) der Einfluss von Eisen und Calcium sicherlich von größerer Bedeutung.



## 2.5 Vergleich zwischen Labor- und Pilotanlage

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Filtration mit der Labor- und der Pilotanlage ist der Tabelle IV-5 zu entnehmen. In ihr sind die wichtigsten Einflussparameter der Membranfiltration für beide Anlagen aufgeführt.

Experimente mit der Laboranlage benötigten gegenüber der Pilotanlage wesentlich geringeren Zeit- und Platzbedarf. Mit der Laboranlage war es möglich in relativ geringer Zeit Aussagen über den Einfluss von beispielsweise DOC-Konzentrationen oder der Anwesenheit von Calcium-Ionen auf die Permeabilität der Membran zu treffen. Die Ergebnisse der Langzeitversuche mit der Pilotanlage zeigten ähnliche Verläufe.

Auch bei der Filtration von natürlichen Wässern (Neckarwasser und SFBW) waren die Ergebnisse der Versuche von Labor- und Pilotanlage ähnlich. Die Versuche mit der Laboranlage spiegelten in einer ersten Annäherung die Permeabilität der Pilotanlage wider. Auch die Faktoren die den Rückgang der Permeabilität beeinflussten waren ähnlich (z.B. Trübstoffe). Jedoch waren einige Einflüsse mit Versuchen im Labormaßstab nicht erfassbar. Beispielsweise konnte die Adsorption von NOM aufgrund des Verhältnisses der Membranoberfläche zum Tankvolumen nur mit Hilfe der Pilotanlage bestimmt werden. Ebenso konnten Langzeiteffekte, wie z.B. die Effektivität von Rückspülungen nur in Langzeitversuche bestimmt werden.

Die Eigenschaften der verwendeten Membranen spielten ebenso eine Rolle. Dies konnte anhand des Membranrückhalts analysiert werden. Die Membran der Pilotanlage zeigte eine deutliche negativere Ladung im Vergleich zur Membran der Laboranlage. Der unterschiedliche Rückhalt der Membranen sowie der Einfluss der Kationen auf deren Rückhalt konnte Großteils auf die Ladung der Membran zurückgeführt werden. Dabei könnte nicht nur die Porengröße sondern auch die Struktur der Poren eine Rolle spielen.

Tabelle IV-5: Vergleich der Labor- und Pilotanlage.

Laboranlage	Charakterisierungsgröße	Pilotanlage
0,1 µm Porengröße	Trenngrenze	110 kg/mol
0,00132 m <sup>2</sup>	Membranfläche	0,93 m <sup>2</sup>
2 Std. bis 5 Tage	Versuchsdauer	5 bis 45 Tagen
Großer Permeabilitätsverlust bei steigender $\rho_0(\text{DOC})$ in der Rohlösung	Einfluss der $\rho_0(\text{DOC})$ auf die Permeabilität	Großer Permeabilitätsverlust bei steigender $\rho_0(\text{DOC})$ in der Rohlösung
Anwesenheit von Na <sup>+</sup> führt zu geringem Permeabilitätsverlust	Einfluss der $\rho_0(\text{Na}^+)$ auf die Permeabilität	Kein deutlicher Einfluss auf die Permeabilität
Anwesenheit von Ca <sup>2+</sup> führt zu deutlichem Permeabilitätsverlust	Einfluss der $\rho_0(\text{Ca}^{2+})$ auf die Permeabilität	Anwesenheit von Ca <sup>2+</sup> führt zu deutlichem Permeabilitätsverlust und zur Adsorption von NOM in den Membranporen
Unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Membranoberfläche war braun verfärbt.	Adsorption von DOC pro m <sup>2</sup> Membranoberfläche ( $\rho_0(\text{DOC})= 4,6 \text{ mg/L}$ , $\rho_0(\text{Ca}^{2+})=25 \text{ mg/L}$ )	41,2 mg DOC /m <sup>2</sup> . Die Membranoberfläche war braun verfärbt.
0-5 %	DOC-Rückhalt (Lösungen mit niedriger Ionenstärke)	80-91 % am Anfang der Filtration (in den ersten 3 Tagen) 68-73 % nach 10 Tagen Filtration
Kein deutlicher Einfluss	Einfluss der $\rho_0(\text{DOC})$ auf den Membranrückhalt	Kein deutlicher Einfluss
Kein deutlicher Einfluss	Einfluss der $\rho_0(\text{Na}^+)$ auf den Membranrückhalt	Steigende $\rho_0(\text{Na}^+)$ (=steigende Ionenstärke der Lösung) führen zur Abnahme des Membranrückhalts
Kein deutlicher Einfluss	Einfluss der $\rho_0(\text{Ca}^{2+})$ auf den Membranrückhalt	Die Anwesenheit von $\rho_0(\text{Ca}^{2+})$ führt zur sofortigen Abnahme des Membranrückhalts
Starke Abnahme der Permeabilität bei erhöhten Flächenbelastungen. Kein DOC-Rückhalt. Deutlicher Einfluss von suspendierten Stoffen auf die Leistung der Membran.	Filtration von Neckarwasser	Starke Abnahme der Permeabilität am Anfang der Filtration (die ersten 2 Std.). Danach stabiler Verlauf der Permeabilität. Anfangs-DOC-Rückhalt ca. 30 %. Bei stabilem Betrieb, DOC-Rückhalt von ca. 5 %.
Stabile Filtration in den ersten 24 Std. (bei niedriger Flächenbelastung). Danach stetige Abnahme der Permeabilität. Kein DOC-Rückhalt.	Filtration von SFBW	Stetige Abnahme der Permeabilität. Stabiler Betrieb nach ca. 30 Tagen. Möglicher Einfluss von Fe- und Mn-Flocken sowie Biofilm auf die Membranleistung. Kein DOC-Rückhalt.

## 2.6 Beurteilung der untersuchten Einflussfaktoren auf die Membranperformance

### 2.6.1 Wichtige Wasserparameter

#### a) DOC-Konzentration

Die DOC-Konzentration eines Wassers ist von besonderer Bedeutung für die Betrachtung der Membranleistung. Es ist zu erwarten, dass Wasser mit erhöhten DOC-Konzentrationen, ein stärkeres Foulingpotential und eine damit verbundene Abnahme der Permeabilität der Membran zeigen. Vor allem in Kombination mit zwei- und dreiwertigen Kationen können NOM-Moleküle die Bildung von Deckschichten begünstigen. Für die Filtration von DOC-reichen Wässern (> 10 mg/L) soll die Filtration z.B. durch Reduzierung des Membranfluxes optimiert werden.

#### b) Ionenstärke.

Die Ionenstärke einer Lösung, soweit sie vor allem aus einwertigen Ionen besteht, sollte die Permeabilität einer Membran weitgehend nicht beeinflussen. Für getauchten Membranen mit kleinen Poren (ca. 0.035  $\mu\text{m}$ ) kann eine erhöhte Ionenstärke zur Abnahme des Rückhaltevermögens von NOM führen (s. IV 2.2.1.2 Einfluss der Ionenstärke).

#### c) Calcium, Eisen und mehrwertige Kationen

Die Anwesenheit von Calcium führt in Kombination mit NOM auf Grund der Komplexbildung und Reduzierung der Abstoßungen zwischen der Membranoberfläche und gelösten Stoffen zur Bildung von Fouling und zur Abnahme der Permeabilität. Andere zweiwertige Kationen sollten ein ähnliches Verhalten aufweisen.

In natürlichen Wässern (pH-Wert zwischen 6 und 8) liegen gelöstes Eisen und seine Spezies in aerobem Milieu in sehr niedrigen Konzentrationen ( $10^{-8}$  -  $10^{-11}$  mol/L) vor. In Anwesenheit von NOM bildet Fe stabile Komplexe und kann damit die Fe-Konzentration in wässrigen Lösungen anheben. Niedrige Konzentrationen von Eisen können zur Bildung von Mikroflocken führen, die die Membran verstopfen und ihren Durchsatz verschlechtern.

#### d) Flocken, Trübstoffe, Kolloide

Gut ausgebildete, kompakte oder günstig geformte Flocken (wie bei der Aufbereitung von Rückspülwasser oder nach einer gut durchgeführten Flockung) beeinflussen kaum die Leistung der Membran.

Trübstoffe und Kolloide können die Membranfiltration stark beeinflussen. Dabei ist vor allem die Größe der Trübstoffe und Kolloide zu betrachten. Größere Kolloide und Trübstoffe ( $> 10 \mu\text{m}$ ) können einfacher Sedimentieren. Trübstoffe und Kolloide, die kleiner sind als die Poren der Membran, sind für eine rasche Abnahme der Permeabilität der Membran verantwortlich.

#### e) Mikrobiologie der Probe

Bei der Membranfiltration von Oberflächenwässer und SFBW muss die Mikrobiologie der Probe berücksichtigt werden. Das Wachstum von Biofilm an der Membranoberfläche kann sich auf die Membranleistung durch Verblockung der Poren der Membran ungünstig auswirken. Die Bildung von Biofilm wurde bei den hier durchgeführten Versuchen unterdrückt und damit kann dessen tatsächlicher Einfluss hier nicht ausreichend bewertet werden. Allerdings wurden getauchte Membranen gezielt für die Filtration von Abwasser und als Membranbioreaktor konzipiert. Damit stellt das Wachstum von Biofilmen keine Begrenzung für den Einsatz dieser Membranen dar. Man muss jedoch mit relativ niedrigen Fluxes und Kosten für die Belüftung der Membran rechnen.

#### 2.6.2 Evaluierung der Foulingbildung bei getauchten Membranen mit der Laboranlage

Kraume et al. (2007) zeigten, dass die Übertragbarkeit der Ergebnisse von Foulinguntersuchungen im Labormaßstab bis hin zur Großanlage oft sehr begrenzt ist. In der Literatur finden sich widersprüchliche Angaben, die auf unterschiedliche Filtrationsbedingungen, Membranmaterialien/Membranmodule, Hydrodynamik, Membranbetrieb und Rohwasser (z.B. gelagerte Rohwässer) zurückzuführen sind. In diesem Zusammenhang muss bei der Untersuchung von großtechnischen Anlagen beachtet werden, dass zum Vergleich mit dem Labormaßstab zumindest die relevanten Filtrationsbedingungen und die allgemeinen Strömungsbedingungen der Membranmodule so weit wie möglich repräsentativ wiedergespiegelt werden.

Die Versuche mit der Laboranlage zeigen, dass die erzielten Ergebnisse für die Modellierung des Durchsatzes und der Foulingbildung von getauchten Membranen gut geeignet ist. Für die Anwendung der Laboranlage muss berücksichtigt werden, dass, um allgemeine Aussagen über die Funktionsleistung von getauchten Membranen treffen zu können, eine repräsentative Bedingungen für die Flächenbelastung und den Permeatfluss verwendet werden muss:

- a) Ein Permeatfluss  $< 60 \text{ L}/(\text{hm}^2)$  ist typisch für getauchte Membranmodule. Die Deckschichtbildung und die Abnahme der Permeabilität bei Versuchen mit diesem Permeatfluss sind praxisnah. Solche Versuche können zum Beispiel

vorhersagen, ob für eine gute Membranleistung eine Vorbehandlung des aufzubereitenden Wassers nötig ist oder ob die Membran bei niedrigerer oder höherer Flächenbelastung betrieben werden sollte.

- b) Ein Permeatflux zwischen 60 und 300 L/(hm<sup>2</sup>) führt zu einem erhöhten Fouling und einem starken Rückgang der Permeabilität, die die Leistung von getauchten Membranen nicht direkt widerspiegeln. Trotzdem können Versuche mit der Laboranlage mit hohen Flächenbelastungen aussagekräftig für die Ermittlung eines so genannten „Foulingpotentials“ eines bestimmten Rohwassers oder zum Vergleich zwischen Wässern, ähnlich wie dem Kolloid-Index (engl. Silt Density Index) dienen. Die Versuche können in Zeiträumen zwischen 2 Stunden und 24 Stunden, mit unterschiedlichen Rückspülungen (Variation von Dauer der Rückspülung, Druck und Filtrationszeit) durchgeführt werden (s. IV-2.2.1.1 Einfluss der DOC-Konzentration).
- c) Ein Permeatflux > 300 L/(hm<sup>2</sup>) stellt einen sehr hohen Flux dar und zeigt, dass annähernd alle Rohwässer einen Rückgang der Permeabilität bei der Membranfiltration verursachen. Weiterhin wird möglicherweise die Zusammensetzung der Deckschichten nicht stellvertretend für „normale“ Deckschichten sein.

Die hier durchgeführten Versuche mit der Laboranlage sind allerdings nicht dazu geeignet, die Bildung von Biofouling und den Einfluss von Biofouling auf die Membranfiltration direkt zu simulieren, da die so genannten „Langzeitversuche“ nur über einen Zeitraum von bis zu 10 Tagen durchgeführt wurden und die Bildung von Biofouling in den Membranen für eine Trinkwasseraufbereitung bis zu mehreren Monaten dauern kann.

### 3. Hybridverfahren - Adsorption und Membranfiltration

Membranen mit Poren  $> 0,1 \mu\text{m}$  sind in der Lage, vor allem Partikel (Trübung) und Mikroorganismen zu entfernen. Für die Entfernung kleinerer Moleküle (z.B. pharmazeutische Wirkstoffe, Pestizide, endokrin aktive Substanzen) sind Membranen mit geringerer Trenngrenze (Nanofiltration, MWCO ca. 200 g/mol) notwendig. Eine Alternative für die Trennung kleinerer organischer Moleküle ist die Anwendung von Kombinationsverfahren wie z.B. Adsorption und Membranfiltration (s. II.4 Hybridverfahren). Auch in diesem Zusammenhang ist der Einsatz von getauchten Membranen vielversprechend. Der Prozesstank, in den das Membranmodul getaucht wird, kann gleichzeitig als Membrantank und Adsorptionsreaktor funktionieren. Damit ist der Bau eines zusätzlichen Tanks oder Filters für die Adsorption nicht erforderlich. Weiterhin sind die Energiekosten viel geringer im Vergleich zu Cross-Flow Systemen, die eine niedrige Ausbeute pro Membranelement haben und damit eine Rückführung des Wasserstromes benötigen.

Es wurden gezielte Versuche konzipiert, um Optimierungsparameter für den kombinierten Einsatz von Adsorption (mit Pulveraktivkohle als Adsorbens) und Membranfiltration (mit getauchten Membranen) zu erarbeiten. Die Versuche wurden auf Grund der großen Membranoberfläche und des damit benötigten Zulaufstromes des Pilotmoduls nur mit der Laboranlage durchgeführt.

#### 3.1 Charakterisierung der Aktivkohleproben für die Kombination von Adsorption und Membranfiltration

Die Ergebnisse der Charakterisierung der zwei verwendeten Aktivkohlen sind in Tabelle IV-6 aufgelistet. Die gemessenen Parameter unterscheiden sich deutlich von den Herstellerangaben. Wichtige Gründe dafür sind die Anwendung anderer Messmethoden sowie die Anwendung anderer Messbedingungen. Anhand dieser und der Adsorptionsversuche wurde die Auswahl des Adsorbens für die darauf folgenden Versuche (Membranfiltration) getroffen.

Die NaOH- bzw. HCl-Aufnahmekapazität ist ein Maß der Konzentration von sauren und basischen Gruppen an der Aktivkohleoberfläche. Norit SA-UF besitzt mehr basische Gruppen an der Oberfläche, die die Adsorption von sauren Substanzen begünstigen. Die NaOH- bzw. HCl Aufnahmekapazität von Pulsorb RD-90 und Picachem 8P sind ähnlich.

Die Messung der Partikelgrößenverteilung (PGV) zeigt, dass die gemessenen Partikeldurchmesser im Allgemeinen wesentlich kleiner sind, als dies aus Daten der Hersteller hervorgeht. Außerdem zeigen einige Proben breite (Pulsorb RD90) und andere Proben enge (Picachem 8P) Partikelgrößenverteilungen. Dieser Parameter ist aber entscheidend für die Trennung mittels Membranfiltration.

Tabelle IV-6: Charakterisierung der Aktivkohleproben.

Bezeichnung (Hersteller)	Spezifische Oberfläche (BET) [m <sup>2</sup> /g]	Partikelgröße (Durchmesser)		NaOH Aufnahme- kapazität meq/g Aktivkohle	HCl Aufnahme- kapazität meq/g Aktivkohle
		D <sub>50</sub> [μm]	D <sub>4,3</sub> [μm]		
Pulsorb RD90	1240	21,6	26,3	1,07	1,97
Norit SA-UF	931	8,5	26,9	1,07	2,48
Picachem 8P	1320	9,5	10,3	1,00	1,85

D<sub>50</sub> = Median, Verteilung bezogen auf das Partikelvolumen, D<sub>4,3</sub> = Mittelwert, Verteilung bezogen auf das Partikelvolumen (engl. Volume Moment Mean)

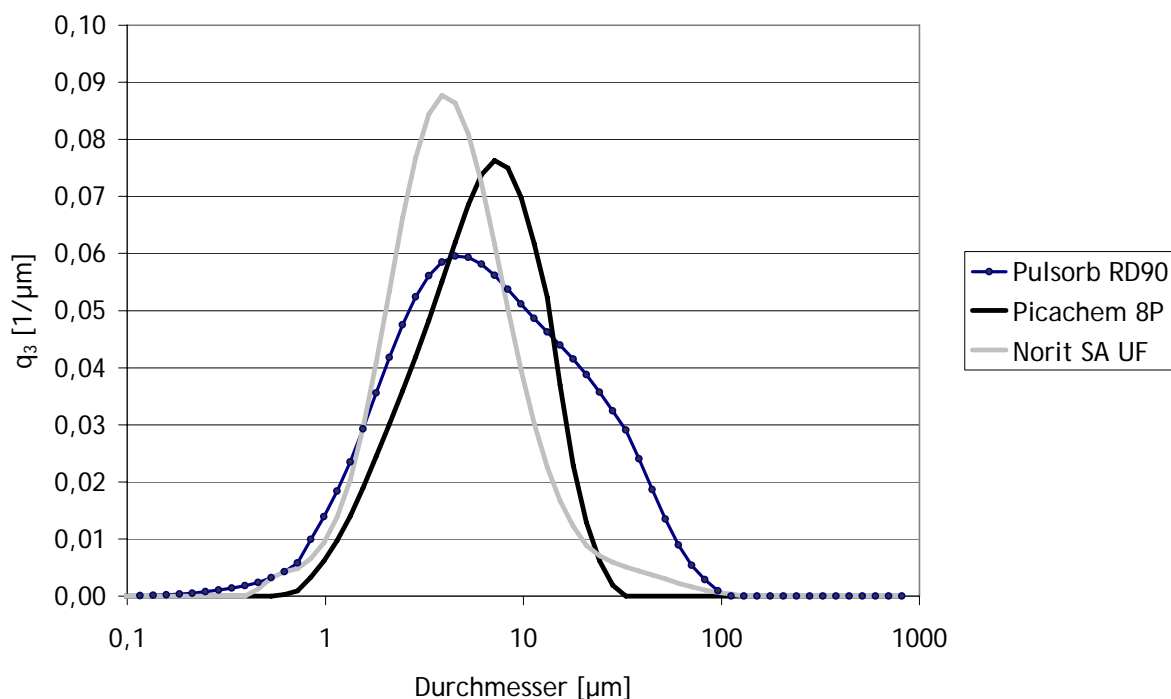


Abbildung IV-36: Partikelgrößenverteilung (q<sub>3</sub>, Volumenverteilung) der 3 untersuchten Aktivkohleproben.

Die Partikelgrößenverteilungen (q<sub>3</sub>, Volumenverteilung) der Aktivkohleproben, die charakterisiert wurden, sind in Abbildung IV-36 dargestellt. Die REM-Aufnahmen (Abbildung IV-37) zeigen ebenso die Partikelgrößenverteilung der Proben und ihre Homogenität. Die Probe Pulsorb RD90 weist eine breite Verteilung auf, in der kleine

(ab  $0,35 \mu\text{m}$ ) und sehr große Partikel (bis  $103 \mu\text{m}$ ) vorhanden sind. Die Probe Picachem 8P hat eine homogenere Partikelgrößenverteilung und kleinere Partikel als die anderen Proben. Das Bild der Aktivkohle Norit SA-UF zeigt einige große Partikel (ca.  $80 \mu\text{m}$ ) und viele kleine ( $< 10 \mu\text{m}$ ).

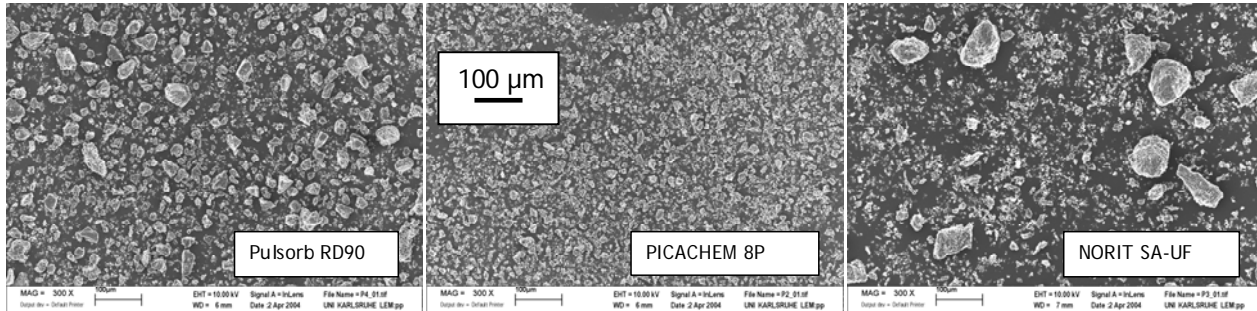


Abbildung IV-37: REM-Aufnahmen der verwendeten Aktivkohlen.

Die Messung der spezifischen Oberflächen (Tabelle IV-6) zeigte, dass die Probe Norit SA-UF eine kleinere spezifische Oberfläche hat, was darauf hindeutet, dass Norit SA-UF größere Poren als die anderen Aktivkohlen besitzt. Die REM-Aufnahmen (Abbildung IV-38) der Oberfläche der Aktivkohlepartikel bestätigen diese Aussage. Norit SA-UF wies viele Makroporen auf, während die anderen Aktivkohlen einen größeren Anteil an Meso- und Mikroporen ( $< 10 \text{ nm}$ ) besitzen müssen, da keine Poren zu sehen sind und sie größere spezifische Oberflächen aufweisen.

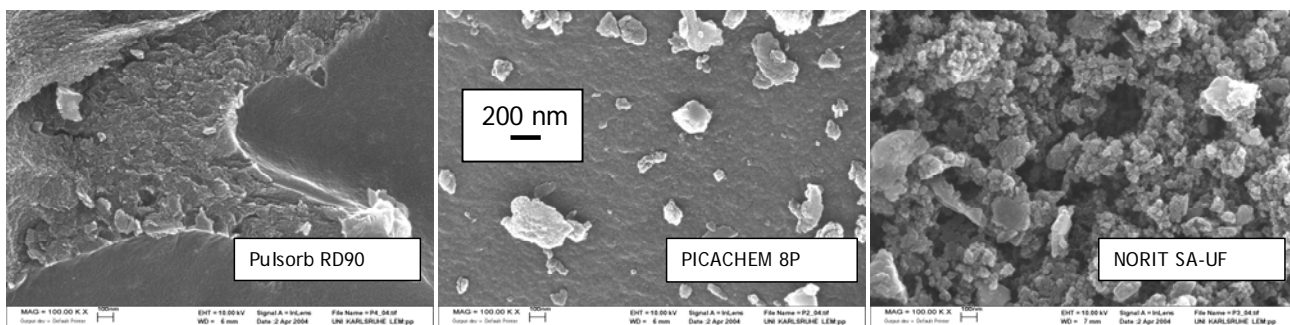


Abbildung IV-38: REM-Aufnahmen der Oberfläche der untersuchten Sorbentien.

Große BET-Werte zeigen, dass die für die Adsorption verfügbare Oberfläche entsprechend groß ist. Vergleicht man Proben mit ähnlichen Oberflächeneigenschaften und verschiedener spezifischer Oberfläche (BET-Werte), so ist zu erwarten, dass die Kinetik der Adsorption bei Proben mit den großen BET-Werten schneller läuft [Sontheimer et al. 1985].

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung wurde mit der Hilfe der Hg-Pososimetrie durchgeführt. Die Hg-Pososimetrie ist jedoch nicht für die Messung von Poren kleiner als etwa  $3 \text{ nm}$  geeignet, weshalb die Erfassung der Meso- und Mikroporen mit Hilfe der Gasadsorption durchgeführt werden sollte. Diese Messtechnik erlaubt die Messung von



Poren bis herab zu etwa 0,3 nm [Webb und Orr 1997; Sontheimer et al. 1985]. Die Ergebnisse bestätigen, dass Norit SA-UF eine große Anzahl an Makroporen aufweist. Sie besitzt außerdem eine sehr fragile Struktur, die bei dem erhöhten Druck, der für die Messung benötigt wird, zusammenbricht. Picachem 8P und Pulsorb RD90 besitzen vorwiegend Meso- und Mikroporen (s. X. Anhang, F. Spezielle Eigenschaften der verwendeten Aktivkohleproben).

## 3.2 Sorptionsuntersuchungen

### 3.2.1 Adsorptionsisothermen

Die Adsorptionsvorgänge spielen eine sehr wichtige Rolle bei der Kombination von Membranen und Adsorption. Sie sollten in möglichst kurzer Zeit verlaufen, da die Auslegung des Prozesstanks davon abhängig ist. Außerdem sollen die Adsorptionseigenschaften der Sorbentien untersucht werden, um eine Auswahl bezüglich der Adsorptionseigenschaften für die zu entfernenden Stoffe zu treffen.

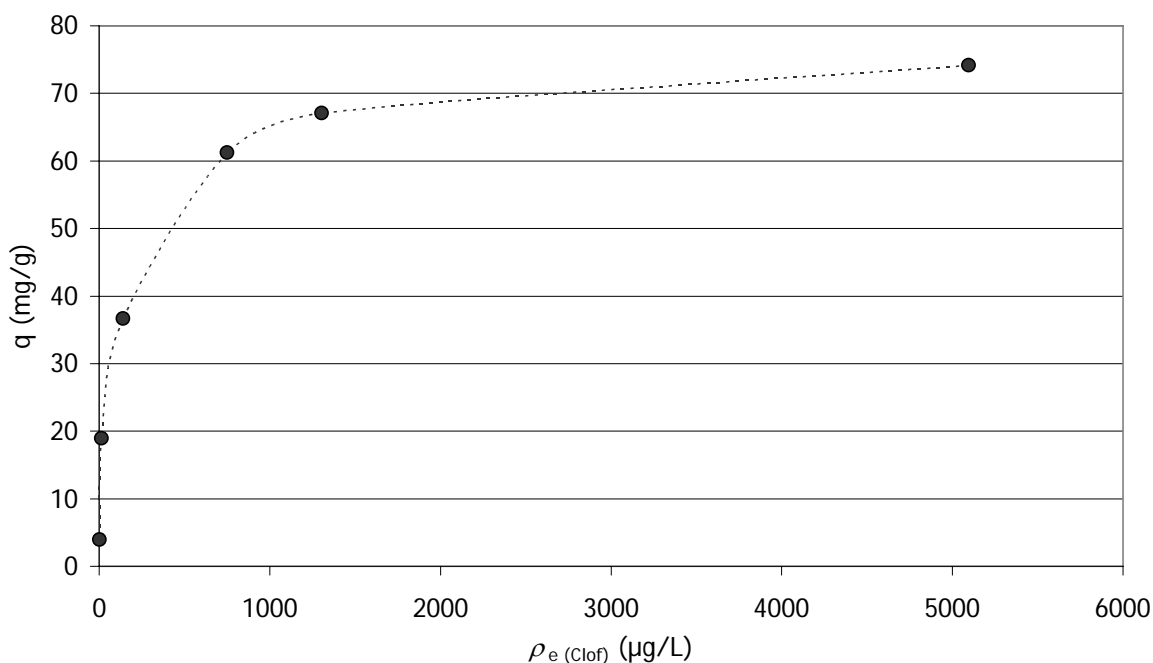
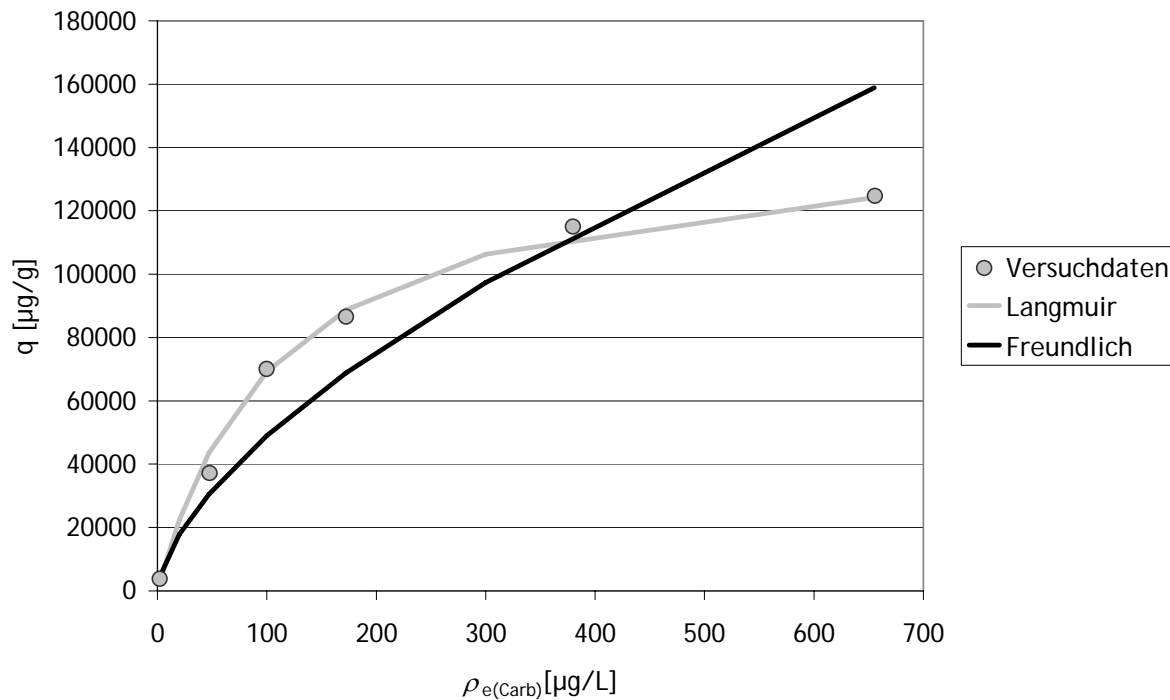


Abbildung IV-39: Adsorptionsisotherme von Clofibrinsäure (Clof) an der Aktivkohle Norit SA-UF.

In Abbildung IV-39 ist die Beladung  $q$  (mg/g) über die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung ( $\rho_e(\text{Clof})$  in  $\mu\text{g/L}$ ) für die Versuche mit Clofibrinsäure (als Einzelsubstanz) und dem Adsorbens Norit SA-UF aufgetragen. Die gleiche Art der Auftragung wurden für jede Einzelsubstanz (Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac und Iohexol und

jedes Adsorbens (Norit SA-UF, Picachem 8P und Pulsorb RD-90) bestimmt (s. X.Anhang, F. Spezielle Eigenschaften der verwendeten Aktivkohleproben).

Um das Adsorptionsverhalten vorhersagen zu können, versucht man die Adsorption mit einer Gleichung zu beschreiben. Abbildung IV-40 zeigt die Anpassung der Daten der Adsorptionsisothermen mit zwei unterschiedlichen Modellen nach Langmuir und nach Freundlich (s. II.3.2 Adsorptionsgleichgewichte). Als Beispiel sind die Versuche mit Carbamazepin und Pulsorb RD90 dargestellt.



**Abbildung IV-40:** Experimentell ermittelte Daten und Isothermen nach den Modellen Langmuir und Freundlich für die Adsorption von Carbamazepin an Pulsorb RD90.

( $\rho_0(\text{Carb}) = 1,903 \text{ mg/L}$ , L/M-Verhältnis = 0,1; 0,067; 0,05; 0,033; 0,02; 0,005 und 0,002 L/mg).

Die Langmuir-Auswertung zeigt in unserem Fall eine bessere Übereinstimmung mit den Messergebnissen der Adsorption der Arzneimittel: Clofibrinsäure, Carbamazepin und Iohexol. Die Beschreibung der Adsorption von Diclofenac erfolgte besser mit Hilfe des Freundlich-Modells (s. Tabelle IV-7). Trotzdem können bei niedrigen Konzentrationen der PhACs beide Modelle eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen liefern. Der n-Parameter des Freundlich-Modells nimmt mit abnehmender Konzentration zu [Sontheimer et al. 1985]. Daraus resultiert, dass das Modell nach Freundlich aufgrund der Variation des n-Wertes nur für einen bestimmten Konzentrationsbereich zu verwenden ist. In Tabelle IV-7 sind die Parameter und die Korrelationskoeffizienten ( $R^2$ ) jedes Modells für die durchgeführten Versuche zusammengefasst.

Tabelle IV-7: Sorptionsparameter der Anpassung der Versuchsdaten mit den 2 verwendeten Modellen (Langmuir:  $q_m$  = maximale Beladung,  $K_L$  = Langmuir-Konstante; Freundlich:  $n$  = Freundlich-Faktor,  $K_f$  = Freundlich-Exponent).

Versuch	Modell					
	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	$K_L$ [ $\text{L}/\mu\text{g}$ ]	$R^2$	$n$	$K_f$ [ $(\mu\text{g L}^{1/n}) / (\text{g} \cdot \mu\text{g}^{1/n})$ ]	$R^2$
Carbamazepin / Pulsorb RD90	145000	0,009	0,993	0,629	2744	0,978
Carbamazepin / Norit SA-UF	179000	0,012	0,9995	0,484	6663	0,782
Carbamazepin / Picachem 8P	385000	0,012	0,994	0,504	13104	0,909
Diclofenac / Pulsorb RD90	286000	0,003	0,638	0,823	1418	0,996
Diclofenac / Norit SA-UF	500000	0,0004	0,612	0,516	7029	0,830
Diclofenac / Picachem 8P	476000	0,005	0,108	0,657	5695	0,869
Iohexol / Pulsorb RD90	123000	0,024	0,932	0,498	7388	0,962
Iohexol / Norit SA-UF	200000	0,003	0,977	0,462	5131	0,894
Iohexol / Picachem 8P	400000	0,004	0,992	0,594	4784	0,853
Clofibrinsäure / Pulsorb RD90	59800	0,010	0,923	0,493	1787	0,935
Clofibrinsäure / Norit SA-UF	100000	0,0044	0,977	0,323	4918	0,910
Clofibrinsäure / Picachem 8P	112000	0,0076	0,979	0,589	2032	0,920

Die Adsorptionskonstante nach dem Langmuir-Modell ist für alle untersuchten Kombinationen von Sorbentien und pharmazeutischen Wirkstoffen in der gleichen Größenordnung. Carbamazepin zeigt relativ hohe  $K_L$ -Werte bei der Adsorption in Kombination mit allen untersuchten Aktivkohlen. Carbamazepin weist damit eine große Affinität zu den Sorbentien auf, die mit ihren chemischen Eigenschaften in Zusammenhang gebracht werden kann. Carbamazepin ist unpolar, schwer wasserlöslich und beinhaltet einen aromatischen Ring (s. X.Anhang, B. Eigenschaften der verwendeten pharmazeutischen Wirkstoffe). Damit ist eine hohe Adsorbierbarkeit von Carbamazepin an Aktivkohle zu erwarten.

Die maximale Beladung des Adsorbens Picachem 8P liegt, außer für Diclofenac, für alle Versuche höher im Vergleich zu den Werten der anderen Sorbentien. Das Produkt aus  $q_m \times K_L$  des Modells nach Langmuir ist ein Indikator der Adsorbierbarkeit einer Substanz an einem bestimmten Adsorbens. Aus den Daten der Tabelle IV-7 kann man erkennen, dass das Adsorbens Picachem 8P die größte spezifische Oberfläche aufweist ( $1320 \text{ g/m}^2$ ). Dies dürfte einer der Gründe für die große Adsorptionskapazität von Picachem 8P sein. Carbamazepin, Clofibrinsäure und Diclofenac adsorbieren effizienter an Picachem 8P als an den anderen Sorbentien. Im Gegensatz dazu adsorbiert Iohexol am effizientesten an Pulsorb RD 90. Dabei sollten weitere Eigenschaften der Aktivkohle, wie z.B. die funktionellen Gruppen an der PAC-Oberfläche eine Rolle spielen.

Der  $n$ -Wert des Freundlich-Modells wird als ein Maß der Heterogenität der Oberfläche des Adsorbens betrachtet. Ein Wert von ca. 1 deutet auf eine sehr homogene Oberfläche hin. Die Ergebnisse zeigen, dass der  $n$ -Wert für das Adsorbens Norit SA-UF kleiner im Vergleich zu den  $n$ -Werten anderer Sorbentien ist. Die inhomogene Oberfläche dieser Probe wurde ebenso mit den REM-Aufnahmen beobachtet.

Die Adsorptionsisothermen zeigen, dass Clofibrinsäure die niedrigste maximale Beladung bei allen untersuchten PAC erreicht. In der Adsorption als Einzelsubstanz zeigen Carbamazepin, Diclofenac und Iohexol eine ähnliche maximale Beladung in dem untersuchten Konzentrationsbereich. Man kann die Möglichkeit der Adsorption an Aktivkohle mit den Eigenschaften der zu sorbierenden Stoffe korrelieren. Anhand von  $\log$ - $K_{OW}$ -Werten (Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient) lässt sich abschätzen, ob eine bestimmte Substanz an Aktivkohle erfolgreich adsorbiert werden kann. Das gilt jedoch nur für neutrale Moleküle. Auch für Stoffe, die heterozyklisch oder aromatisch gebundenen Stickstoff enthalten, ist die Korrelation zwischen  $\log$   $K_{OW}$ -Werten und Adsorption an Aktivkohle nicht immer gültig [Westerhoff et al. 2005]. Renner (2002) und Goss (2003) stellen jedoch in Frage, ob die  $K_{OW}$ - und auch die  $K_S$ -Werte (Löslichkeit im Wasser) aus der Literatur (sehr oft mit Software berechnet) zuverlässig sind. Damit ist die allgemeine Gültigkeit der Korrelation der  $\log$ - $K_{OW}$ -Werte und der Adsorption an Aktivkohle im Einzelfall zu hinterfragen.

Im Allgemeinen führen hohe  $K_{OW}$ -Werte und geringe Wasserlöslichkeit zu einer guten Adsorption an PAC in wässrigen Lösungen. Carbamazepin ist ein typisches Beispiel für diese Stoffklasse. Der  $K_S$ -Wert und der pH-Wert der Lösung sind ebenso von Bedeutung für die Untersuchung der Adsorbierbarkeit unterschiedlicher PhACs. Clofibrinsäure zeigt eine relativ hohe Wasserlöslichkeit und einen niedrigen  $\log$ - $K_{OW}$ -Wert. Die Adsorptionsversuche fanden bei  $\text{pH} = 7$  statt. Bei diesem pH-Wert liegt Clofibrinsäure dissoziiert vor. PAC hat zusätzlich eine negativ geladene Oberfläche, die die Adsorption von negativ geladenen Stoffen erschwert. Iohexol zeigt einen noch geringeren  $K_{OW}$ -Wert als Clofibrinsäure aber eine bessere Adsorption. Aus der Literatur sind keine  $K_S$ -Werte für Iohexol zugänglich. Anhand der Strukturformel lässt sich ableiten, dass Iohexol in Wasser ungeladet vorliegt. Damit ist eine bessere Adsorption an Aktivkohle zu erwarten. Zusätzlich sollte die Größe der Moleküle von Iohexol (größere Moleküle adsorbieren besser an Aktivkohle) eine Rolle spielen. Röntgenkontrastmittel beinhalten 3 oder 6 Iod Atome pro Molekül. Die Anwesenheit von Iod-Atomen ist wegen ihrer starken Polarisierbarkeit für die Adsorbierbarkeit von Röntgenkontrastmittel von Vorteil.

### 3.2.2 Adsorptionskinetik

Für die Auswahl geeigneter Adsorbentien für die Kombination von Adsorption und Membranfiltration wurde der zeitliche Verlauf des Sorptionsprozesses untersucht. Eine schnelle Adsorption ist die Voraussetzung für die Anwendung der Kombination von Adsorption und Ultrafiltration.

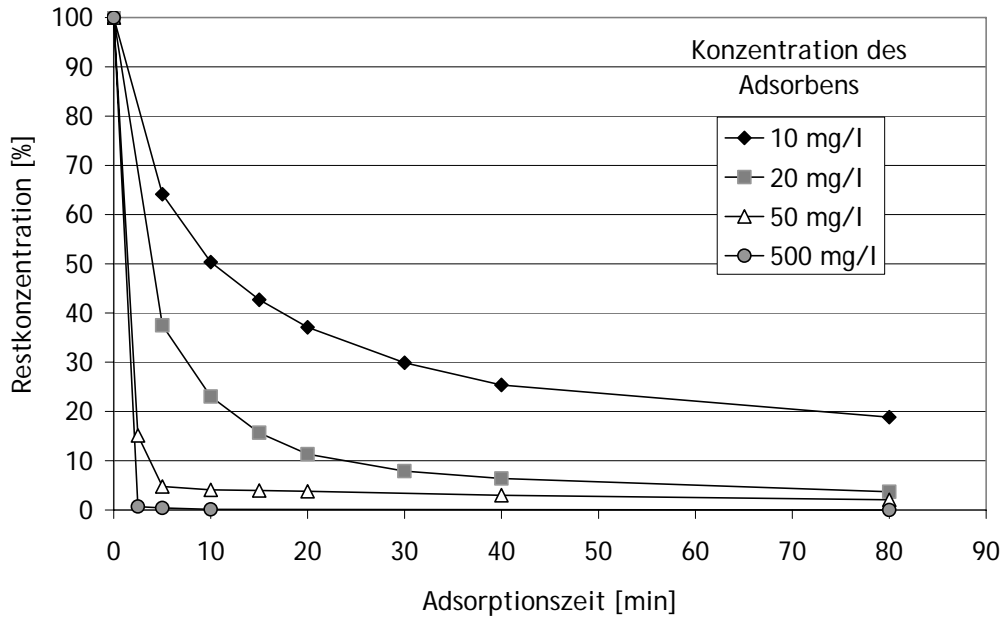


Abbildung IV-41: Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Iohexol an Picachem 8P. Anfangskonzentration von  $\rho_0(\text{Iohexol}) = 2,030 \text{ mg/L}$ .

Abbildung IV-41 zeigt den zeitlichen Verlauf der Adsorption bei den Versuchen mit Iohexol als Einzelsubstanz und Picachem 8P. Bei einer Adsorbens-Konzentration von 500 mg/L erreichten zwei (Pulsorb RD90 und Picachem 8P) der drei untersuchten Sorbentien eine nahezu vollständige Entfernung (Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze) nach weniger als 5 Minuten Kontaktzeit. Ähnliche Ergebnisse wurden für alle pharmazeutischen Wirkstoffe beobachtet. Der Tabelle IV-8 ist eine Zusammenfassung der durchgeführten Versuche mit Einzelsubstanzen zu entnehmen. Picachem 8P adsorbierte alle untersuchten PhACs in kürzerer Zeit und effizienter als die anderen Adsorbentien. Wie erwartet werden die weniger polaren pharmazeutischen Wirkstoffe (Diclofenac und Carbamazepin) besser adsorbiert als das Röntgenkontrastmittel und die Clofibrinsäure. Aber auch für diese beiden Substanzen zeigten die unterschiedlichen Adsorbentien unterschiedliches Adsorptionsverhalten.

Bei niedrigen Konzentrationen von Adsorbentien und höheren Konzentrationen von Adsorptiv wird die Adsorption durch die Diffusion des Adsorptivs aus der Lösung Nähe den PAC-Partikeln kontrolliert (äußerer Stoffübergang/Filmdiffusion), da viele Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen und der Stoff nicht unbedingt in die PAC-

Partikel diffundieren wird. Eine erhöhte Konzentration des Adsorptivs bei gleichen Konzentrationen des Adsorbens führt zu einer Verschiebung der Bedeutung der Filmdiffusion zur Poren- und Oberflächendiffusion.

Eine schnellere Adsorptionskinetik wird sich in kürzeren Verweilzeiten und kleineren Reaktorvolumina widerspiegeln. So ergibt sich z.B. für eine mittlere Adsorptionsdauer von 5 Minuten und für einen Volumenstrom von 1 m<sup>3</sup>/min ein benötigtes Reaktorvolumen von ca. 5 m<sup>3</sup>.

Tabelle IV-8: Adsorptionsausbeuten der Experimentmatrix PhAC/PAC.  $\rho_0(\text{PhAC}) = 2 \text{ mg/L}$ .

Konzentration des Adsorbens (mg/L)	Entfernung nach 5 Minuten (%)				Entfernung nach 40 Minuten (%)			
	10	20	50	500	10	20	50	500
Carbamazepin / Pulsorb RD90	30,4	51,7	88,1	99,0	62,9	90,0	97,5	99,5
Carbamazepin / Norit SA-UF	53,9	76,1	97,5	99,6	70,4	93,1	98,9	99,9
Carbamazepin / Picachem 8P	56,3	82,4	-	98,5	86,3	98,0	99,0	<100
Diclofenac / Pulsorb RD90	41,5	49,4	53,0	94,0	77,2	91,3	93,1	<100
Diclofenac / Norit SA-UF	52,7	74,4	94,9	96,6	77,4	98,2	96,5	<100
Diclofenac / Picachem 8P	61,6	85,9	96,3	<100	95,1	<100	99,3	<100
Iohexol / Pulsorb RD90	28,3	41,1	77,2	<100	63,3	81,6	99,7	<100
Iohexol / Norit SA-UF	28,6	53,9	87,7	94,8	48,0	77,6	94,4	99,2
Iohexol / Picachem 8P	49,7	76,9	95,2	99,6	74,6	93,6	97,0	<100
Clofibrinsäure / Pulsorb RD90	12,7	38,6	48,7	99,5	18,6	59,0	73,1	<100
Clofibrinsäure / Norit SA-UF	24,8	36,7	80,5	<100	33,4	50,0	93,0	<100
Clofibrinsäure / Picachem 8P	40,5	59,3	89,4	99,1	50,8	82,5	99,2	<100

### 3.2.3 Konkurrierende Sorption

Mit zwei der Adsorbentien (Picachem 8P und Norit SA-UF) wurden auch Versuche zur konkurrierenden Adsorption durchgeführt. Pulsorb RD-90 wurde, weil es eine ähnliche Struktur und ähnliche Oberflächeneigenschaften wie Picachem 8P besitzt (keine Makroporen, ähnlich Säure- bzw. Base-Kapazität), nicht in den Versuche berücksichtigt. Es wurde die Konkurrenz bei der Adsorption zwischen den untersuchten pharmazeutischen Wirkstoffen und bei der Adsorption zwischen den PhACs und Huminstoffen untersucht. Hierfür wurden zwei Lösungen vorbereitet:

- a) Diclofenac + Clofibrinsäure + Carbamazepin + Iohexol in demineralisiertem Wasser (Konz. ca. 2 mg/L von jedem pharmazeutischen Wirkstoff) , pH = 7 und

b) wie Lösung a), aber unter Zugabe von Braunwasser (Hohlohseewasser, Schwarzwald,  $\rho(\text{DOC})=29,9 \text{ mg/L}$ ) zum Erreichen einer DOC-Konzentration von  $5 \text{ mg/L}$ .

In Abbildung IV-42 und Abbildung IV-43 sind die Restkonzentrationen der pharmazeutischen Wirkstoffen als Funktion der Adsorptionszeit für die Versuche mit  $10 \text{ mg/L}$  Adsorbens (Norit SA-UF bzw. Picachem 8P) dargestellt. Die Darstellung der Versuche mit  $10 \text{ mg/L}$  vereinfacht die Analyse der Konkurrenz der PhACs bei der Adsorption.

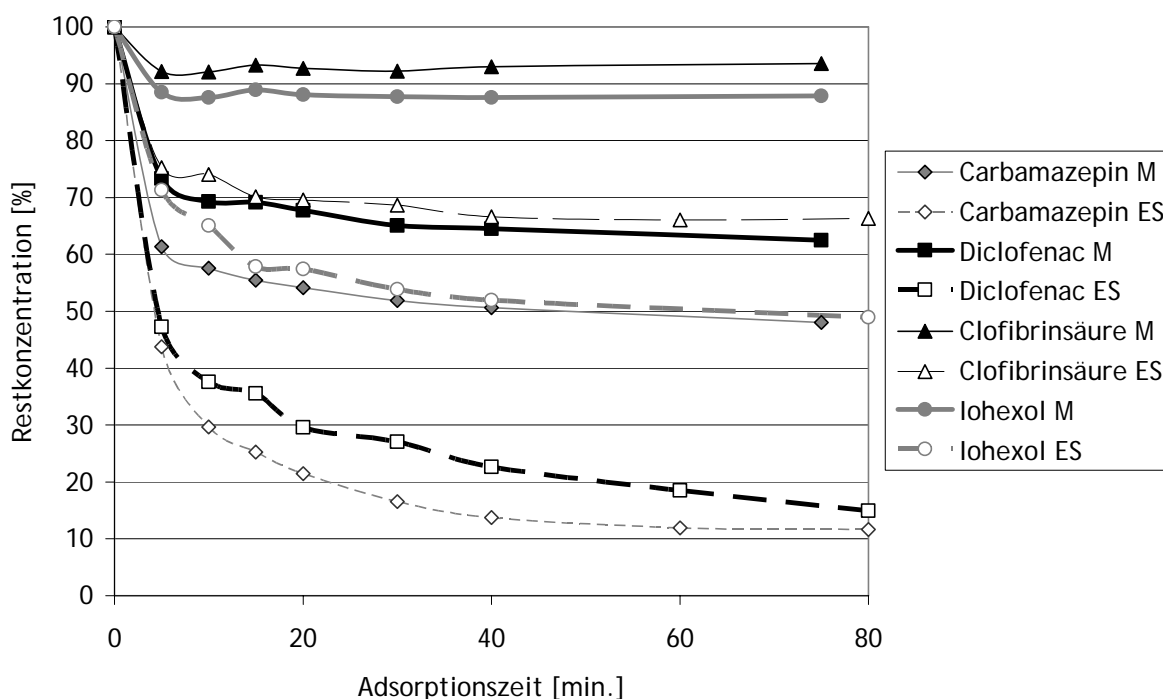
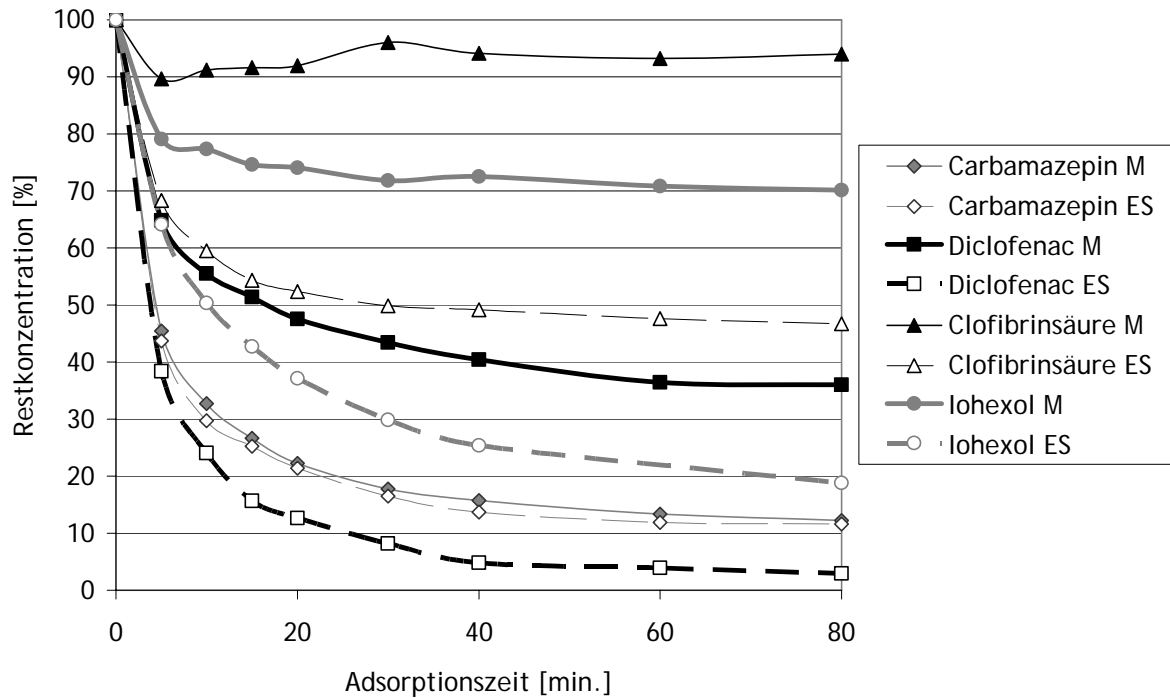


Abbildung IV-42: Konkurrierende Adsorption von PhACs ( $\rho_0(\text{PhACs})= 2 \text{ mg/L}$  je Wirkstoff) an Norit SA-UF im Vergleich zur Einzelstoffadsorption ( $\rho_0(\text{PhACs})= 2 \text{ mg/L}$ ). (M) = Lösung mit allen pharmazeutischen Wirkstoffen, (ES) = Lösung mit einzelnen Substanzen. Adsorbens Konzentration =  $10 \text{ mg/L}$ .

Es gibt einen großen Unterschied zwischen der Adsorption von Einzelsubstanzen (ES) und der Adsorption wenn alle pharmazeutischen Wirkstoffe gleichzeitig in der Lösung vorkommen (M). Die PhACs konkurrieren offensichtlich miteinander um die Belegung der Sorptionsplätze. Dieser Effekt ist besonders stark für Norit SA-UF. Für Picachem 8P (Abbildung IV-43) ergibt sich für Carbamazepin die größte Affinität. Carbamazepin weist die höchste Gleichgewichts-Konstante ( $K_L$  nach dem Modell von Langmuir) auf, was auch in der Zurückdrängung der konkurrierenden Adsorption zum Ausdruck kommt.



**Abbildung IV-43:** Konkurrierende Adsorption von PhACs ( $\rho_0(\text{PhACs}) = 2 \text{ mg/L}$  je Wirkstoff) an Picachem 8P im Vergleich zur Einzelstoffadsorption ( $\rho_0(\text{PhACs}) = 2 \text{ mg/L}$ ). Lösung mit allen pharmazeutischen Wirkstoffen, (ES) = Lösung mit einzelnen Substanzen. Adsorbens Konzentration = 10 mg/L.

Weitere Versuche mit höherer Sorbentienmenge (bis 500 mg/L) zeigen, dass die PhACs bei einer Anfangskonzentration von ca. 2 mg/L jeweils nahezu vollständig, d.h. bis unterhalb der Nachweisgrenze (HPLC) von ca. 10  $\mu\text{g/L}$  entfernt werden können.

Die Huminstoffe, die im Wasser vorkommen, adsorbieren ebenfalls an Aktivkohle und konkurrieren bei der Belegung der Adsorptionsplätze mit den pharmazeutischen Wirkstoffen. In Abbildung IV-44 sind die Kurvenverläufe der Adsorption der PhACs in Anwesenheit von Huminstoffen (Huminstoff ( $\rho_0(\text{DOC}) = 4,9 \text{ mg/L}$ , Sorbentmenge: 10 mg/L) an Norit SAUF dargestellt.



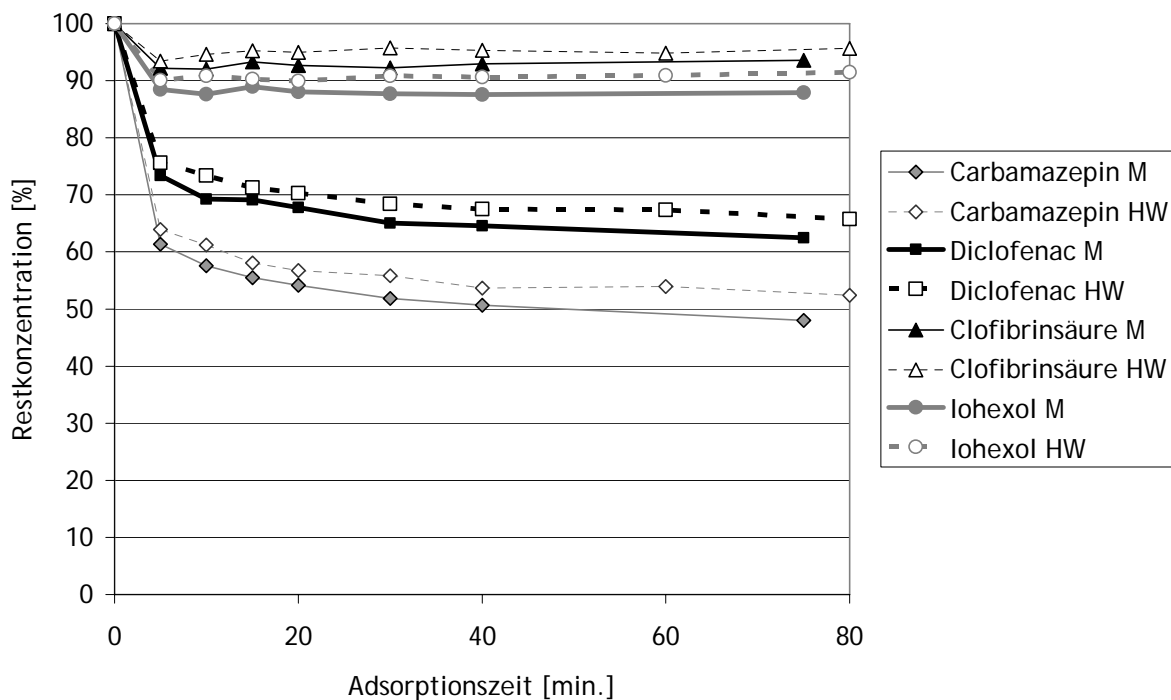


Abbildung IV-44: Zeitlicher Verlauf der Sorption der PhACs an Norit SA-UF (10 mg/L): (M) Mischung der pharmazeutischen Wirkstoffe, (HW) pharmazeutische Wirkstoffe in Konkurrenz mit Huminstoffen.  $\rho_0(\text{PhACs}) = 2 \text{ mg/L}$  je Wirkstoff.

Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der Adsorption mit und ohne Huminstoffen zeigt, dass in den Versuchen mit Norit SA-UF eine geringe Verminderung der Adsorption für die vier untersuchten pharmazeutischen Wirkstoffe festgestellt wurde (ca. 5%). Im Gegensatz dazu wurde in den Versuchen mit Picachem 8P nur eine Verringerung der Adsorption von Diclofenac beobachtet, während die anderen PhACs nahezu unverändert gut sorbierten.

Der Einfluss von Huminstoffen auf die Adsorption der PhACs ist deutlicher für das Adsorbens Norit SA-UF als für Picachem 8P. Die Versuche mit anderen Konzentrationen von Adsorbens haben diese Tendenz bestätigt. Im Allgemeinen kann man feststellen, dass Norit SA-UF empfindlicher auf die hier untersuchten Matrixeinflüsse reagierte. Anhand von REM-Aufnahmen und der Messung der Porengrößenverteilung konnte gezeigt werden, dass Norit SA-UF einen sehr hohen Anteil von Makroporen (Durchmesser > 50nm) aufweist, in die relativ großen Huminstoff-Moleküle eindringen können und adsorbiert werden. Demgegenüber besitzt Picachem 8P einen hohen Anteil von Meso- und Mikroporen mit Durchmessern kleiner als 10 nm. Die kleinen Poren verhindern den Eintritt von Huminstoffen und damit wird ihre Adsorption an der äußeren Oberfläche der Aktivkohle-Partikel limitiert. Die relativen Größen von Adsorbens-Poren und Adsorptivmolekülen werden also für die konkurrierenden Verteilungsgleichgewichte in fest-flüssig Systeme von

entscheidender Bedeutung sein. Darüber hinaus werden die Adsorptionseigenschaften der Sorbentien nicht nur durch die Porenstruktur bestimmt. Die innere Oberfläche vieler Kohlen kann neben Radikalstellen auch noch Heteroatome enthalten, die eine wichtige Rolle spielen können.

In Tabelle IV-9 sind die Ergebnisse der DOC-Messung der Versuche mit 500 mg/L-Sorbentien aufgelistet. Norit SA-UF adsorbierte die Huminstoffe wesentlich besser als Picachem 8P.

**Tabelle IV-9:** DOC-Konzentrationen bei den Adsorptionsversuchen mit Anwesenheit aller konkurrierenden PhACs und Huminstoffen. Zugegebene Adsorbensmenge 500 mg/L.

Versuch	Adsorptionszeit 0 Min			Adsorptionszeit 2,5 Min			Adsorptionszeit 80 Min		
	DOC- Gesamt	DOC- PhACs	DOC- Huminst.	DOC- Gesamt	DOC- PhACs	DOC- Huminst.	DOC- Gesamt	DOC- PhACs	DOC- Huminst.
	(mg/L)			(mg/L)			(mg/L)		
PhACs + Huminstoffe /Norit SA-UF	7,8	4,1	3,7	0,7	0,02	0,7	0,2	0	0,2
PhACs + Huminstoffe /Picachem 8P	7,8	4,1	3,7	2,5	0	2,5	1,7	0	1,7

DOC-PhACs: DOC-Konzentration, aus den im Wasser gelösten PhACs stammend.

DOC-Huminst.: DOC-Konzentration, aus den im Wasser gelösten Huminstoffen stammend.

Die Entfernung von NOM bei der Trinkwasseraufbereitung ist ein erwünschter Effekt. NOM bildet während der Desinfektion des Wassers mit Chlor und anderen Desinfektionsmitteln Desinfektionsnebenprodukte, die teilweise gesundheitsschädlich sind. In der Anwendung der PAC-UF-Kombinationsverfahren für die Trinkwasseraufbereitung muss nicht nur die Entfernung von Spurenstoffen, sondern auch die Entfernung von NOM berücksichtigt werden. Norit SA-UF zeigte eine etwas schlechtere Adsorption der pharmazeutischen Wirkstoffe, aber auf Grund der Makroporen dieser PAC adsorbiert NOM deutlich besser an Norit SA-UF als an Picachem 8P.

In natürlichen Wässern liegen die Konzentrationen von PhACs im niedrigen  $\mu\text{g/L}$ -Bereich (s. II.1.3 Pharmazeutische Wirkstoffe in der aquatischen Umwelt) vor. Die Adsorptionsversuche wurden jedoch aufgrund der Simplizität und Bestimmungsgrenze der verwendeten Messmethoden (HPLC-UV und UV-Photometrie) im mg/L-Bereich durchgeführt. Mit diesen Versuchen wurden die besser geeigneten Sorbentien ausgewählt. Man kann davon ausgehen, dass eine Adsorbens-Konzentration von 5 bis 10 mg/L für eine praktisch vollständige Adsorption der PhACs trotz Konkurrenz durch andere im Wasser gelösten Stoffe ausreichend sein sollte.

Typische Mengen an Aktivkohle (pulverförmig) für Adsorptions-Ultrafiltrationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung sind 5 bis 20 mg/L [Lainé et al. 2000].

### 3.3 Auslegungsparameter der Kombinationsverfahren

#### 3.3.1 Verweilzeiten

Die mittlere Verweilzeit (engl. *Hydraulic Residence Time, HRT*) wurde berechnet aus dem Quotienten des Volumens des Prozesstanks und des Volumenstroms des Zulaufs. Folgende Annahmen sind für die Gültigkeit dieses Modells erforderlich:

- Durchmischung im Reaktor ist ideal
- Kontinuierliche Zu- und Abfuhr
- Stationärer Zustand

$$\bar{t} = \frac{V_M}{\dot{V}} \quad \text{IV-1}$$

mit:

$\bar{t}$  = Mittlere Verweilzeit

$\dot{V}$  = Volumenstrom des Zulaufs

$V_M$  = Volumen des Prozesstanks

Für das verwendete System beträgt der Volumenstrom des Zulaufs ca. 0,18 L/Std. und das Volumen des Prozesstanks ca. 1 Liter. Die mittlere Verweilzeit ist damit gleich 5,6 Stunden.

Für die Kopplung von getauchten Membranen mit den Adsorbentien wurde Aktivkohle zusammen mit dem Konzentrat durch Abpumpen kontinuierlich entfernt. Eine Änderung im Volumenstrom des Konzentrats beeinflusst die Verweilzeit der Aktivkohle im Prozesstank. Die mittlere Verweilzeit der PAC im Tank ( $\bar{t}_{PAC}$ ) wurde berechnet aus dem Quotienten des Volumens des Prozesstanks und des Volumenstroms des Konzentrats. Dem lagen die gleichen Annahmen wie bei der Berechnung der mittleren Verweilzeit zur Grunde. Die PAC-Konzentration im Prozesstank muss auf Grund der idealen Rückmischung an allen Stellen des Tankes gleich sein.

$$\bar{t}_{PAC} = \frac{V_M}{\dot{V}_K}$$

IV-2

mit:

 $\bar{t}$  = Mittlere Verweilzeit $\dot{V}_K$  = Volumenstrom des Konzentrats $V_M$  = Volumen des Prozesstanks

### 3.3.2 Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank

Die Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank ist vom Reaktorvolumen und der Ausbeute der Membranfiltration abhängig. Die Ausbeute der Membranfiltration ist mit dem Volumenstrom des Konzentrats, der aus dem Prozesstank abgepumpt wird, direkt verbunden. Dabei spielt auch die Zeit, die für die Einstellung des stationären Zustandes des gesamten Reaktors benötigt wird, eine wichtige Rolle. In Abbildung IV-45 ist ein Schema der Membrananlage dargestellt (mit  $\dot{V}$  Zulauf,  $\dot{V}_K$  Konzentratstrom und  $\dot{V}_p$  Permeatstrom in [L/h]). Die Kleinbuchstaben bezeichnen die Konzentrationen von Aktivkohle an den jeweiligen Stellen.

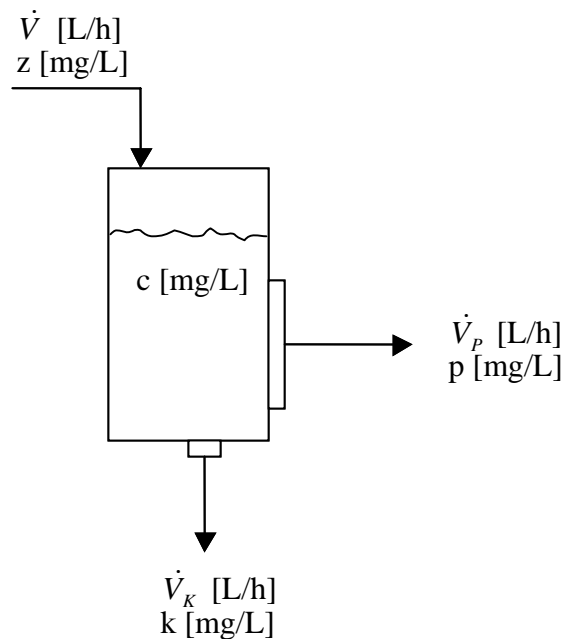


Abbildung IV-45: Fließschema der Membrananlage.

Die Konzentration der Aktivkohle in p (Permeat) ist gleich null (Die Membran hält die Partikel von Aktivkohle vollständig). Im stationären Zustand gilt für die Bestimmung der Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank:

$$c = \frac{\dot{V} \cdot z}{\dot{V}_K} \quad \text{IV-3}$$

Der Verlauf der Aktivkohle-Konzentration im Prozesstank im nicht stationären Zustand wird gegeben durch:

- a) Die gesamte Bilanz der durchlaufenen Volumenströme:

$$\dot{V} = \dot{V}_K + \dot{V}_P \quad \text{IV-4}$$

(Unter der Voraussetzung, dass es keinen Akkumulationsterm gibt).

- b) Die integrale Bilanz für die Aktivkohle im gesamten Tankvolumen ( $V_{tk}$ ) ist:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{(\dot{V} \cdot z - \dot{V}_K \cdot k - \dot{V}_P \cdot p)}{V_{tk}} \quad \text{IV-5}$$

Nach Einsetzen von  $p = 0$  mg/L und Integration zwischen  $t=0$  und  $t$  und  $\rho_a$  (Konzentration von Aktivkohle im Tank am Anfang des Versuches) und  $c$  (Konzentration von Aktivkohle im Tank zur Zeit ( $t$ )) erhält man:

$$c = - \frac{e^{(-\dot{V}_K \cdot t / V_{tk})} \cdot (z \cdot \dot{V} - \rho_a \cdot \dot{V}_K) - z \cdot \dot{V}}{\dot{V}_K} \quad \text{IV-6}$$

Die Massenbilanz wurde für die Berechnung der Entwicklung der Konzentration der Aktivkohle über die Filtrationsdauer in Kapitel IV (3.5- Performance des Hybridverfahrens für verschiedene Wassermatrizes) verwendet.

### 3.4 Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die Membranfiltration

#### 3.4.1 Aktivkohleproben unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung

Für die Versuche wurden drei Pulveraktivkohlen (PAC) mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung (PGV) verwendet: Pulsorb RD90, Picachem 8P und die Versuchscharge (RD90G), die die engste und feinkörnigste PGV aufwies. Die Bezeichnung RD90G resultiert aus dem Ausgangsaktivkohle (Pulsorb RD90), die gemahlen (G) wurde.

Die Partikelgrößenverteilungen der Aktivkohleproben sind in Abbildung IV-46 dargestellt. Die durchschnittliche Partikelgrößenverteilung (PGV) aller Proben ist in Tabelle IV-10 gezeigt. Pulsorb RD90 hat einen Sauter-Durchmesser von 11,1  $\mu\text{m}$  bei einer sehr breiten PGV, bei der kleine (ab 0,35  $\mu\text{m}$ ) und sehr große Partikel (bis 103  $\mu\text{m}$ ) vorhanden sind. Picachem 8P zeigt eine engere PGV bei einer mittleren Partikelgröße von 7  $\mu\text{m}$ . Die engste PGV bei gleichzeitig kleinster mittlerer Partikelgröße von 3,6  $\mu\text{m}$  besitzt die Versuchscharge RD90G. Die REM-Aufnahmen (Abbildung IV-47) zeigen ebenso die Partikelgrößenverteilung der Proben und ihre Homogenität.

Tabelle IV-10: Mittlere Partikelgrößen der verwendeten Aktivkohlen.

	RD90G (gemahlene Pulsorb RD90)	Picachem 8P	Pulsorb RD-90
Mittlere Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ] Verteilung bezogen auf die Partikeloberfläche, $D_{3,2}$	3,6	7,2	11,1
$d_{10}$	1,7	3,9	5,1
$d_{90}$	6,5	18,1	55,5

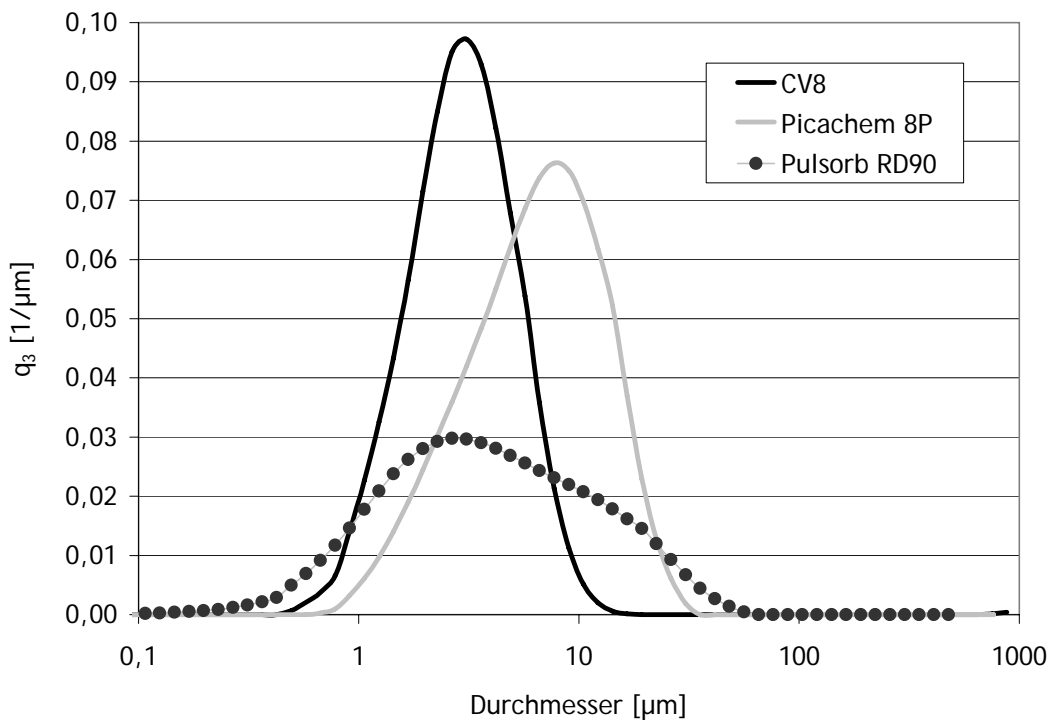


Abbildung IV-46: Partikelgrößenverteilung der verwendeten Aktivkohlen.

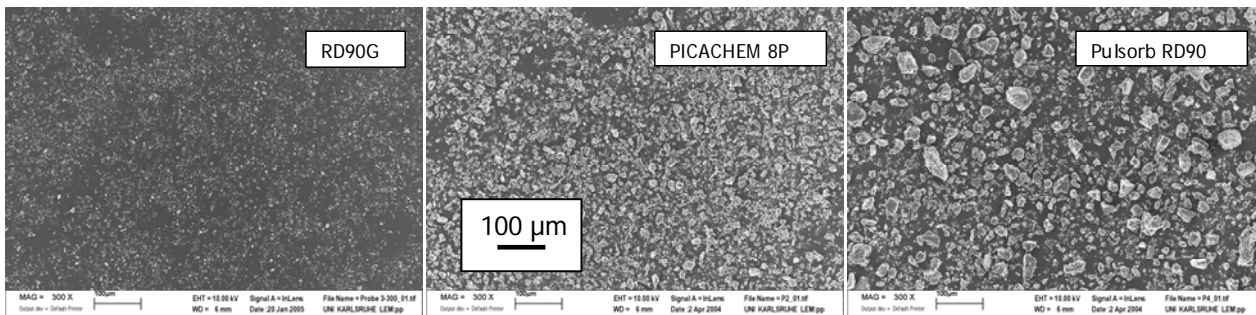


Abbildung IV-47: REM-Aufnahmen der verwendeten Aktivkohlen

### 3.4.2 Auswirkung verschiedener Filtrationsintervallen

Für jeden durchgeführten Versuch wurde die Anlage über verschiedene Zeitspannen (24 Stunden, 6 Stunden, 2 Stunden und 0,5 Stunden) ohne Rückspülung betrieben. Nach dieser Betriebszeit wurde die Membran für 30 Sekunden rückgespült. Alle Versuche dauerten mindestens 24 Stunden (s. 6.3 Versuchsablauf mit der Laboranlage).

Die Filtration der Aktivkohle-Suspensionen zeigte für jede untersuchte Probe unterschiedliches Verhalten.

Die Abhängigkeit der relativen Permeabilität von der Filterbetriebszeit bis zur jeweiligen Rückspülung für die Aktivkohle Picachem 8P ist in Abbildung IV-48 dargestellt. Hier ist die relative Permeabilität über das gesamte permeierte Volumen pro Membranoberfläche für verschiedene Permeatvolumina aufgetragen. Die Versuche zeigen, dass es mit Picachem 8P durch einen kurzen Rückspülzyklus möglich ist, das irreversible Fouling zu minimieren, da in dem Versuch mit 0,5 Std. Filtration und 30 Sekunden Rückspülung kein irreversibles Fouling beobachtet wurde. Möglicherweise führt eine häufigere Rückspülung zu einer weniger dicht gepackten Kuchenbildung von PAC-Partikel. Des Weiteren ist eine schnelle Abnahme der Permeabilität nach den Rückspülungen bei einem Filtrationsintervall von mehr als 2 Stunden erkennbar.

Die Filtration der Aktivkohle RD90G (kleinere Partikel) zeigte einen stärkeren Rückgang der Permeabilität, unabhängig von dem Filtrations-Rückspülungs-Interval (s. Abbildung IV-49). Vergleicht man die Permeabilitäten nach einem Durchfluss von ca. 10.000 L/m<sup>2</sup>, nehmen diese um ca. 30 % ab. Der Anteil des irreversiblen Foulings stieg mit zunehmender Länge des Filtrationsintervalls. Die kleinen Partikel bilden eine kompakte Deckschicht an der Membranoberfläche, die durch die Rückspülung nicht entfernt werden kann, so dass danach nur ein Teil der Anfangspermeabilität erreicht wird.

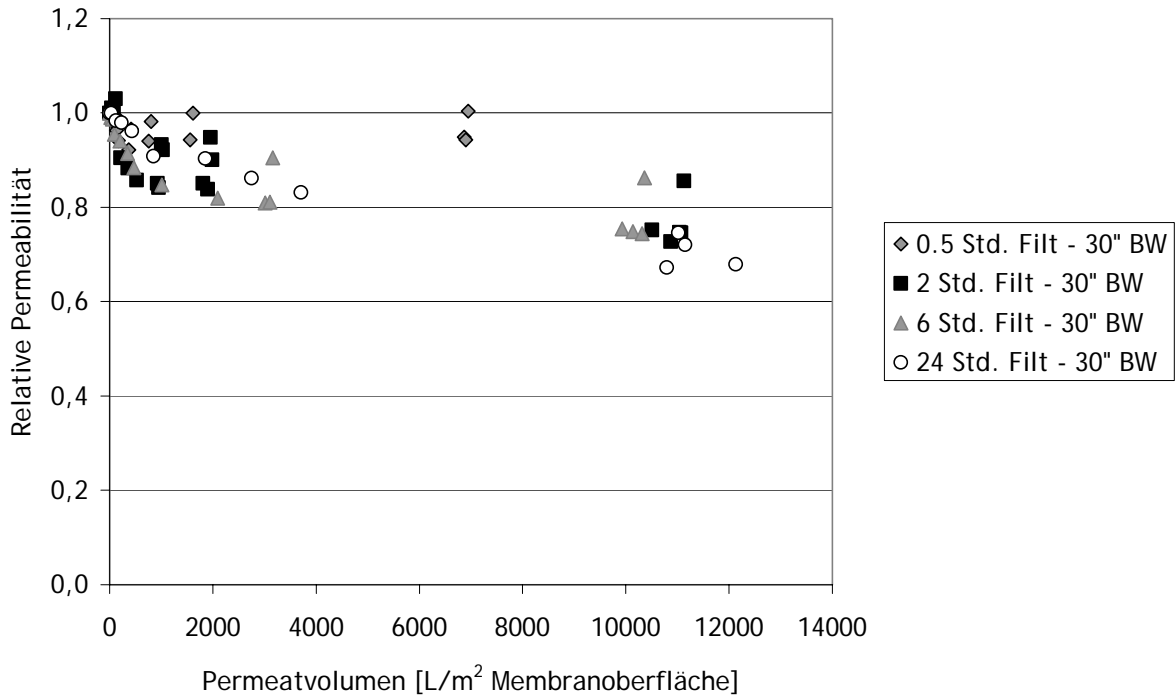


Abbildung IV-48: Relative Permeabilität in Abhängigkeit vom filtrierte Volumen pro Membranoberfläche. Versuche mit der Aktivkohle Picachem 8P.

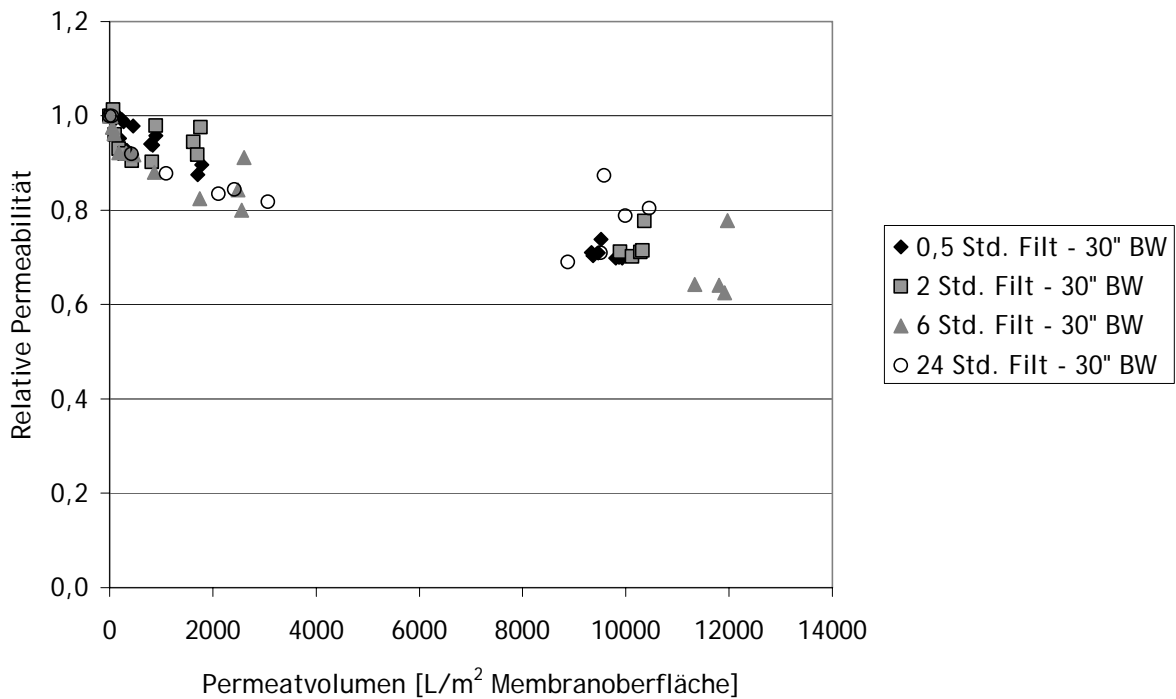
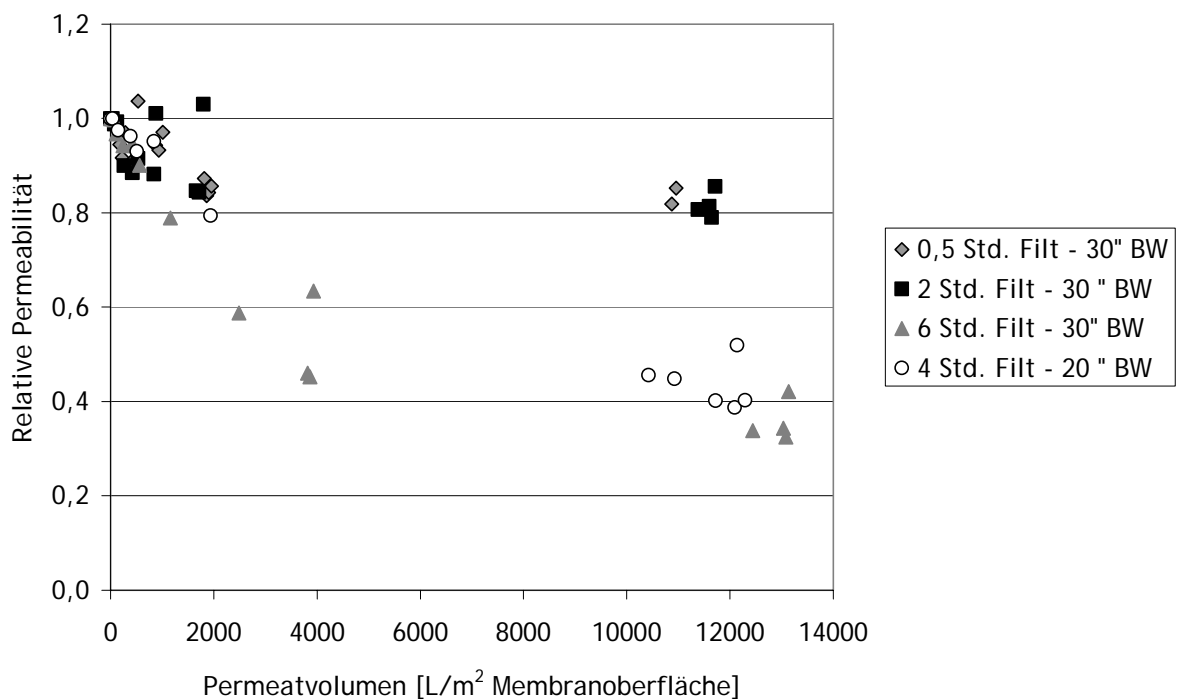


Abbildung IV-49: Relative Permeabilität in Abhängigkeit vom filtrierte Volumen pro Membranoberfläche. Versuche mit der Aktivkohle RD90G.



Eine Rückspülung alle 2 Stunden war für diese Suspension am besten geeignet: der Rückgang der Permeabilität lässt sich zwar nicht ganz vermeiden, aber durch Rückspülungen im 2 Stunden-Rhythmus wurde der Filterkuchen abgebaut, teilweise die Poren freigesetzt und der Permeatfluss blieb über die Zeit relativ konstant. Eine häufigere Rückspülung kam hier nicht in Frage: es wurde beobachtet, dass die Performance der Filtration bei der 0,5 Std.-Filtration mit einer 30"-Rückspülung ähnlich war, wie bei der 2 Std.-Filtration mit einer 30"-Rückspülung. Außerdem bedeutet eine häufigere Rückspülung höhere Energiekosten, weniger Permeat und eine höhere Beanspruchung für die Membran.

Die Filtration der Suspension mit Pulsorb RD90 zeigte bei den Versuchen von 24-Stunden-Filtration / 30"-Rückspülung und von 6-Stunden Filtration / 30"-Rückspülung einen starken und schnellen Rückgang der Permeabilität (bis auf ca. 40% der Anfangspermeabilität)(Abbildung IV-50).



**Abbildung IV-50:** Relative Permeabilität in Abhängigkeit vom filtrierten Volumen pro Membranoberfläche. Versuche mit der Aktivkohle Pulsorb RD90.

Der Verlauf der Filtration von Pulsorb RD90 bei den Versuchen von 0.5- bzw. 2-Stunden-Filtration und 30"-Rückspülung unterschied sich davon deutlich. Der Rückgang der Permeabilität war wenig ausgeprägt und nach einer Anfangsperiode, in der die Bildung der Deckschicht stattfand, blieb die Permeabilität relativ konstant (ca. 80 % der Anfangspermeabilität). Verlängerte man die Intervalle auf 6- oder mehr Filtrationsstunden, wirkten sich die breite PGV und die Größe der Partikel von Pulsorb

RD90 am stärksten auf die Permeabilitätsabnahme aus. Hier bildete sich eine kompakte Deckschicht, in der kleine Partikel die Hohlräume zwischen den größeren Aktivkohleteilchen verblocken können. Dadurch wird die Porosität der Deckschicht verringert und ihr Transportwiderstand nimmt zu.

Wie bei den Versuchen mit RD90G ist hier eine Rückspülung von 30" alle 2 Stunden empfehlenswert. Kürzere Filtrationszyklen verbessern die Performance der Filtration nicht.

Die Ergebnisse zeigen, dass die unterschiedliche Partikelgröße/PGV einen durchaus signifikanten Einfluss auf die Deckschichtbildung bei diesem getauchten Modul hat.

Schäfer et al. (2000) berichteten, dass Partikel größer als 1  $\mu\text{m}$  vor der Filtration sedimentieren können und Partikel kleiner als 1  $\mu\text{m}$  Fouling bei der Membranfiltration verursachen. Choi et al. (2003) beobachteten, dass kleine Partikel ( $< 2 \mu\text{m}$ ) sich auf der Membranoberfläche aufkonzentrierten. Obwohl sich auch große Partikel ( $> 15 \mu\text{m}$ ) auf der Membranoberfläche aufkonzentrierten, konnten sie mit einer Rückspülung einfach entfernt werden. Außerdem führte die Belüftung zu einer Agglomeration der kleineren Partikel an der Membranoberfläche.

Der Einfluss der Partikelgröße/PGV auf die Membranfiltration wird auch aus den REM-Aufnahmen deutlich, welche von den Membranen nach den Versuchen mit einer Rückspülung (nach 24 Stunden) gemacht wurden.

Die Deckschicht, die sich bei dem Versuch mit RD90G gebildet hatte, ist in Abbildung IV-51 (A) zu erkennen. Die Abbildung lässt sich in drei verschiedene Zonen einteilen: In der oberen Hälfte der Aufnahme ist noch ein Teil der Membranoberfläche zwischen den Partikeln zu erkennen (1). Links unten ist die Schicht so dicht, sodass die Membran vollständig bedeckt ist (2). Der Bereich in der unteren rechten Bildhälfte zeigt die Kante eines Abschnitts, in dem die Deckschicht deutlich dicker ist (3). Diese Bereiche unterschiedlich ausgeprägter Deckschichten waren auch mit bloßem Auge zu erkennen. Der Querschnitt (siehe X. Anhang, I. Performance des PAC-UF Verfahren) zeigt einen ähnlichen Bereich wie er in Abbildung IV-51 (A) links unten zu erkennen ist. Hier hat die Deckschicht eine Dicke von ca. 5  $\mu\text{m}$ . Die Membranporen sind frei von Partikeln.

Die Deckschicht, die durch die Filtration mit Picachem 8P verursacht wurde (Abbildung IV-51(B)), ist unregelmäßig und man kann relativ große Zonen erkennen, in denen fast keine Aktivkohle auf der Membranoberfläche haftet. Die nochmals vergrößerte Aufnahme in Abbildung IV-52 zeigt, dass nahezu keine Poren durch Aktivkohlepartikel verblockt wurden. Dies konnte auch auf den vergrößerten Aufnahmen mit den anderen PAC festgestellt werden.

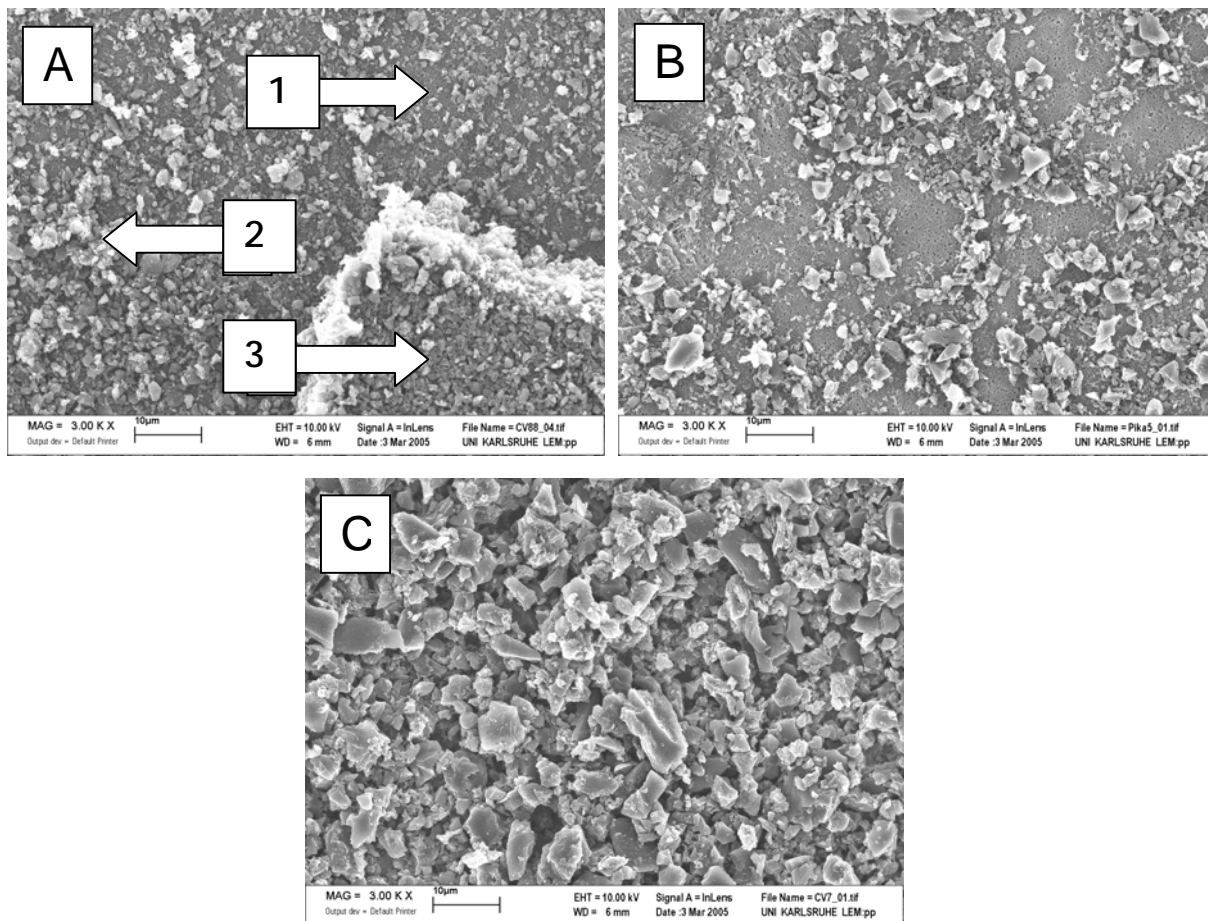


Abbildung IV-51: REM-Aufnahmen: Deckschichten nach 24-Stunden-Filtration, Betriebsweise: 24 Std./30“. Matrix: demineralisiertes Wasser, pH=7. (A)= RD90G, (B)= Picachem 8P, (C)= Pulsorb RD90.

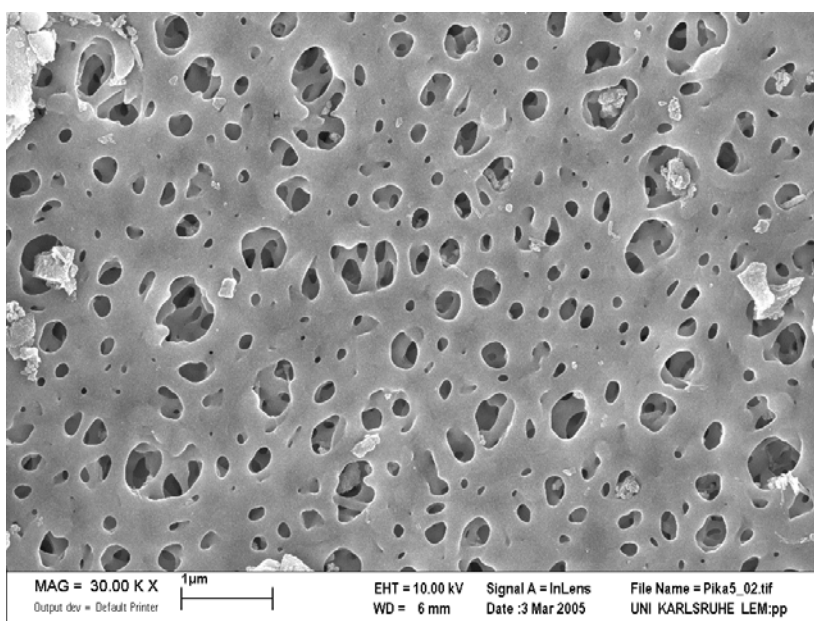


Abbildung IV-52: REM-Aufnahme der Deckschicht (Picachem 8P) nach 24-Stunden-Filtration. Betriebsweise: 24 Std./30“. Matrix: demineralisiertes Wasser, pH=7.

Die Deckschicht, die sich während des Versuchs mit Pulsorb RD90 bildete, ist in Abbildung IV-51(C) zu erkennen. Sie ist äußerst kompakt und die Membranoberfläche ist nicht mehr erkennbar. Die Dicke beträgt etwa 10  $\mu\text{m}$  (siehe X. Anhang, I. Performance des PAC-UF Verfahren).

Vergleicht man die Partikelgrößen/PGV der eingesetzten Aktivkohlen mit der Porengröße der Membran, so war eine geringe Verblockung der Poren zu vermuten, da die Partikel mindestens um einen Faktor zehn größer sein sollten als der nominale Porendurchmesser der verwendeten Membran. Es ist allerdings erkennbar, dass manche Poren deutlich größer sind, und sich in seltenen Fällen kleine Partikel in den Poren festgesetzt haben.

Der beste Permeabilitätsverlauf konnte mit Picachem 8P bei einem Filtrationsintervall von 30 Minuten erreicht werden. Die enge PGV dieser Aktivkohle mit einem mittleren Durchmesser von 7  $\mu\text{m}$  führte zu einer optimalen Filtrationsleistung. Im Gegensatz dazu zeigen die Verläufe von RD90G und Pulsorb RD90, dass die PGV nicht unbedingt die entscheidende Rolle bei der Abnahme der Permeabilität spielen muss. Die engste PGV in Verbindung mit einem geringen mittleren Durchmesser von 3,6  $\mu\text{m}$  wie sie RD90G aufzeigt führte zu einer deutlich schlechteren Entwicklung als mit Pulsorb RD90.

Neben der PGV der Aktivkohle könnten auch die Eigenschaften der Partikel und die hydrodynamischen Bedingungen für die Deckschichtbildung verantwortlich sein. Alle Versuche wurden unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt. Weiterhin sind die Eigenschaften von Pulsorb RD-90 und Picachem 8P ähnlich (s. IV-3.1 Charakterisierung der Aktivkohleproben für die Kombination von Adsorption und Membranfiltration). Damit sind die wesentlichen Rahmenbedingungen der Untersuchungsreihen nahezu konstant. Lediglich die PGV zeigt signifikante Unterschiede. Sie ist somit für die unterschiedliche Deckschichtbildung und die damit verbundene Abnahme der Permeabilität verantwortlich.

Anhand der Ergebnisse wurden für die Durchführung der Untersuchung der Kombination von Adsorption mit Membranfiltration zwei pulverförmige Aktivkohlen ausgewählt: Picachem 8P und Norit SA-UF, die eine enge PGV und mittlere Partikeldurchmesser von ca. 8  $\mu\text{m}$  aufweisen. Außerdem zeigten beide Proben unterschiedlicher Adsorptionseigenschaften gegenüber pharmazeutischen Wirkstoffen und NOM.

### 3.5 Performance des Hybridverfahrens für verschiedene Wassermatrices

#### 3.5.1 Reinwasser

Die Versuche wurden mit einer Konzentration von 10 mg/L Aktivkohle im Zulauf, während eines Zeitraums von mindestens 5 Tagen durchgeführt, bei einer Ausbeute von ca. 91 %.

- Entwicklung der Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank

Die Entwicklung der Aktivkohle-Konzentration im Prozesstank bei der Filtration unter Zugabe von Picachem 8P ist in Abbildung IV-53 dargestellt.

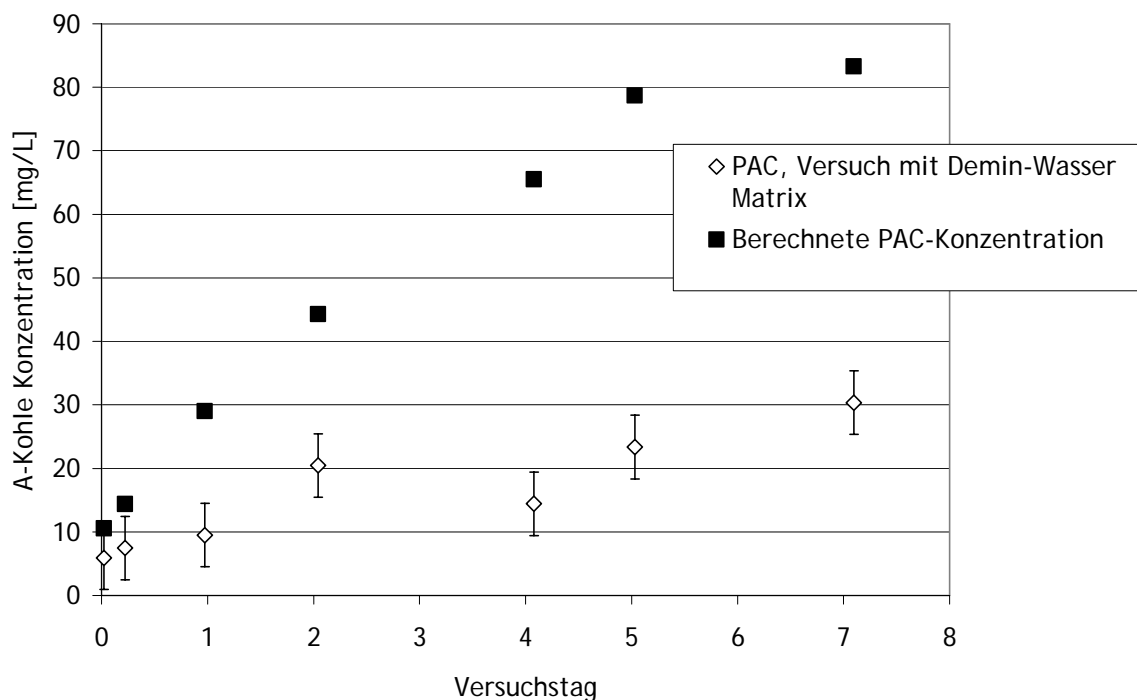


Abbildung IV-53: Entwicklung der Aktivkohle-Konzentration im Prozesstank (Versuch mit der Matrix von demineralisiertem Wasser und Picachem 8P).

Aus der Abbildung geht eine deutlich geringere Konzentration von PAC im Prozesstank hervor, als theoretisch aus der Bilanzierung (s. IV-3.3.2 Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank) berechnet wurde. Dies bedeutet, dass Nebeneffekte, wie z. B. Adsorption und Sedimentation von Aktivkohle in Schläuchen, an Wänden und am Boden des Prozesstanks, sowie die Deckschichtbildung an der Membranoberfläche, einen großen Einfluss auf die Konzentration der Aktivkohle im Tank haben. Jedoch steht die adsorbierte bzw. sedimentierte PAC für die Adsorption der Schadstoffe weiterhin zumindest teilweise zur Verfügung und wird möglicherweise die gesamte

Entfernung der PhACs beeinflussen. Ähnliche Ergebnisse wurden in den Versuchen mit Norit SA-UF beobachtet.

Es ist außerdem zu erwarten, dass in Langzeitversuchen die berechnete maximale Konzentration von Aktivkohle (ca. 111 mg/L, für eine Ausbeute bei der Filtration von 91 %) erreicht wird.

- Eliminierung der pharmazeutischen Wirkstoffe

Die Konzentrationen von PhACs in Rohwasser und Permeat für den Versuch mit Norit SA-UF sind Tabelle IV-11 zu entnehmen.

Tabelle IV-11: Konzentrationen der gleichzeitig vorhandenen PhACs in Rohlösung und Permeat und Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank nach unterschiedlichen Filtrationszeiten. (Versuche mit demineralisiertem Wasser und Aktivkohle Norit SA-UF).

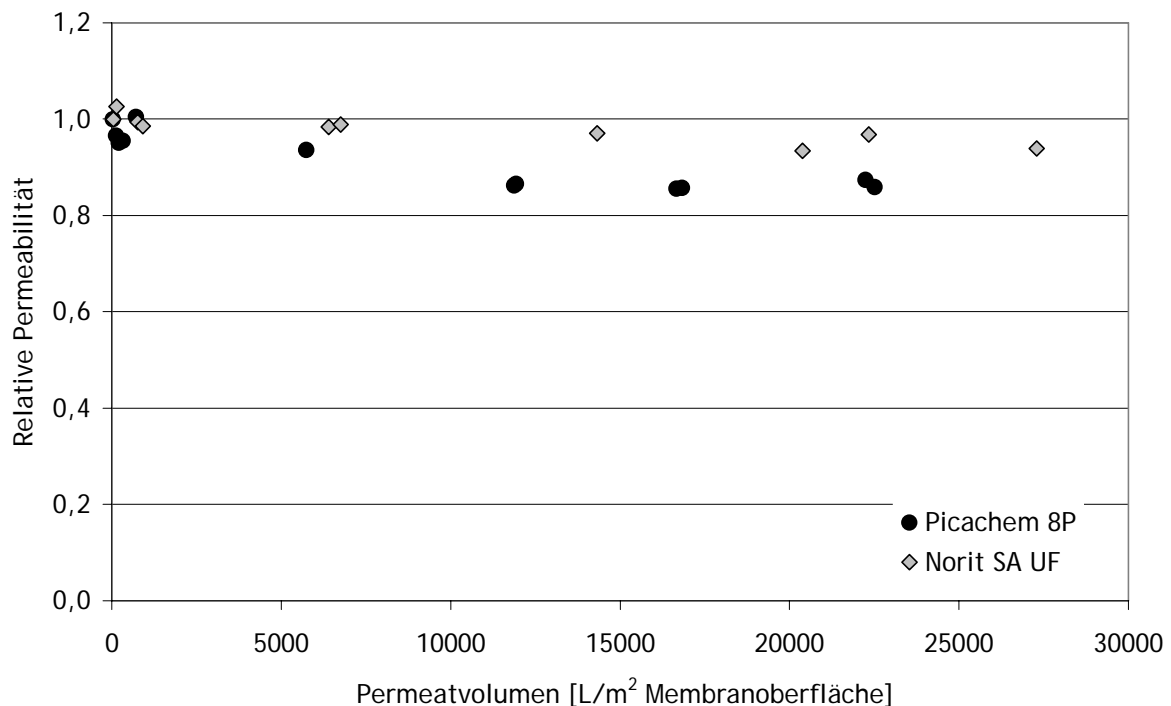
Filtrationszeit [Std.]	PAC-Konz. in Prozesstank [mg/L]	Carbamazepin [µg/L]	Clofibrinsäure [µg/L]	Diclofenac [µg/L]
Rohwasser	0	17,0	3,6	10,4
0,5	6,0	0,115	0,077	0,080
23	9,7	< LOD	0,058	0,003
49	21,0	0,002	0,031	0,001
98...	> 30,2	< LOD	0,002	< LOD

LOD: Bestimmungsgrenze (engl. Limit of Detection)

Es ist deutlich zu sehen, dass mit dem PAC-UF-Verfahren bei den untersuchten Bedingungen eine ausgezeichnete Entfernung der PhACs erzielt werden kann. Ähnliche Konzentrationen und Konzentrationsverläufe wurden in den Versuch mit Picachem 8P gemessen (s. X. Anhang, I. Performance des PAC-UF Verfahren). Da es in der Matrix des demineralisierten Wassers lediglich die Konkurrenz der PhACs untereinander um die Adsorptionsplätze stattfindet, stellen die Ergebnisse der Elimination der PhACs die maximalen Entfernrates dar.

- Verlauf der Permeabilität

In Abbildung IV-54 ist der Verlauf der relativen Permeabilität (Permeabilität zur Zeit (t) durch die Permeabilität zu Versuchsbeginn) in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für zwei Versuche (mit Norit SA-UF und Picachem 8P) in einer Reinwasser-Matrix dargestellt.



**Abbildung IV-54:** Verlauf der relativen Permeabilität in Abhängigkeit des Permeatvolumen. Versuche mit Reinwasser-Matrix, Aktivkohle Norit SA-UF und Picachem 8P.

Es fällt auf, dass die Aktivkohle-Partikel eine geringere Auswirkung auf den Rückgang der Permeabilität haben. Nach einem Permeatvolumen von ca. 30000 L/m<sup>2</sup> Membranoberfläche (ca. 5 Tage Filtration) wurde ein Rückgang der Permeabilität von ca. 6 % für Norit SA-UF Kohle beobachtet. Für die Versuche mit Picachem 8P wurde eine schlechtere Performance festgestellt. Der Rückgang der Permeabilität nach ca. 25.000 L/m<sup>2</sup> lag in der Größenordnung von 10 %. Die mittlere Partikelgröße der verwendeten Aktivkohle betrug 7,5 µm (Norit SA-UF) und 8,5 µm (Picachem 8P) und war damit groß genug, um eine Verblockung der Membranporen zu vermeiden. Während des Versuches wurde auf der Membranoberfläche die Bildung einer starken Deckschicht von Aktivkohle beobachtet. Die Deckschicht konnte mit den Rückspülungen nicht entfernt werden. Allerdings muss die Deckschicht ziemlich porös und durchlässig gewesen sein, da nur eine geringe Abnahme der Permeabilität festgestellt wurde.

Die Versuche zeigten, dass die Anwesenheit von Aktivkohle die Permeabilität der getauchten Membranen nicht oder nur geringfügig beeinflusst. Dies wurde durch die Optimierung der Rückspülung erreicht. Generell muss für die Aktivkohlefiltration in Abhängigkeit von Partikelgröße und Konzentration mit einer Kuchenbildung und damit mit einem Rückgang der Permeabilität gerechnet werden.

### 3.5.2 Reinwasser mit organischer Matrix (NOM)

Die Versuche in der Braunwasser-Matrix wurden unter ähnlichen Bedingungen wie die Versuche mit demineralisiertem Wasser durchgeführt. Die Rohlösungen wurden mit 0,45 µm filtriertem Hohlochseewasser (DOC-Gehalt von ca. 22 mg/L) und demineralisiertem Wasser vorbereitet. Die DOC-Konzentration der Rohlösung lag bei  $\rho_0 = 2,3$  mg/L.

- Eliminierung der pharmazeutischen Wirkstoffe

In Tabelle IV-12 sind die Konzentrationen der Arzneimittel in der Rohlösung und im Permeat aufgelistet. Außerdem ist die Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank bei unterschiedlichen Filtrationszeiten dargestellt. Ähnliche Ergebnisse wurden im Versuch mit Picachem 8P erhalten (s. X. Anhang, I. Performance des PAC-UF Verfahrens).

**Tabelle IV-12:** Konzentrationen der gleichzeitig vorhandenen Arzneimittel in Rohlösung und Permeat sowie Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank nach unterschiedlichen Filtrationszeiten. (Versuche mit Braunwasser-Matrix und Aktivkohle Norit SA-UF).

Filtrationszeit [Std.]	PAC-Konz. im Prozesstank [mg/L]	Carbamazepin [µg/L]	Clofibrinsäure [µg/L]	Diclofenac [µg/L]	Iohexol [µg/L]
Rohwasser	0	17,0	3,6	10,4	9,0
0,4	-	8,0	3,0	6,0	7,0
22	21,9	0,017	0,164	0,020	0,319
47	36,0	< LOD	0,051	0,004	< LOD
94<	> 39,4	< LOD	0,052	< LOD	< LOD

LOD : Bestimmungsgrenze (engl. Limit of Detection)

Die Anwesenheit von NOM beeinflusste die Entfernung der PhACs im Kombinationsverfahren. Die Konkurrenz der Belegung der Adsorptionsplätze zwischen den PhACs und NOM spielte eine wichtige Rolle, vor allem dann, wenn die Konzentration von Aktivkohle niedrig war.

Die Entfernung der pharmazeutischen Wirkstoffe lag jedoch nach Einstellung des Gleichgewichts stets bei mehr als 98,6 %.

- Entfernung von NOM

Bei den Versuchen mit der Braunwasser-Matrix wurde auch die Entfernung von NOM (gemessen als DOC-Konzentration) untersucht. Der NOM-Rückhalt stieg in den ersten Stunden und lag dann nach dem ersten Tag bis zum Ende des Versuchs stabil zwischen 45 und 55 % für den Versuch mit Picachem 8P (Abbildung IV-55) und bei ca. 65 % für den Versuch mit Norit SA-UF.



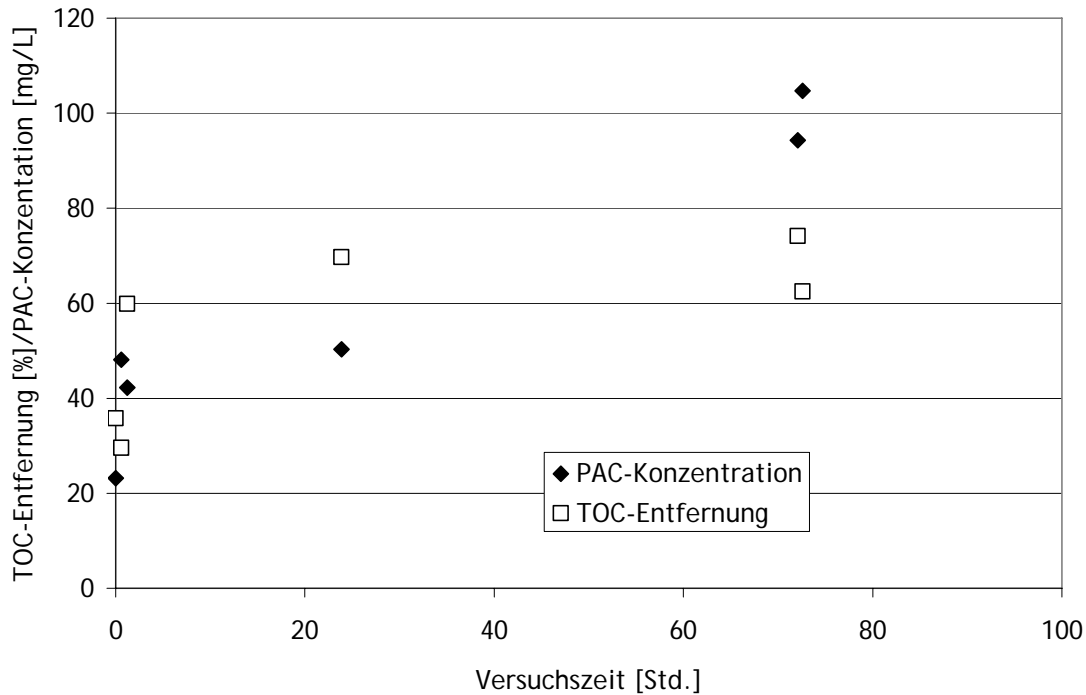
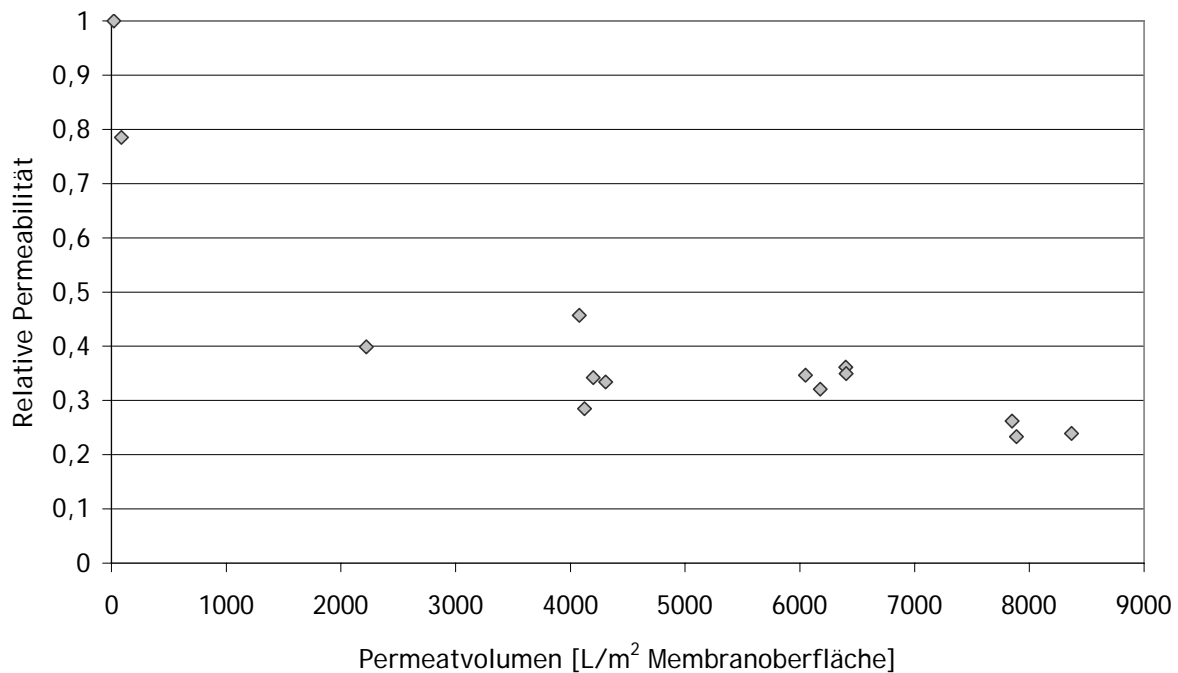


Abbildung IV-55: Verlauf der DOC-Entfernung in Abhängigkeit von der Zeit. Versuch mit Picachem 8P. Braunwasser-Matrix. Permeatfluss = 3 mL/min,  $\rho_0(\text{DOC}) = 1,9 \text{ mg/L}$ .

In den Versuchen zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurde festgestellt, dass die Adsorption von NOM an der Aktivkohle Norit SA-UF im Vergleich zur Aktivkohle Picachem 8P vermehrt stattfand. Die Aktivkohle Norit SA-UF weist Makroporen auf, in denen NOM adsorbieren kann. Im Gegensatz dazu weist Picachem 8P fast ausschließlich Mikroporen auf, sodass NOM nur an der Oberfläche der Aktivkohle-Partikel adsorbieren kann.

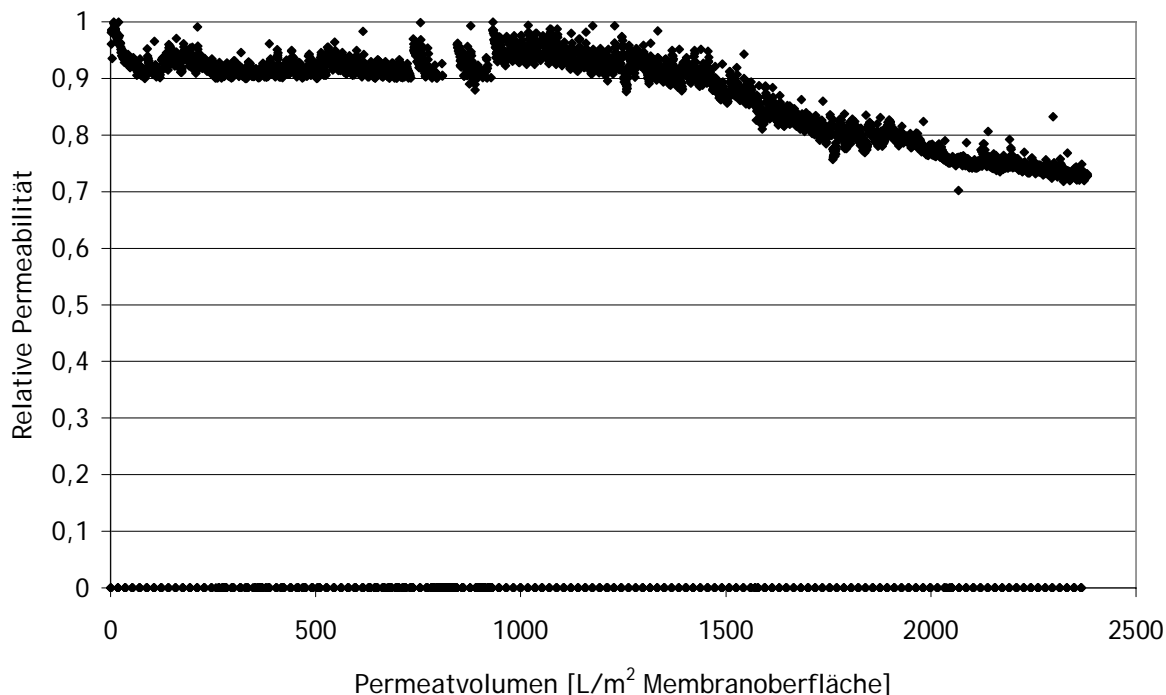
- Verlauf der Permeabilität

Der Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit des Permeatvolumens für den Versuch mit der Hohlohseewasser-Matrix und der Aktivkohle Norit SA-UF bei einem Permeatfluss von 3 mL/min wird in Abbildung IV-56 gezeigt. Während der Filtration nahm die Permeabilität sehr stark ab. Ein ähnlich starker Rückgang der Permeabilität wurde im Versuch mit Aktivkohle Picachem 8P beobachtet (Abbildung IV-58). Der Verlauf der Permeabilität der Membran bei einem Permeatfluss von 3 mL/min war somit nicht von der verwendeten Aktivkohle abhängig.



**Abbildung IV-56:** Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den Versuch mit Hohlochseewasser-Matrix (Aktivkohle Norit SA-UF). Permeatfluss = 3 mL/min,  $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 1,9 \text{ mg/L}$ .

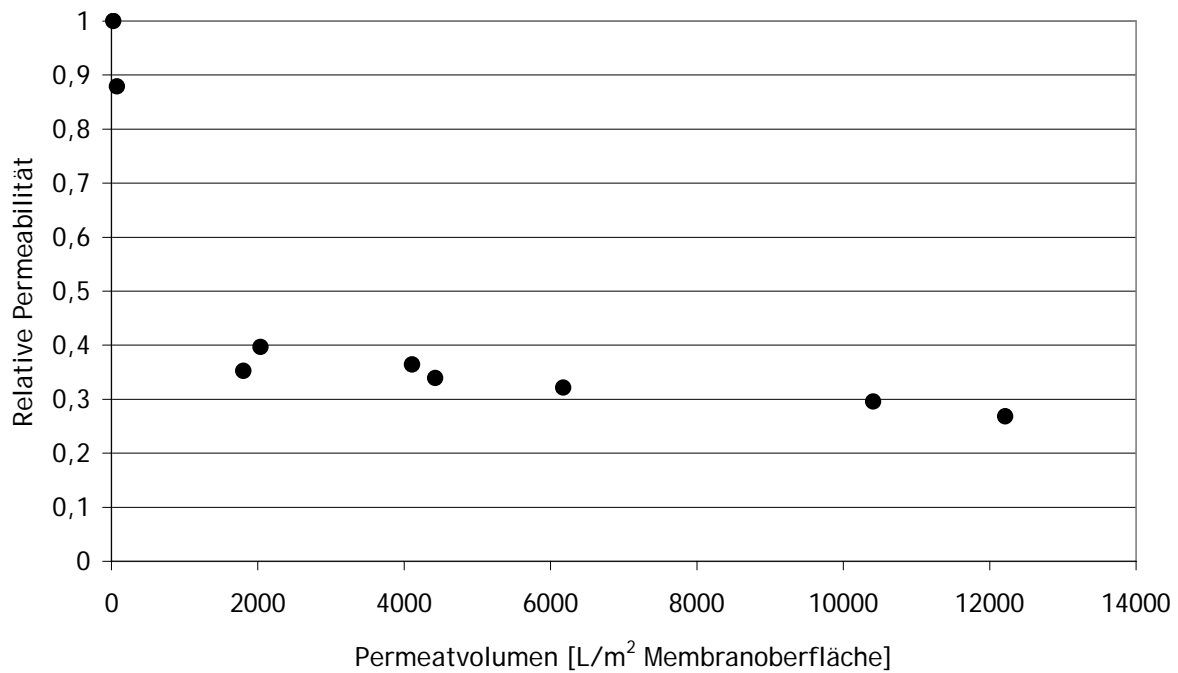
Ähnliche Versuche mit einem niedrigen Permeatfluss (0,8 mL/min) und höherer DOC-Konzentration im Rohwasser bestätigen nicht nur die niedrige Foulingneigung bei Verwendung von Norit SA-UF, sondern auch den wichtigen Einfluss des Permeatflusses auf das Verhalten der Filtration (Abbildungen IV-57 und IV-59). Die Reduktion des Permeatflusses bewirkte bei den Versuchen mit Norit SA-UF eine deutlich geringere Permeabilitätsabnahme und damit eine bessere Membranleistung im Vergleich zu Picachem 8P. Die Eigenschaften der Aktivkohle sind entscheidend für die Entfernung der PhACs und von NOM. Sie haben auch auf den Rückgang der Permeabilität eine deutliche Auswirkung. Dabei spielen die Eigenschaften der Membran und die Art (Ladung, funktionelle Gruppen, u. a.) und Höhe der DOC-Konzentration eine wichtige Rolle.



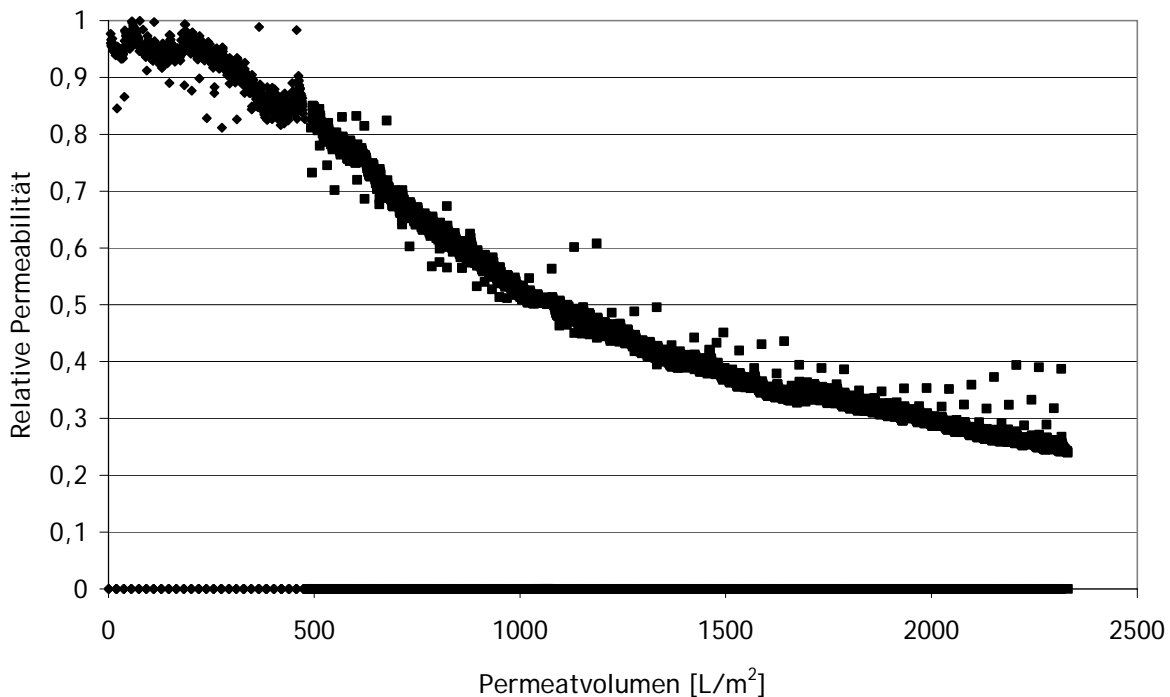
**Abbildung IV-57:** Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den Versuch mit Hohlohseewasser-Matrix (Aktivkohle Norit SA-UF). Permeatfluss = 0,8 mL/min,  $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 4,4 \text{ mg/L}$ .

Die Versuche mit Picachem 8P zeigten ein ganz anderes Bild. Nahezu unabhängig vom Permeatfluss sank die Permeabilität der Membran sehr stark. Der Einfluss der DOC-Konzentration ist schwierig zu evaluieren. Jedoch ist ein deutlicher Rückgang der Permeabilität für den Versuch mit der höheren DOC-Konzentration zu beobachten. Nach ca. 2000 L/(hm<sup>2</sup>) Permeatvolumen lag die Permeabilität der Membran in dem Versuch mit höherem Volumenstrom (3 mL/min) und niedriger DOC-Konzentration (1,9 mg/L) bei ca. 0,35 ihres Anfangswerts. Bei dem Versuch mit niedrigem Volumenstrom (0,8 mL/min) und erhöhter DOC-Konzentration (4,3 mg/L) lag die Permeabilität der Membran nach Filtration des gleichen Permeatvolumens bei ca. 0,28 des Anfangswerts (Abbildung 58 und Abbildung 59).

Da die Versuche mit gleichem Wasser und ähnlichen Filtrationsparametern durchgeführt wurden, müssen Unterschiede in den verwendeten PAC für das unterschiedliche Verhalten der Verfahren verantwortlich gemacht werden. Die Aktivkohleproben unterschieden sich vor allem in der Ladung (Norit SA-UF ist negativer geladen), in ihrer Struktur (Norit SA-UF besteht aus vielen kleinen Partikeln, die agglomeriert oder gepresst wurden, während bei Picachem 8P eine glatte und kontinuierliche Partikeloberfläche zu erkennen ist) und geringfügig in ihrer Partikelgrößenverteilung (die Probe von Picachem 8P ist homogener).



**Abbildung IV-58:** Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit des Permeatvolumens für den Versuch mit Hohlohseewasser-Matrix (Aktivkohle Picachem 8P). Permeatfluss = 3 mL/min,  $\rho(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 1,9 \text{ mg/L}$ .



**Abbildung IV-59:** Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den Versuch mit Hohlohseewasser-Matrix (Aktivkohle Picachem 8P). Permeatfluss = 0,8 mL/min,  $\rho(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 4,3 \text{ mg/L}$ .

Die PGV beider PAC-Proben sind relativ ähnlich. Nach den hier durchgeführten Untersuchungen sind die Oberflächeneigenschaften der PAC für das unterschiedliche Verhalten der Filtration verantwortlich. Die Oberflächen der Membranen sind i. d. R. negativ geladen. Damit wird die Adsorption von gelösten organischen Molekülen (vor allem DOM) reduziert. Die negative Ladung der PAC-Partikel ist für die Funktion der Membran von Vorteil, da damit die Abstoßung zwischen Partikeln und Membran erhöht wird und die Wechselwirkungen zwischen PAC und Membranoberfläche reduziert werden. Damit nimmt auch das Verblockungspotential der PAC-Partikel ab.

Bei den Versuchen in Anwesenheit von NOM wurden dickere und dichtere, d.h. hydraulisch weniger durchlässige Deckschichten beobachtet. Die Dicke der Deckschicht im Versuch mit Picachem 8P ohne NOM betrug zwischen 20 µm und 40 µm, während sie im Versuch mit Picachem 8P und NOM gleichmäßig bei ca. 45 µm lag. Unterschiede zwischen den Deckschichten der zwei verwendeten Aktivkohlen wurden ebenso beobachtet. Picachem 8P bildet dünnere und kompakte Deckschichten, die kaum von der Membranoberfläche zu entfernen sind (Abbildung IV-60). Im Gegensatz dazu löste sich die Deckschicht, die während des Versuches mit Norit SA-UF gebildet wurde, beim Abbauen der Membran an der Anlage nach dem Versuch teilweise von der Membranoberfläche ab. Unterschiedlich starke Ladungs-Wechselwirkungen zwischen den Aktivkohle-Proben und der Membranoberfläche können dieses Verhalten erklären.

NOM wird in der Literatur als hauptverantwortlich für das Fouling und die dadurch verursachte Abnahme der Permeabilität bei der Membranfiltration von natürlichen Wässern genannt [Kaiya et al. 1996, Cho et al. 1999]. Beim PAC-UF Kombinationsverfahren ist NOM weiterhin ein wichtiger Faktor für das Fouling. NOM kann die PAC-Partikel untereinander und diese mit der Membranoberfläche "vernetzen". Somit können auch die Partikel zu einem bedeutenden Faktor für die Bildung von Fouling bei der Anwendung des PAC-UF-Hybridverfahrens werden.

Lee et al. (2000) und Zhang et al. (2003) berichteten, dass Agglomerationen von NOM und pulverförmiger Aktivkohle zu einem stärkeren Permeabilitätsverlust bei der Kombination von Membranfiltration und Adsorption führen können als bei der Filtration ohne Aktivkohle. Im Gegensatz dazu fanden Tomaszewska und Mozia (2002), dass eine Deckschicht von Aktivkohle an der Membranoberfläche den Kontakt zwischen Membran und NOM verhindern und das Fouling teilweise vermindern kann.

In den hier durchgeführten Versuchen wurde nachgewiesen, dass das Verhalten des PAC-UF-Kombinationsverfahrens abhängig von den verwendeten PAC und von den Filtrationsparametern (Permeatfluss, Belüftung u. a.) ist. In der konsultierten Literatur liegen keine Untersuchungen vor, die die Anwendung unterschiedlicher PAC mit ähnlicher PGV vergleichen.

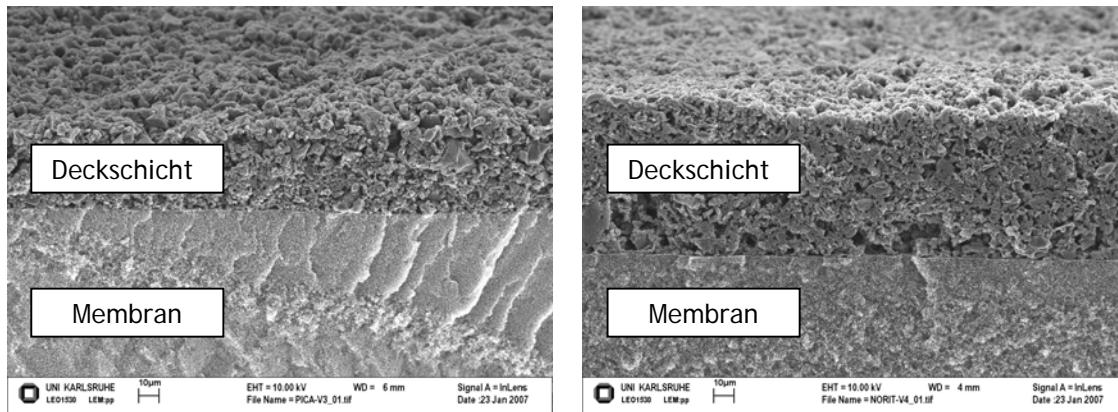


Abbildung IV-60: REM-Aufnahmen der Deckschichten der Versuche mit Norit SA-UF (rechts) und Picachem 8P (links) jeweils mit NOM. Permeatfluss = 3 mL/min.

### 3.5.3 Oberflächenwasser

Für die Charakterisierung des Oberflächenwassers und für die Durchführung der Versuche wurden unterschiedliche Probenahmen aus dem Neckar auf die Höhe der Altstadt von Heidelberg durchgeführt. Zwischen den Eigenschaften der verschiedenen Proben wurden deutliche Schwankungen festgestellt (III-2.2 Neckarwasser). Da für die Messung der Entfernbarekeit der PhACs eine Anfangskonzentration von PhACs im  $\mu\text{g/L}$ -Bereich aus analytischen Gründen sinnvoll ist und in der für die Untersuchung vorgesehenen Probenahme nur niedrige Konzentrationen von PhACs (im unteren  $\text{ng/L}$  Bereich) gefunden wurden, wurde für die Durchführung der Versuche zu dem Neckarwasser Carbamazepin, Diclofenac, Iohexol und Clofibrinsäure hinzugefügt, um Konzentrationen im  $\mu\text{g/L}$  Bereich zu erreichen.

Die Versuche wurden unter ähnlichen Bedingungen wie die Versuche mit demineralisiertem Wasser und der Braunwasser-Matrix durchgeführt. Bei der direkten Filtration von Neckarwasser (IV-2.3 Oberflächenwasser: Filtration von Neckarwasser) wurde festgestellt, dass die Filtration dieses Oberflächenwassers ohne Vorbehandlung zum starken Rückgang der Permeabilität führte. Um den Vergleich zwischen den Versuchen zu vereinfachen, wurde das Wasser aus dem Neckar genauso vorbehandelt wie bei den Versuchen der direkten Filtration, d.h. das Wasser wurde vor den Versuchen kurz sedimentiert.

- Eliminierung der pharmazeutischen Wirkstoffe

Die Eliminierung der pharmazeutischen Wirkstoffe war auch in der Wassermatrix von Neckarwasser sehr gut: alle untersuchten PhACs wurden nach ca. 24 Std. Filtration zu mehr als 98 % entfernt (s. Tabelle IV-13). Für die beiden untersuchten Aktivkohlen wurden ähnliche Resultate erzielt. Hierbei wurde mit Picachem 8P eine etwas bessere Eliminierung für Carbamazepin (stets über 99,8 %) und für Clofibrinsäure (während der gesamten Filtrationsdauer über 90,1 %) sowie eine etwas schlechtere Eliminierung für Diclofenac beobachtet. Die Ionenfracht, die Partikel und NOM hatten für die untersuchten Filtrationsbedingungen einen geringen Einfluss auf die Entfernung der PhACs. Die PhACs-Entfernung in der Neckarwasser-Matrix war ähnlich wie die Ergebnisse der Versuche mit Hohlohseewasser-Matrix.

Tabelle IV-13: Konzentrationen der gleichzeitig vorliegenden PhACs in Rohlösung und Permeat sowie Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank nach unterschiedlichen Filtrationszeiten. (Versuche mit Neckarwasser-Matrix und Aktivkohle Norit SA-UF).

Filtrationszeit [Std.]	PAC-Konz. im Prozesstank [mg/L]	Carbamazepin [ $\mu\text{g/L}$ ]	Clofibrinsäure [ $\mu\text{g/L}$ ]	Diclofenac [ $\mu\text{g/L}$ ]
Rohwasser	0	3,86	6,58	5,76
0,5	18,4	0,071	1,26	0,22
25,5	27,6	0,034	0,12	0,020
50	35,5	0,027	0,079	< LOD
97,5<	> 42,5	0,031	0,064	< LOD

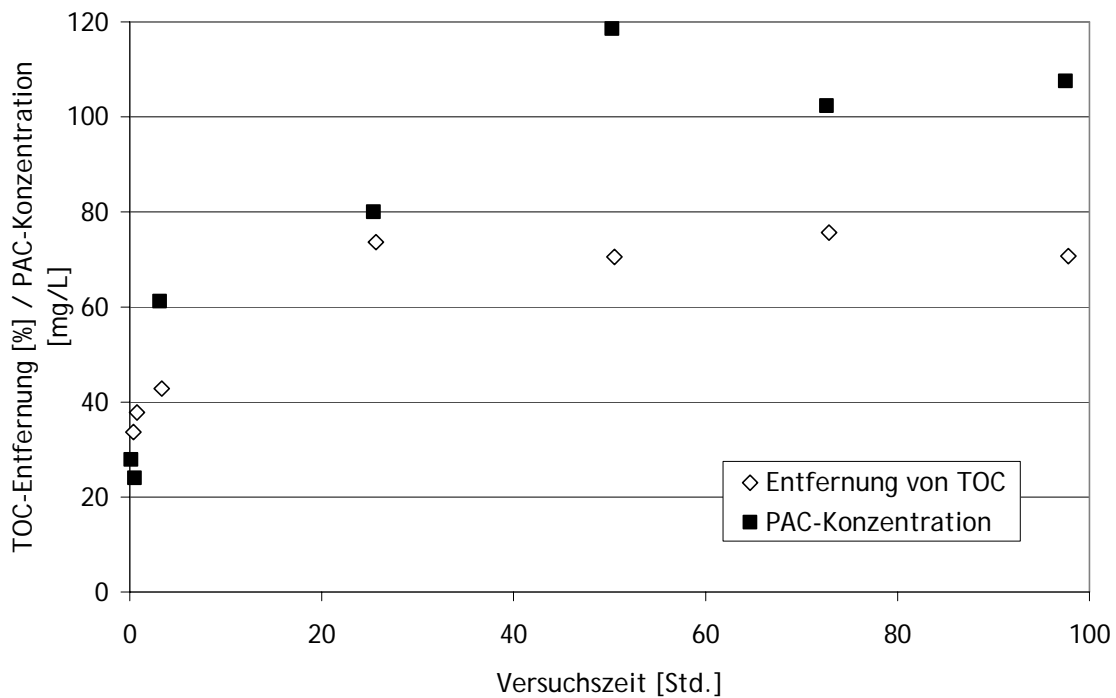
LOD: Bestimmungsgrenze (engl. Limit of Detection)

- Entfernung von NOM

Die Elimination von NOM (gemessen als DOC-Konzentration), lag in dem Versuch mit Norit SA-UF bei ca. 70 % sobald der Gleichgewichtszustand erreicht wurde (Abbildung IV-61). Ähnliche Eliminationswerte wurden bei dem Versuch mit Picachem 8P erzielt (X. Anhang, Abbildung X-I-4). In den Versuchen mit Neckarwasser war die Messung der PAC-Konzentration besonders diffizil, da das Wasser selbst Trübstoffe beinhaltet und die PAC-Partikel deutlich schneller sedimentierten.

Im Vergleich zu den Versuchen mit der Hohlohseewasser-Matrix war zu sehen, dass trotz der Anwesenheit anderer Wasserinhaltsstoffe die TOC-Entfernung in den Versuchen mit Neckarwasser etwas höher lag. Die Unterschiede zwischen Neckarwasser und Hohlohseewasser wurden bereits in IV-2.3 Oberflächenwasser: Filtration von Neckarwasser diskutiert. Die Messung der LC-OCD Spuren zeigte, dass Neckarwasser im Vergleich zu Hohlohseewasser eine relativ kleine Molekülgrößenverteilung von NOM hat (Abbildung IV-29: LC-OCD-Chromatogramme von Neckarwasser (Probenahme, Januar 2008) und NOM-reichem Wasser (HO 23)).

Zusätzlich war die Ionenstärke des Neckarwassers höher als die des Modellwassers mit der Hohlohseewasser-Matrix. ( $I_{\text{Neckar}} = 11,5 \text{ mmol/L}$ ,  $I_{\text{Modelllösung}} = 0,02 \text{ mmol/L}$ ). Mehrere Autoren wiesen nach, dass die Adsorption von DOM an Aktivkohle mit steigender Ionenstärke zunimmt und zweiwertige Kationen (Calcium und Magnesium) einen stärkeren Einfluss auf die Zunahme der DOM-Adsorption haben als einwertige Kationen (Natrium, Kalium) [Randtke und Jepsen 1982, Kilduff et al. 1996, u. a.]. Ein entscheidender Faktor für die bessere Adsorption von DOM an Aktivkohle bei höherer Ionenstärke ist die Kompaktierung der DOM-Moleküle aufgrund der Kompensierung von Ladungen. Kleine Moleküle können einfacher in die feinen Poren der Aktivkohle eindringen und damit die Adsorptionsplätze nicht nur an der Oberfläche der PAC sondern auch in ihren Poren belegen.



**Abbildung IV-61:** Verlauf der TOC-Entfernung und der PAC-Konzentration in Abhängigkeit von der Filtrationszeit. Versuch mit Norit SA-UF und Neckarwasser ( $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $\rho_0(\text{TOC})_{\text{Rohwasser}} = 2,8 \text{ mg/L}$ ). Permeatfluss = 3 mL/min.

- Verlauf der Permeabilität

Die Entwicklung der Permeabilität während der Filtration von Neckarwasser (Permeatfluss ca. 3 mL/min) war wie in den Versuchen mit der Hohlohseewasser-Matrix abhängig von der verwendeten Aktivkohle (Abbildung IV-62).



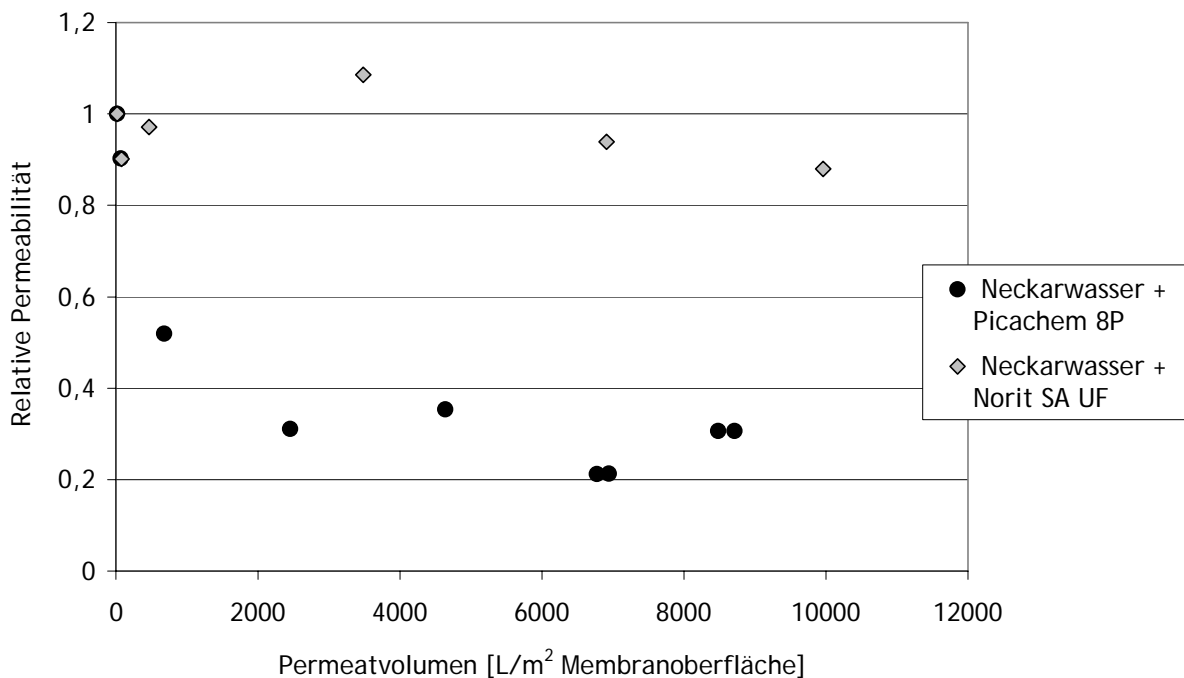


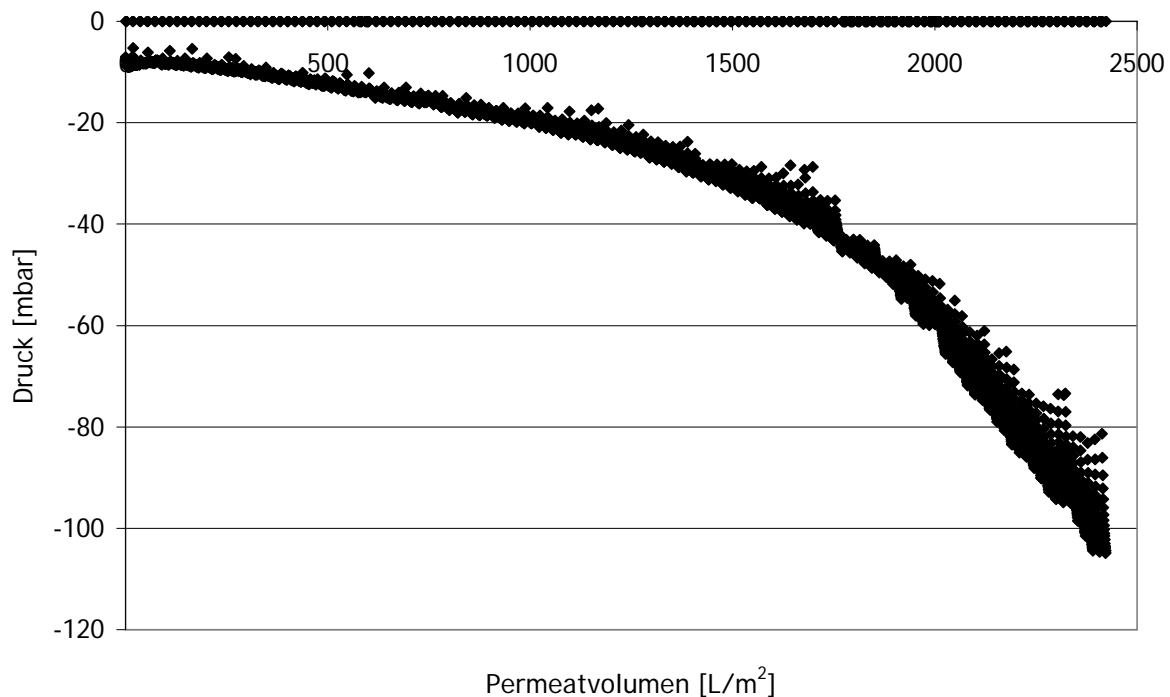
Abbildung IV-62: Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den Versuch mit Neckarwasser ( $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $\rho_0(\text{TOC})_{\text{Rohwasser}} = 2,8 \text{ mg/L}$ ). Permeatfluss = 3 mL/min.

Versuche mit Picachem 8P zeigten einen starken Rückgang der Permeabilität, ähnlich dem Rückgang der Permeabilität bei den Versuchen mit der NOM-Matrix, während bei den Versuchen mit Norit SA-UF ein deutlich geringerer Permeabilitätsverlust beobachtet wurde. Nach den Versuchen mit Norit SA-UF wurde beobachtet, dass die Deckschichten sich relativ einfach von der Membranoberfläche ablösten. Diese Beobachtung bestätigt, dass offensichtlich keine feste Anhaftung der Norit SA-UF-Partikel an der Membranoberfläche erfolgte. Die Deckschicht in dem Versuch mit Picachem 8P war hingegen relativ fest mit der Oberfläche der Membran verbunden.

Mit dem Wasser einer weiteren Probenahme (Neckar) wurden Versuche bei niedrigerem Permeatfluss durchgeführt. In diesem Fall war der Verlauf der Permeabilität während der Filtration nicht genügend aussagekräftig für die Analyse der unterschiedlichen Leistungen beider Aktivkohle/UF-Kombinationen (X. Anhang, Abbildung X-I-5 und Abbildung X-I-6). Der Verlauf des Druckes ergab jedoch eine deutlich bessere Alternative für die Auswertung der Unterschiede zwischen beiden Kombinationsverfahren.

Die Permeabilität entwickelte sich bei den Versuchen mit niedrigen Permeatflüssen (0,8 mL/min) zu deutlich geringeren Werten als bei den Versuchen mit höheren Flüssen (3 mL/min) sowohl mit Picachem 8P als auch für Norit SA-UF. Dabei waren die unterschiedlichen Eigenschaften des verwendeten Wassers von besonderer Bedeutung.

Dabei ist auch zu beachten, dass sich die Eigenschaften von Flusswässern ständig ändern. Grund hierfür sind unterschiedliche Wetterbedingungen, Temperaturen, Trocken- oder Nassperioden sowie andere Faktoren. So hatte das Neckarwasser, mit dem die zweite Reihe der Versuche durchgeführt wurde, nicht nur eine erhöhte DOC- und TOC-Konzentration sondern auch eine größere Trübung. Ein direkter Vergleich zwischen den Versuchen mit niedrigerem und höherem Permeatfluss ist damit nicht möglich. Vielmehr müssen die Versuche bei niedrigem Fluss getrennt von den Versuchen bei erhöhtem Fluss betrachtet und untereinander verglichen werden.



**Abbildung IV-63:** Verlauf des Druckes als Funktion des Permeatvolumens. Versuch mit Neckarwasser ( $\rho_o(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 3,8 \text{ mg/L}$ ,  $\rho_o(\text{TOC})_{\text{Rohwasser}} = 4,1 \text{ mg/L}$ ) und Picachem 8P. Permeatfluss =  $0,8 \text{ mL/min}$ . Datenpunkte bei Druck =  $0 \text{ mbar}$  repräsentieren Rückspülintervalle.

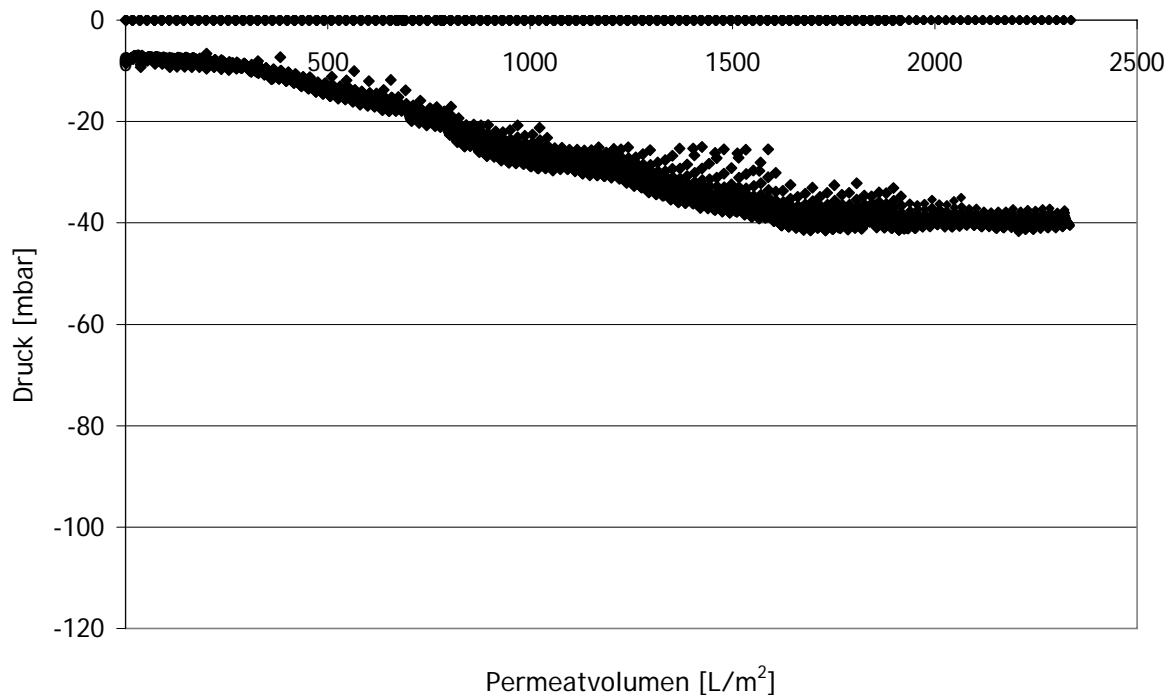
Der Verlauf des Druckes bei dem Versuch mit Picachem 8P und einem Permeatfluss von  $0,8 \text{ mL/min}$  (Abbildung IV-63) zeigt eine stetige Zunahme des für gleichbleibenden Permeatfluss notwendigen Unterdrucks. Derartige Verläufe des Druckes treten vor allem im Bereich der Dead-End Filtration auf, bei der ein stets wachsender Filterkuchen an der Membranoberfläche entsteht, der einen zusätzlichen Widerstand für den Permeatfluss darstellt. Bei dem hier durchgeführten Versuch lassen sich zwei deutliche Phasen erkennen: eine erste Phase (von 0 bis ca.  $1500 \text{ L/m}^2$  Permeatvolumen) mit einer steten aber langsamen Zunahme des Unterdruckes und eine zweite Phase mit einer abrupten Zunahme des Unterdruckes (von ca.  $1500 \text{ L/m}^2$  Permeatvolumen bis zum Ende des Versuches bei ca.  $2450 \text{ L/m}^2$ ).

In der Literatur wird bei der Filtration von Abwasser mit getauchten Membranen (MBR: Membranbioreaktoren) i. d. R. zwischen drei unterschiedlichen Filtrationsphasen unterschieden:

1. Phase, die sogenannte „Inbetriebnahme“, in der eine erhebliche Abnahme (bis 35 %) des transmembranen Druckes in den ersten Stunden der Filtration stattfinden kann. Für die Abnahme der Permeabilität in dieser Phase sind vorwiegend Adsorptionsprozesse, Verblockung der Membranporen und Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Mikroorganismen mit der Membranoberfläche verantwortlich [Zhang et al 2006].
2. Phase, die die stabile Filtrationsperiode darstellt, wird von einer langsamen Zunahme des TMPs charakterisiert. Sie kann Stunden oder Monate lang dauern. In diese Phase sind weiterhin Foulingprozesse wie z.B. Biofouling und Deckschichtbildung zu beobachten. Dabei ist die Belüftung an der Oberfläche der Membran von besonderer Bedeutung, da sie die Deckschichtbildung minimiert [Ognier et al. 2004]. Außerdem spielen die Zusammensetzung des zu filtrierenden Wassers und der Permeatfluss eine wichtige Rolle. Dieser zweite Zeitabschnitt entspricht der ersten Phase der Filtration von Neckarwasser mit Picachem 8P: die Abnahme der Filtrationsleistung ist relativ langsam.
3. Phase repräsentiert eine plötzliche und fast exponentielle Zunahme des TMPs. Die starke Zunahme des TMPs wurde von vielen Autoren beobachtet, die Untersuchungen mit getauchten Membranen in Membranbioreaktoren mit Permeatflux unterhalb des kritischen Permeatfluxes durchführten [Cho und Fane 2002, Le Clech et al. 2003, Ognier et al 2004, Zhang et al. 2006]. Cho und Fane vertreten die Meinung, dass sich aufgrund von Fouling und Deckschichtbildungsprozessen lokal verschiedene Fließgeschwindigkeiten ausbilden können. Diese lokalen Fließgeschwindigkeiten können größer als der kritische Flux der Membran sein und damit zur erheblichen Bildung von Fouling und zu einem Permeabilitätsverlust beitragen. Die zweite Filtrationsphase bei dem Versuch mit Neckarwasser und Picachem 8P kann mit der hier beschriebenen dritten Phase verglichen werden. Nach ca. 2450 L/m<sup>2</sup> Permeatvolumen, war der Unterdruck unter dem Messbereich des für die Versuche verwendeten Manometers gelangt.

Im Gegensatz dazu zeigte der Verlauf des Druckes für den Versuch mit Norit SA-UF (Abbildung IV-64) eine erste Phase von 0 bis ca. 300 L/m<sup>2</sup>, die kaum Änderungen des Druckes präsentiert, eine zweite Phase von ca. 300 bis ca. 1700 L/m<sup>2</sup>, in der eine Zunahme des Unterdruckes stattfand und eine dritte stabile Phase von ca. 1700 bis

zum Ende des Versuches bei ca. 2400 L/m<sup>2</sup>, in der die Filtration mit einem konstanten Druck lief.



**Abbildung IV-64:** Verlauf des Druckes als Funktion des Permeatvolumens. Versuch mit Neckarwasser ( $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 3,9 \text{ mg/L}$ ,  $\rho_0(\text{TOC})_{\text{Rohwasser}} = 4,1 \text{ mg/L}$ ) und Norit SA-UF. Permeatfluss = 0,8 mL/min.

Die erste und zweite Phase können als „Inbetriebnahme“ angesehen werden. Möglicherweise fanden zuerst Adsorptionsprozesse von gelösten Stoffen an der Membranoberfläche und eine Deckschichtbildung von hauptsächlich PAC-Partikeln statt. Danach, als der Unterdruck deutlicher zunahm; modifizierte sich die Struktur der Deckschicht aufgrund von Adsorptionsprozessen direkt an PAC-Partikeln. Wie bei den Versuchen mit Braunwasser beobachtet wurde, kann NOM die Durchlässigkeit der Deckschicht vermindern, da NOM meist an der Oberfläche der PAC-Partikel adsorbiert und sie untereinander vernetzen kann, woraus sich eine Kompaktierung ergibt.

Die dritte Phase ist das Produkt eines quasi unter-kritischen Permeatflux: Deckschichtbildung und andere allgemeine Foulingprozesse (z.B. Adsorption, Verblockung von Poren) stehen im Gleichgewicht oder wachsen relativ langsam. Eine stabile Permeabilität, deutlich unterhalb der Permeabilität der sauberen Membran wird bei vielen Prozessen mit getauchten Membranen beobachtet [Zhang et al. 2006]. Die Permeabilität der dritten Phase betrug ca. 1000 L/(hm<sup>2</sup>) bar. Dies entspricht annähernd der Permeabilität, die getauchte Membranen im Allgemeinen aufweisen.

REM-Aufnahmen der Deckschichten nach der Filtration von Neckarwasser mit den zwei Pulveraktivkohlen sind in Abbildung IV-65 und Abbildung IV-66 dargestellt.

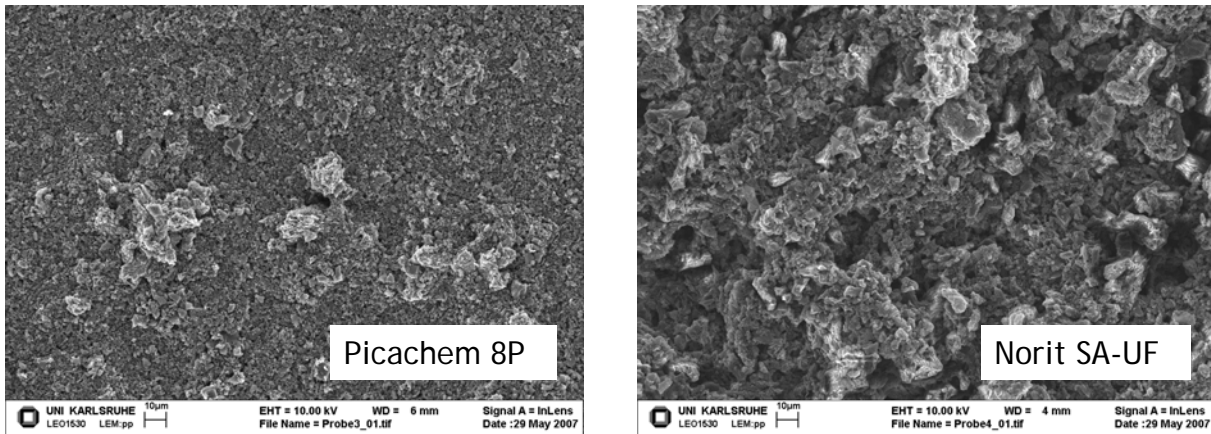


Abbildung IV-65: REM-Aufnahmen der Oberfläche der Deckschicht (Draufsicht) nach der Filtration von Neckarwasser. Permeatfluss = 3 mL/min.

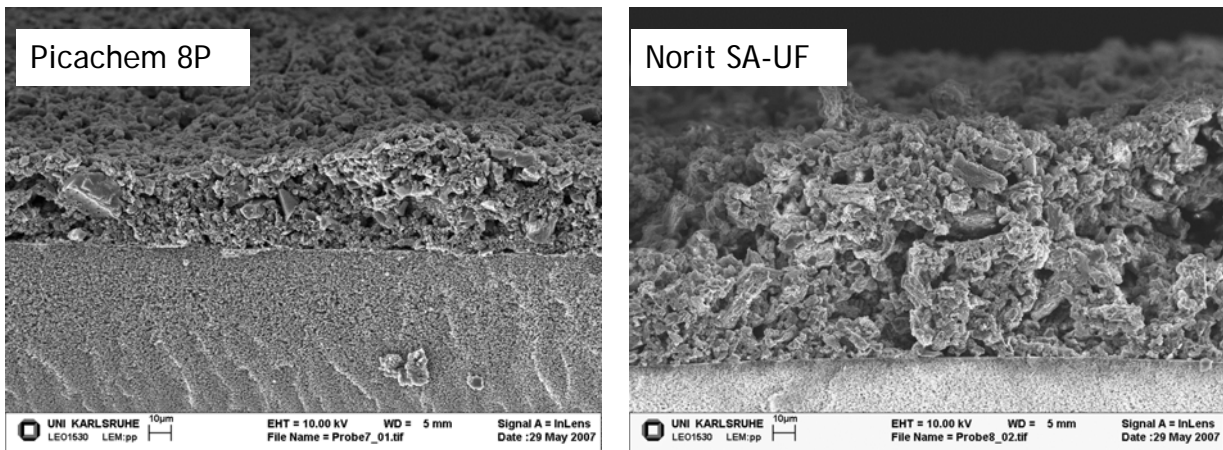


Abbildung IV-66: REM-Aufnahmen der Membranen mit Deckschichten (Querschnitt) nach der Filtration von Neckarwasser. Permeatfluss = 3mL/min.

Die während der Filtration mit Picachem 8P gebildete Deckschicht war sehr kompakt. Dies lässt sich sowohl bei den Aufnahmen des Querschnitts als auch bei den Aufnahmen der Oberfläche erkennen. Ihre Dicke betrug etwa 30  $\mu\text{m}$ .

An der Membranoberfläche war eine Anreicherung von kleinen PAC-Partikeln zu sehen (Abbildung IV-67). Da die Filtration durch Unterdruck erzeugt wird, werden kleine Partikel aufgrund der Strömungen einfacher als größere Partikel an die Membranoberfläche geführt. Die mittlere Partikelgröße der Aktivkohle Picachem 8P liegt bei 9,5  $\mu\text{m}$  mit einer engen PGV. Die Partikel, die sich an der Oberfläche angereichert haben, besaßen eine Partikelgröße unter 2  $\mu\text{m}$ . Fu und Dempsey (1998) modellierten die Deckschichtbildung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Partikelgrößen (Monodisperse Systeme, Systeme mit 2 und 3 definierten Partikelgrößen) und fanden dabei heraus, dass in Systemen mit breiterer

Partikelgrößenverteilung ein erhöhtes Oberflächenpotential der Partikel nötig ist um kompakte Deckschichten auf der Membranoberfläche zu bilden. Damit verbunden wurde beobachtet, dass kleine Partikel zunehmend auf der Oberfläche der Membran akkumulierten. Das kann zu kleineren, lokalen Porositätswerten und höheren Deckschichtwiderständen führen. Meng et al. (2007) deuten bei der Filtration mit MBR an, dass die kleinen Partikel sich an der Membranoberfläche absetzen, während die großen Partikel durch die Belüftung einfacher abgelöst werden. Die Struktur der Deckschicht ist dabei von der Saugkraft, die durch das Vakuum produziert wird, und von der Belüftung abhängig.

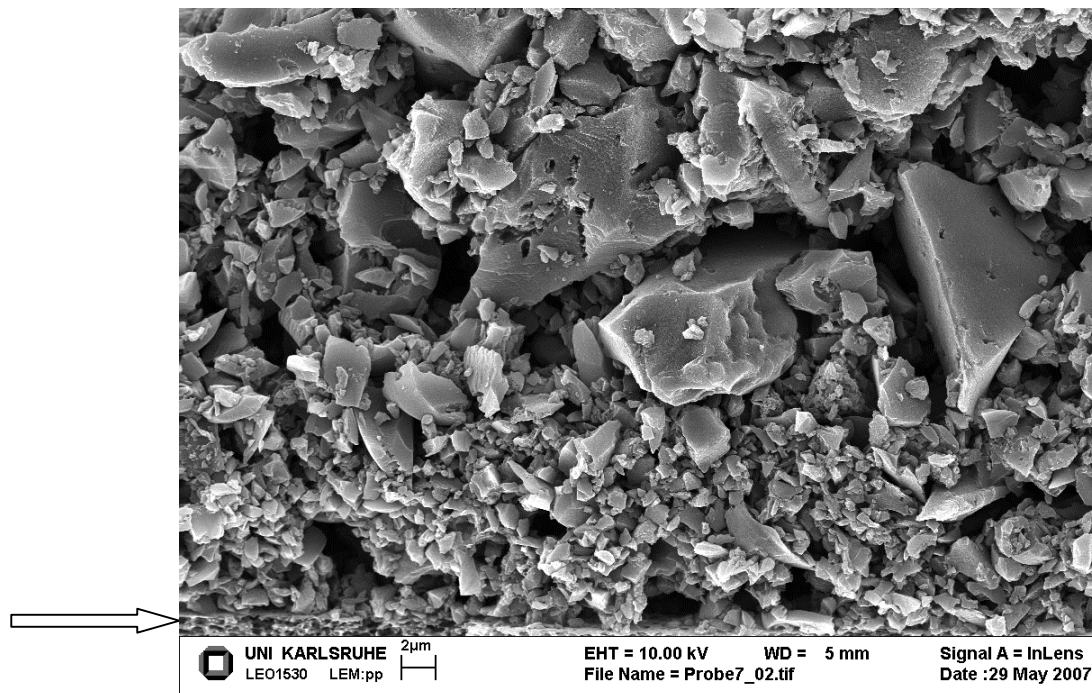


Abbildung IV-67: REM-Aufnahme der Deckschicht (Querschnitt) nach der Filtration von Neckarwasser mit Picachem 8P. Der Pfeil zeigt die Membranoberfläche.

Die Deckschichten, die sich während der Filtration mit Norit SA-UF entwickelten, waren porös (Abbildung IV-65, Abbildung IV-66 und Abbildung IV-68). In der Struktur der Deckschicht sind große Kanäle zu sehen (Abbildung IV-68). Im Gegensatz zur Deckschicht mit Picachem 8P wurde kein deutliches Muster der Partikel an der Oberfläche der Membran und in der Deckschicht beobachtet. Ein zusätzlicher Unterschied zwischen beiden Deckschichten stellte die Dicke dar. Die Deckschicht betrug nach dem Versuch mit Norit SA-UF etwa 60 µm. Damit war sie doppelt so dick und gleichzeitig deutlich durchlässiger als die Deckschicht die sich beim Versuch mit Picachem entwickelte.

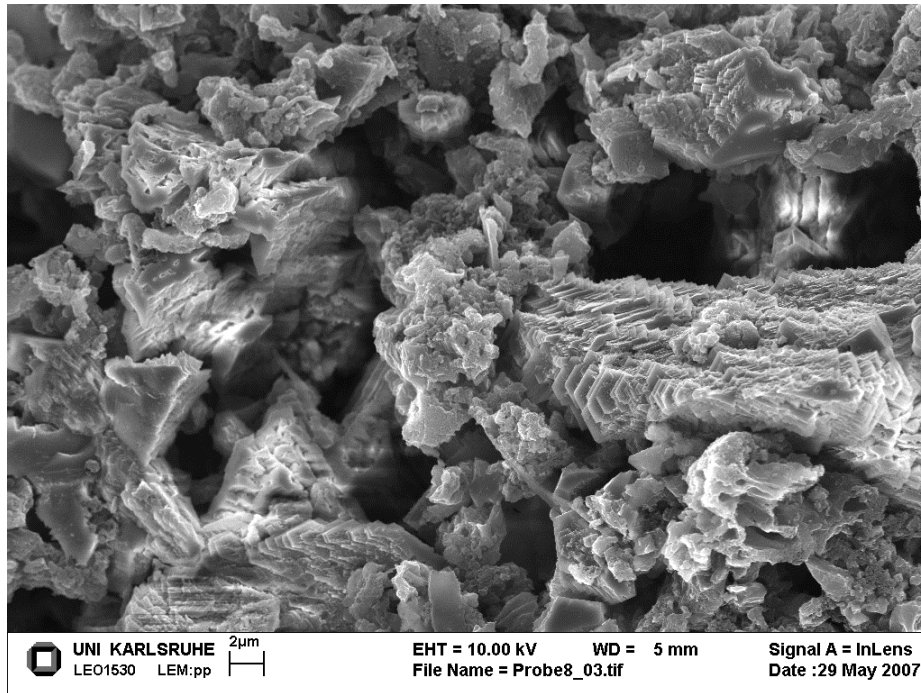


Abbildung IV-68: REM-Aufnahme der Deckschicht (Querschnitt) nach der Filtration von Neckarwasser mit Norit SA-UF.

Die Versuche mit Neckarwasser bestätigten, dass der Einsatz von Norit SA-UF im Vergleich zu Picachem 8P eine bessere Filtrationsleistung des PAC-UF Verfahrens ergibt. Die widersprüchlichen Ergebnisse in der Literatur bezüglich Filtrationsperformance und Foulingbildung bei der Anwendung der Kombination von PAC und Ultrafiltration können nach den hier durchgeführten Versuchen auf die Verwendung von PAC mit unterschiedlichen Eigenschaften und auf die Verwendung von unterschiedlichen Membranmodulen bzw. Filtrationsbedingungen zurückgeführt werden.

#### 4. Vergleich der Performance von getauchten Membranen in An- und Abwesenheit von PAC

Ein Vergleich der Filtrationsperformance zwischen den Versuchen mit und ohne Pulveraktivkohle wurde für die mit der Laboranlage und niedrigem Permeatfluss (0,8 mL/min) durchgeführten Versuche vorgenommen. Die Auswahl eines niedrigen Permeatflusses, der den realen Flüssen eines getauchten Membranmoduls entspricht, wurde anhand der Ergebnisse der Versuche mit Neckarwasser getroffen, bei denen ein starker Rückgang der Permeabilität bei höheren Permeatflüssen ( $> 0,85$  mL/min,

entsprechend Flux  $> 39 \text{ L}/(\text{hm}^2)$ ) festgestellt wurde (s. 2.3 Oberflächenwasser: Filtration von Neckarwasser).

#### 4.1 Braunwassermatrix

Die Versuche mit der Braunwassermatrix wurden durchgeführt, um den Einfluss von gelöster organischer Materie auf die Filtration mit getauchten Membranmodulen zu untersuchen. Abbildung IV-69 zeigt den Verlauf des TMPs als Funktion des Permeatvolumens für drei der Versuche, die mit der Braunwassermatrix durchgeführt wurden: Braunwasser, Braunwasser unter Zugabe von Norit SA-UF und Braunwasser unter Zugabe von Picachem 8P.

Es ist deutlich zu sehen, dass sich während des Versuches unter Zugabe von Picachem 8P im Hinblick auf den transmembranen Druck ein ungünstiger Verlauf ergibt: er ist sogar ungünstiger als bei der Filtration von Braunwasser ohne Anwendung des Kombinationsverfahrens. Da die Braunwassermatrix nur gelöste Inhaltsstoffe besaß (das Wasser wurde vor den Versuchen stets durch Membranen mit  $0,45 \mu\text{m}$  Porenweite filtriert), ist die Abnahme der Permeabilität auf Wechselwirkungen zwischen den gelösten Stoffen, der Membran und der Aktivkohle zurückzuführen. Zwei Foulingmechanismen werden in der Literatur mit gelösten Stoffen in Zusammenhang gebracht: Adsorption und Verblockung der Poren der Membran [Le Clech et al. 2006]. Die Anwesenheit von PAC führt zur Abnahme der DOC-Konzentration und somit zur Reduktion des Foulingpotentials des Wassers. Allerdings war mit dem Einsatz von Picachem 8P keine Verbesserung der Filtration zu verzeichnen. Die Anwendung von Norit SA-UF zeigte demgegenüber, dass das PAC-UF-Kombinationsverfahren nicht nur zur Entfernung von organischen Spurenstoffen und DOM, sondern auch zu einer besseren Filtrationsleistung beitragen kann. Hierbei ist die Auswahl der Aktivkohle von besonderer Bedeutung. Eine enge Partikelgrößenverteilung und kleine Partikel (ca. 100 mal größer als die Poren der verwendeten Membran) sind für die Struktur und Durchlässigkeit des PAC-Kuchens und der Foulingbildung von Vorteil, da in die Zwischenräume einer Deckschicht aus großen PAC-Partikeln, Kolloide oder kleine Partikel eindringen und ihre Durchlässigkeit reduzieren können [Zhao et al. 2005]. Norit SA-UF und Picachem besitzen, wie in den vorigen Abschnitten dargestellt wurde, eine ähnliche PGV. Deswegen müssen andere Eigenschaften der PAC für die unterschiedliche Performance verantwortlich sein. Vor allem Struktur und Ladung sollten zu dem deutlich unterschiedlichen Verhalten beitragen.



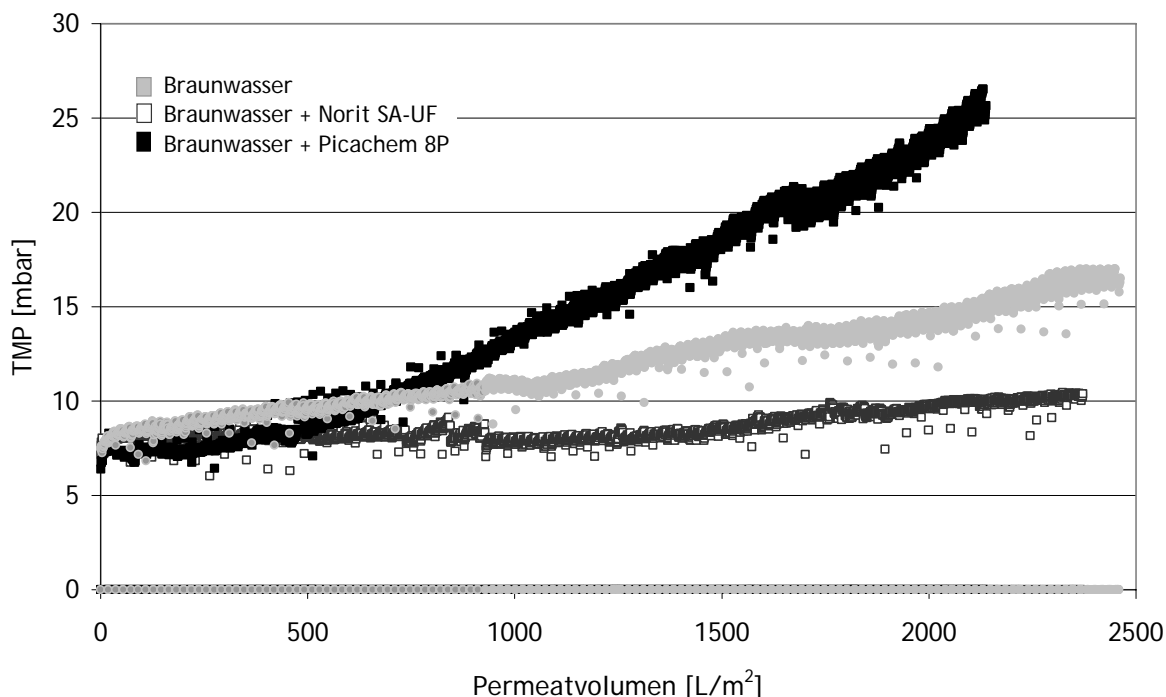
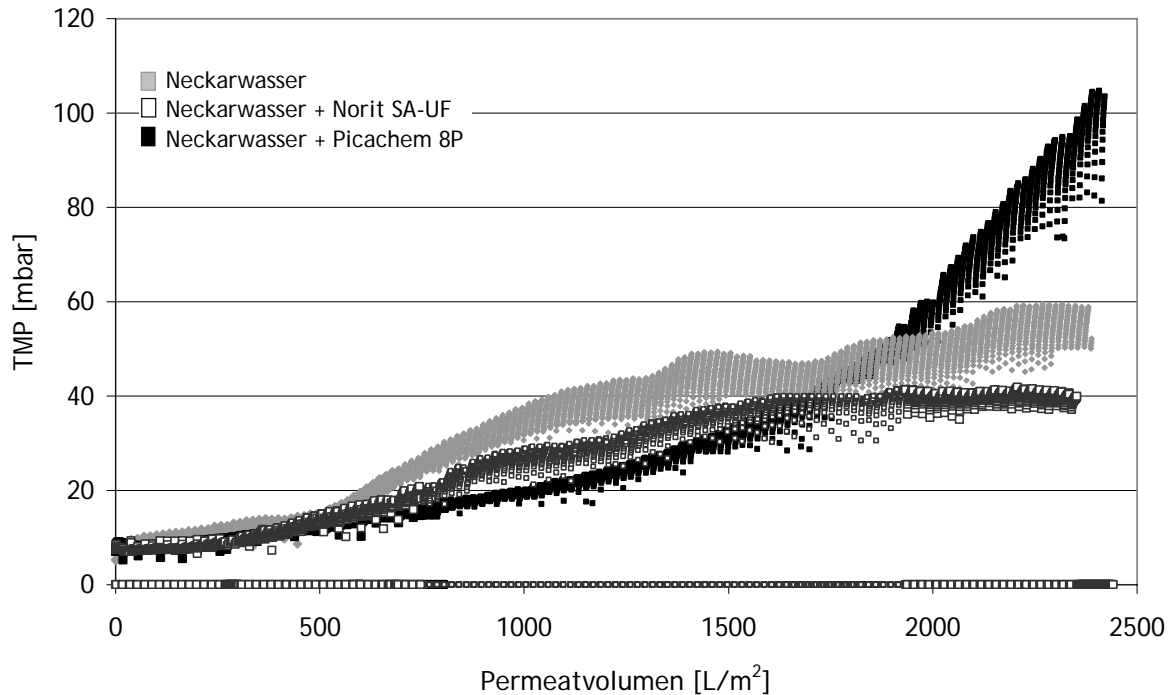


Abbildung IV-69: TMP (Transmembraner Druck) als Funktion des Permeatvolumens. Versuche mit der Braunwassermatrix mit und ohne Zugabe von PAC,  $\rho_o(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 4,2 \text{ mg/L}$ , Permeatfluss =  $0,8 \text{ mL/min}$ .

#### 4.2 Neckarwassermatrix

In Abbildung IV-70 ist der transmembrane Druck (TMP) in Abhängigkeit des filtrierte Permeatvolumens für drei der Versuche mit Neckarwasser dargestellt: a) Neckarwasser, b) Neckarwasser unter Zugabe von Picachem 8P und c) Neckarwasser unter Zugabe von Norit SA-UF. Die bessere Filtrationsleistung wurde wie bei den mit Braunwasser durchgeführten Versuchen bei dem Versuch unter Zugabe von Norit SA-UF erreicht. Allerdings fand in den Versuchen mit der Neckarwassermatrix im Vergleich zu den Versuchen mit der Braunwassermatrix eine deutliche Zunahme des TMPs und eine Stabilisierung des TMPs bei höherem Druck und entsprechend niedriger Permeabilität statt: für den gleichen Permeatfluss ( $0,8 \text{ mL/min}$ ) lag der stabile TMP unter Zugabe von Norit SA-UF bei  $10 \text{ mbar}$  für den Versuch mit Braunwassermatrix und bei  $40 \text{ mbar}$  für den Versuch mit Neckarwasser.

Das Neckarwasser beinhaltet nicht nur viel mehr Ionen als das Braunwasser, sondern auch viele partikuläre Stoffe, da das Neckarwasser nur kurzzeitig vor den Versuchen sedimentiert wurde (ca. 45 Minuten), während das Braunwasser vor den Versuchen mit Membranen ( $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  Porengröße) filtriert wurde.



**Abbildung IV-70:** TMP als Funktion des Permeatvolumens. Versuche mit Neckarwassermatrix mit und ohne Zugabe von PAC,  $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 4,2 \text{ mg/L}$ , Permeatfluss =  $0,8 \text{ mL/min}$ .

Die Anwesenheit von Ionen trägt zu der Neutralisierung der Ladungen der PAC und der Membran bei. Zusätzlich beeinflussen die Ionen die Größe und die Ladung der Huminstoffe im Wasser durch Kompensierung der negativen Ladungen (s. IV-2.2.1.2 Einfluss der Ionenstärke des Rohwassers). Damit ist die Abstoßung zwischen der Membran und der DOM geringer. Gleichzeitig kann DOM einfacher in den Poren und an der Membranoberfläche adsorbieren und zur Deckschichtbildung beitragen. Auch Partikel tragen zu einer Kuchenbildung und dem damit verbundenen erhöhten Flusswiderstand bei. Kolloide können außerdem eine Verblockung der Poren beitragen. In diesem Zusammenhang können die PAC-Partikel unterschiedlich wirken: Aktivkohle hat eine relativ abrasive Oberfläche und kann die Deckschicht teilweise abtragen. Gleichzeitig adsorbieren an PAC gelöste Stoffe (wie z.B. DOM, organische Schadstoffe), was wiederum zu Fouling-Prozessen führt. Dadurch sinkt das Foulingpotential des Rohwassers. Andererseits kann NOM die PAC-Partikel untereinander vernetzen und eine dichte Deckschicht mit erhöhtem Transportwiderstand bilden.

In diesem Zusammenhang wirkt sich der Einsatz von verschiedenen PAC unterschiedlich aus. Die Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen sind in einem wesentlichen Maße für die Leistung der PAC-UF-Kombinationsverfahren zuständig (s. IV-3.5. Performance des Hybridverfahrens für verschiedene Wassermatrices). Die PAC-Zugabe kann, abhängig von der verwendete Aktivkohle, die Bildung von Fouling und den Verlauf der Permeabilität positiv oder negativ beeinflussen.

Die Ergebnisse des Versuchs ohne Pulveraktivkohle (Abbildung IV-70, grau) zeigten zusätzlich eine relativ breite Verteilung von Druckwerten innerhalb eines Filtrationszykluses. Deswegen erscheint die Darstellung der Druckdaten als eine breite Kurve. Während des Filtrationszykluses bildete sich eine Deckschicht aufgrund der Partikel im Rohwasser, die mit der Rückspülung nur teilweise entfernbar war. Der Effekt der Partikel kann in fast allen durchgeführten Versuchen mit Neckarwasser beobachtet werden. Die Anwesenheit von PAC bewirkte die Bildung einer lockeren und durchlässigeren Deckschicht, die nur zum Teil zum Widerstand der Flusspassage beitrug.



## V. Zusammenfassung und Ausblick

### 1. Zusammenfassung

Getauchte Membranmodule gehören zu den relativ neuen Entwicklungen im Bereich der Membrantrennverfahren. Sie zeichnen sich durch eine niedrige Foulingneigung auch in Anwesenheit von Partikeln und durch eine erhöhte Beständigkeit gegenüber Biofouling aus. Weiter sind sie durch niedrige Permeatflüsse, die für einen stabilen Betrieb des Membranmoduls nötig sind, charakterisiert. Die besondere Attraktivität von getauchten Membranen liegt darin, dass aufgrund der Funktionsweise des getauchten Systems die Integration des Trennverfahrens in den Reaktionsraum sowie die Verwendung des Reaktionsraums zur gezielten Vorbereitung des Trennprozesses relativ einfach ist. Vor ca. 15 Jahren wurden erste Arbeiten publiziert, die Anwendungen getauchter Membranmodule (engl. submerged membranes) für die Abwasserbehandlung und deren Foulingverhalten beschrieben. Im Fokus der Untersuchungen stand der Einfluss von Partikeln bzw. von partikulären Stoffen auf die Performance der Membranen. Erst in den letzten 6 Jahren sind Artikel über den Einfluss von gelösten Stoffen (u. a. extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) und Huminstoffe) auf die Membranfiltration mit getauchten Modulen erschienen.

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der Wasserzusammensetzung insbesondere der gelösten organischen Materie (DOM, engl. Dissolved Organic Matter), auf die Permeabilität und den DOM-Rückhalt von getauchten Membranmodulen. Da getauchte Membranen aufgrund der Größe ihrer Poren generell nicht in der Lage sind, gelöste Spurenstoffe (z.B. pharmazeutische Rückstände oder Pestizide, molare Masse ca. 200 g/mol) zu entfernen, kann die Elimination von Spurenstoffen mit dieser Art von Membranen nur unter Anwendung von hybriden Membranprozessen wie der Kombination von Adsorption mit Ultrafiltration erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit

wurde die Auswirkung von Aktivkohlepartikeln auf die Performance von getauchten Membranmodulen und auf den Rückhalt von DOM und Spurenstoffen untersucht.

Die Untersuchungen wurden mit einem getauchten Membranmodul im Labormaßstab und mit einem Pilotmodul durchgeführt. Somit konnte die Leistung der getauchten Membran im Labormaßstab (entsprechend kleiner Feed- und Permeatfluss sowie Membranoberfläche und Versuchdauer) mit der Performance des Pilotmoduls verglichen werden.

Der erste Teil dieser Arbeit setzt sich mit der Charakterisierung unterschiedlicher Membranen auseinander. Die Charakterisierung erfolgte mit der Hilfe leistungsfähiger Methoden wie der FTIR-Spektroskopie zur Charakterisierung des Membranmaterials, der Bestimmung des Kontaktwinkels (Hydrophilie), sowie Permeabilitäts- und Permeatfluss-Messungen.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen gelösten Stoffen (Einzelstoffen als Modellsubstanzen und DOM) und der Membranoberfläche unter Zugabe von Ionen. Dabei wurde der Einfluss der Ladung der zu filtrierenden Moleküle, der Ionenstärke und der Art der Kationen auf Fouling-Prozesse und den resultierenden Rückhalt untersucht. Zusätzlich wurden die Rolle des Permeatflusses bei der Filtration mit getauchten Modulen und die Zusammenhänge zwischen Fouling, Permeatfluss und Wasserzusammensetzung analysiert.

Der dritte Teil der Arbeit befasst sich mit dem Hybridprozess unter Verwendung pulverförmiger Aktivkohlen (PAC, engl. Powdered Activated Carbon) während der Filtration mit drei wichtigen Zielen: 1) Reduzierung des Foulings bei der Filtration mit getauchten Membranen, 2) Elimination von organischen Mikroverunreinigungen, 3) Steigerung des DOM-Rückhaltes. Hierbei wurden unterschiedliche PAC charakterisiert und hinsichtlich ihrer Sorptions- und Filtrationseigenschaften bewertet um verallgemeinerbare Prinzipien zu erkennen. Die Charakterisierung der PAC erfolgte über die Messung der Partikelgrößenverteilung (PGV), der spezifischen Oberfläche (BET-Methode), der Porengrößenverteilung (Hg-Pososimetrie) und der Ladung. Außerdem wurden PAC und Membran-Deckschichten mit Hilfe von REM-Aufnahmen untersucht. Als Beispiel für Spurenstoffe wurden vier pharmazeutische Wirkstoffe ausgewählt, die unterschiedliche strukturelle und physikalisch-chemische Eigenschaften aufweisen: Clofibrinsäure, Carbamazepin, Diclofenac und das Röntgenkontrastmittel Iohexol. Die Untersuchungen wurden in drei verschiedenen Wasser-Matrices durchgeführt.

Im vierten Teil der Untersuchungen wurde die Performance der getauchten Membranen in An- und Abwesenheit von PAC analysiert.

### Charakterisierung der Membranen

Die Charakterisierung der verwendeten Membranen zeigte, dass sich die einzelnen Membranen trotz gleichen Materials und ähnlicher Trenngrenze, im Hinblick auf die Foulingbildung ganz unterschiedlich verhalten. Vor allem die Rauigkeit, aber auch die Hydrophilie der Membran spielen hierbei eine wichtige Rolle. Mit den zur Charakterisierung erhaltenen Ergebnissen wurde die Membran mit der niedrigsten Foulingneigung ausgewählt um dann die Untersuchungen im Labormaßstab durchzuführen.

Die Permeabilität der Membran der Laboranlage betrug ca. 3500 L/(hm<sup>2</sup>bar) während die Permeabilität des Pilotmoduls bei ca. 1100 L/(hm<sup>2</sup>bar) lag. Da beide Membranen ähnliche Porengrößen aufwiesen (0,1 µm bzw. 110 kDa), war vor allem der Widerstand aufgrund der Dicke der Membran für diese Unterschiede verantwortlich.

### Rückhalt gelöster organischer Stoffe durch getauchte Membranen

Bei der Filtration von mit Modellsubstanzen dotierten Wässern und von natürlichen Wässern wurde festgestellt, dass die Rückhalteeigenschaften von getauchten Membranen nicht wie die Trenngrenzen ähnlicher druckbetriebener Membranen behandelt werden können.

Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und der Membranoberfläche beeinflussen in großem Maße den Membranrückhalt. Getauchte Membranen mit negativ geladener Oberfläche sind in der Lage, geladene Substanzen zu trennen, deren molare Masse deutlich unterhalb der nominellen Trenngrenze der Membran liegen. Die Filtration von Modellsubstanzen (ca. 10.000 g/mol) zeigte, dass bei geringer Ionenstärke der Lösung und damit geringer Ladungsabschirmung der Moleküle untereinander oder zwischen Molekülen und Membran ein höherer Rückhalt resultiert. Die verbleibende Ladungsabstoßung zwischen der negativ geladenen gelösten Molekülen liefert hierfür eine gute Erklärung. Der Rückhalt von ungeladenen Molekülen ähnlicher Molmasse war deutlich niedriger.

Die Zusammensetzung des Rohwassers spielte eine wichtige Rolle für die Rückhalteeigenschaften der Membran. Die gezielte Zugabe eines Elektrolyten (NaCl) und die damit verbundene Erhöhung der Ionenstärke bewirkten die Abschirmung der negativen Ladungen der gelösten Moleküle und die Abschirmung der Ladung der Membranoberfläche. Die Summe beider Effekte vermindert die elektrostatische Abstoßung und damit den Membranrückhalt. Der Einfluss der NaCl-Zugabe war nicht nur in den Versuchen mit Modellsubstanzen zu sehen, in denen der Rückhalt eines negativ geladenen Polymers (Polymethacrylsäure) bei Zugabe von 1,8 mmol/L NaCl von 95 % auf 66 % sank, sondern auch bei den Versuchen mit Hohlhohseewasser, in

denen der DOM-Rückhalt bei Zugabe von 1,8 mmol/L NaCl innerhalb eine Stunde von ca. 85 % auf ca. 45 % abnahm.

Bei der Filtration von natürlichen Rohwässern mit hohen Ionenstärken wurde zu Beginn der Filtration ein relativ ausgeprägter DOM-Rückhalt (ca. 30%) beobachtet. In der ersten Stunde nahm der Rückhalt dann drastisch bis auf Werte unter 5 % ab. Das wird darauf zurückgeführt, dass es am Anfang der Filtration noch keine Deckschicht an der Oberfläche gibt, und die ursprüngliche negative Ladung der Membran noch vollwirksam war. Im Laufe der Filtration ändern sich die Oberflächeneigenschaften der Membran durch Abschirmung von Ladungen und Adsorption, was zu einem geringen Rückhalt führt.

### **Einfluss gelöster natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe auf das Fouling von getauchten Membranen**

Sowohl in Labor- als auch in Pilotversuchen konnte gezeigt werden, dass natürliche organische Wasserinhaltsstoffe maßgeblich für die Abnahme der Permeabilität verantwortlich sind. Dabei wurde ein Zusammenhang zwischen der DOC-Konzentration im Rohwasser und der Abnahme der Permeabilität festgestellt. Höhere DOC-Konzentrationen gingen mit einer stärkeren Abnahme der Permeabilität einher.

Als weiterer wichtiger Faktor bei Fouling-Prozessen bei der Membranfiltration ist die Ionenstärke der Lösungen. Vor allem zweiwertige Ionen, wie die wasserhärtebestimmenden Calcium-Ionen sind von besonderer Bedeutung. Bei Versuchen mit dem Pilotmodul, in denen eine Calcium-Zugabe erfolgte, wurde eine starke Adsorption von DOM an der Membranoberfläche festgestellt. Mit ihrer Zunahme war ein unmittelbarer Permeabilitätsverlust verbunden. Die Foulingbildung nahm mit höherer Ionenstärke zu. Die stärkere Ladungsabschirmung innerhalb geladener DOM-Strukturen die zu einer Verkleinerung bzw. Kompaktierung der Moleküle führt, liefert hierfür eine gute Erklärung: verkleinerte DOM-Strukturen können so in die kleinen Membranporen eindringen und diese verstopfen. Weiterhin ist davon auszugehen, dass die mit Calcium-Ionen komplexierten DOM-Moleküle besser an der zumeist negativ geladenen Membranoberfläche adsorbieren und die dort vorherrschende Ladung gegen die Lösung abschirmen.

Bei der Filtration natürlicher Wässer (Braunwasser aus dem Schwarzwald, Neckarwasser bei Heidelberg und Filtrerrückspülwasser aus der Trinkwasseraufbereitung, Karlsruhe) wurde der Einfluss des Permeatflusses auf die Performance der Membran deutlich. Niedrige Permeatvolumenströme führen zu einer geringen Bildung von Fouling- und Deckschicht, sowie einem stabilen Betrieb bei nahezu unveränderter Permeabilität. Dabei bestimmen vor allem die im Wasser



vorhandenen DOM, die Ionenstärke, die Art der Ionen des Rohwassers und die Größe, Konzentration und Art der Partikel den optimalen Permeatvolumenstrom für eine Filtration mit geringem Druck- bzw. Permeabilitätsverlust. Auch Biofouling muss bei den Untersuchungen der Membranfiltration berücksichtigt werden. Dieser Aspekt kann vor allem bei Langzeitversuchen (> 2 Monate) bedeutsam sein, da sich da sich auf Membranen Biofilme bilden können.

Ein Vergleich zwischen dem getauchten Pilotmodul und dem Labormodul zeigte, dass sich bestimmte Faktoren (z.B. Anwesenheit und Konzentration von NOM, Ionenstärke, Anwesenheit von Calcium-Ionen) in beiden Modulen ähnlich auf das Fouling auswirken. Die Unterschiede liegen im Wesentlichen im verwendeten Membranmaterial. Es sind somit nicht nur die Membrankonfigurationen (z.B. Flachmembranmodule vs. Hohlfasermodule) sondern auch stoffliche Eigenschaften, wie Oberflächenstruktur und Ladungsverteilung der verwendeten Polymermaterialien, die für den praktischen Einsatz der Membranen entscheidend sind.

### **Performance des PAC-UF-Kombinationsverfahrens**

Zur Identifizierung von Schlüsselkriterien für die Konzeption erfolgreicher Hybridsysteme zur Verbesserung von Trenneigenschaften und/oder der Performance von getauchten Membranen wurde das Beispiel der AktivkohleadSORPTION in Kombination mit Membranen gewählt. Es wurden zunächst unterschiedliche Aktivkohlen (Picachem 8P, Norit SA-UF und Pulsorb RD-90) charakterisiert und auf ihre Sorptionseigenschaften hin untersucht. In Adsorptionsversuchen mit einzelnen, nach ihrer Bedeutung und chemischen Eigenschaften ausgewählten pharmazeutischen Wirkstoffen wurde festgestellt, dass Carbamazepin am besten adsorbiert, während Clofibrinsäure die geringste Affinität zu den Aktivkohlen aufweist. Picachem 8P zeigte im Vergleich zu den weiteren untersuchten Pulveraktivkohlen sowohl eine schnellere als auch eine effizientere Entfernung der pharmazeutischen Rückstände. Weiterhin zeigten die Adsorptionsversuche mit den Lösungen, in denen alle pharmazeutische Wirkstoffe gleichzeitig vorhanden waren, dass die Konkurrenz bei der Belegung der Adsorptionsplätze eine bedeutende Rolle spielte. Nach den Versuchen zur Adsorption der Einzelsubstanzen wurden aufgrund der besseren Adsorptionseigenschaften und der grundsätzlich unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften Norit SA-UF und Picachem 8P ausgewählt.

Die Untersuchungen zur konkurrierenden Adsorption in huminstoffreichen Lösungen zeigten, dass die zusätzliche Anwesenheit gewässerrelevanter Huminstoffen die Adsorption der Arzneimittel an Picachem 8P und Norit SA-UF nicht wesentlich beeinflusste. Anhand von REM-Aufnahmen und der Messung der Porengrößenverteilung konnte gezeigt werden, dass Norit SA-UF einen sehr hohen Anteil von Makroporen

(Durchmesser > 50 nm) aufweist, in die Huminstoffmoleküle eindringen und in denen sie adsorbieren können. Picachem 8P besitzt einen hohen Anteil von Meso- und Mikroporen (< 10 nm). Die kleinen Poren behindern die Adsorption der Huminstoffe, da sie ein Eindringen der Huminstoffmoleküle nicht zulassen. Konsequenterweise muss bei der konkurrierenden Adsorption die Größe der Sorptiv-Moleküle im Hinblick auf die Porengrößenverteilung des Adsorbens berücksichtigt werden. So werden durch größere Moleküle die kleinen Poren verstopft und damit können Adsorptionsprozesse verhindert werden.

Um den Einfluss der Partikelgröße sowie der Partikelgrößenverteilung auf die Trennleistung der Membran zu untersuchen wurden drei PAC mit ähnlichen Oberflächeneigenschaften, aber unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen gewählt. Die Aktivkohle mit der engsten Partikelgrößenverteilung (Picachem 8P) hatte die kleinste Neigung zur Foulingbildung. In den Versuchen mit Picachem 8P mit 30 Minuten Betrieb /30 Sekunden Rückspülung wurde kein deutlicher Rückgang der Permeabilität bis zu ca. 7000 L/m<sup>2</sup> Permeatvolumen beobachtet. Für die anderen untersuchten Aktivkohlen (mit breiterer Partikelgrößenverteilung und kleineren Partikeln als Picachem 8P) erwiesen sich andere Filtrations-/Rückspülungsintervalle als optimal. Diese Aktivkohlen führten zu einem großen Anteil an irreversiblen Fouling: Pulsorb RD90 (breite Partikelgrößenverteilung) zwischen 15 % und 60 % und RD90G (gemalenes Pulsorb RD90, kleine Partikel und enge Partikelgrößenverteilung) zwischen 13 % und 30 %, abhängig von den Rückspülintervallen. Die kleinen Partikel, die in RD90G und Pulsorb vorhanden sind, konnten die Membranporen leichter verstopfen und eine dichtere Deckschicht bilden. Da die REM-Aufnahmen zeigen, dass in den Membranporen kaum Partikel vorhanden sind, ist der Rückgang der Permeabilität auf eine mehr oder weniger kompakte Deckschichtbildung zurückzuführen. Es kann gefolgert werden, dass das gleichzeitige Vorliegen von kleinen und großen Partikeln (breite Partikelgrößenverteilung), wie es z.B. bei Pulsorb RD90 der Fall ist, zu verhältnismäßig dicken und kompakten Deckschichten führt, welche die Membranpermeabilität verringert.

Die Untersuchung des PAC-UF-Kombinationsverfahrens mit unterschiedlichen Wässern wurde mit der Pulveraktivkohle Picachem 8P (Pica, Frankreich) und mit der Pulveraktivkohle Norit SA-UF (Norit, Niederlande) durchgeführt. Die Zugabe von PAC betrug 10 mg/L, und die Ausbeute des Kombinationsverfahrens lag bei ca. 91 %.

Die Entfernung der pharmazeutischen Wirkstoffe lag nach den Einführungsphase zur Stabilisierung (zwischen 18 Stunden und 2 Tagen) der Anlage bei mehr als 99 % für Carbamazepin und Diclofenac und bei mehr als 97 % für Clofibrinsäure für alle durchgeführten Versuche, unabhängig von der Wassermatrix und der verwendeten

PAC. Wie erwartet waren die Entfernungsraten stark von der PAC-Konzentration im Prozesstank abhängig.

Der DOM-Rückhalt bei der PAC-UF-Kombination war aufgrund der unterschiedlichen Struktur der verwendeten PAC für jede Aktivkohle verschieden. Die Entfernung von DOM durch Norit SA-UF war stets größer als die durch Picachem 8P. Bei den Versuchen mit der Braunwassermatrix lag der DOM-Rückhalt zwischen 45 % und 55 % bei Anwendung von Picachem 8P und bei ca. 65 % bei Anwendung von Norit SA-UF. Die Versuche mit Flusswasser ergaben einen DOM-Rückhalt von ca. 70 %. Im Vergleich zu dem verwendeten Hohlohseewasser zeigt das Neckarwasser relativ kleinere DOM-Molekülgrößen. Zusätzlich ist die Ionenstärke des Neckarwassers deutlich höher als die Ionenstärke des Hohlohseewassers. In Lösungen mit höherer Ionenstärke ist die Adsorption von DOM an Aktivkohle stärker.

Der Verlauf der Permeabilität in den Versuchen mit Braunwasser und Oberflächenwasser war stark von der verwendeten PAC abhängig. In den Versuchen mit Braunwasser verursachte der Einsatz von Picachem 8P eine starke Abnahme der Permeabilität der Membran. Auf der Membranoberfläche bildete sich eine sehr kompakte und dicke Deckschicht. Eine mögliche Ursache für den erhöhten Rückgang der Permeabilität bei Kombination von PAC und Ultrafiltration könnte die Agglomeration von Pulveraktivkohle mit NOM sein. Die Aktivkohle bildet eine poröse Struktur, NOM adsorbiert an die Aktivkohle und verdichtet gleichzeitig die kleinen Räume zwischen den Partikeln. NOM kann die PAC-Partikel untereinander und mit der Membranoberfläche „vernetzen“. Somit werden auch die Partikel zu einem bedeutenden Faktor für die Bildung von Fouling bei der Anwendung des PAC-UF-Hybridverfahrens mit getauchten Membranmodulen. Die Filtration mit Norit SA-UF zeigte ein davon abweichendes Verhalten. Die Abnahme der Permeabilität während der Filtration war sehr gering. Außerdem war in den Versuchen mit Norit SA-UF deutlich zu sehen, dass sich zum Versuchsende die Deckschicht von selbst ablöste. Unterschiede in den Adsorptionseigenschaften und der Struktur der verwendeten Aktivkohlen müssen die Ursachen für die unterschiedliche Performance der Filtration sein.

Auch die Versuche mit Flusswasser (Neckarwasser) zeigten, dass die Aktivkohle für den Rückgang der Permeabilität der Membran eine bedeutende Rolle spielt. Dabei wurde in den Versuchen mit Norit SA-UF, wie in den Versuchen mit Hohlohseewasser, ein deutlich niedrigerer Permeabilitätsverlust beobachtet als in Versuchen mit Picachem 8P.

Es ist nicht vollständig geklärt, welche Parameter für die gute Performance des Systems mit Norit SA-UF im Detail verantwortlich sind. Untersuchungen der Eigenschaften von beiden PAC deuten darauf hin, dass die großen Unterschiede in der

Struktur der Aktivkohlen (Norit SA-UF hat eine makroporöse Oberfläche) und in der Ladung der Aktivkohlen liegen. Norit SA-UF ist etwas stärker negativ geladen und besitzt mehr basische Gruppen an der Oberfläche. Membranen für die Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung sind in der Regel negativ geladen, um Fouling durch negativ geladene, gelöste Kolloide zu vermeiden. Abstoßung zwischen PAC-Partikeln und der Membranoberfläche können somit auch zu geringerer Deckschichtbildung und sogar zur Ablösung der Deckschicht von der Membranoberfläche führen.

### **Vergleich der Versuche in An- und Abwesenheit von PAC**

Die Zugabe von PAC kann die Leistung der Filtration mit getauchten Membranen abhängig von der gewählten PAC verschlechtern oder verbessern. Die Anwendung von Norit SA-UF zeigte, dass unabhängig von der Wassermatrix die PAC-Zugabe nicht nur zur Entfernung von Spurenstoffen und DOM, sondern auch zu einer besseren Filtrationsleistung beitragen kann. Im Gegensatz dazu führte der Einsatz von Picachem zu einer deutlichen Verschlechterung der Permeabilität. Die Abnahme der Permeabilität bei den Versuchen mit Picachem 8P war drastischer als die Abnahme der Permeabilität bei der Filtration von Wässern ohne Zugabe von PAC. Dieses Ergebnis zeigt, dass es unumgänglich ist, die verfahrenstechnischen Komponenten eines Hybridsystems (PAC-UF-Membran) nicht nur an den gegebenen Zielvorgaben auszurichten, sondern auch gründlich aufeinander abzustimmen, um optimale Trenneffekte und Betriebsbedingungen zu erreichen.

## 2. Ausblick

Die Entfernung von natürlicher organischer Materie (NOM) mit dem Ziel der Reduzierung der Färbung von Wasser und der Verringerung der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten ist ein wichtiger Bestandteil der Trinkwasseraufbereitung. Dafür werden Verfahren wie z.B. Flockung, Oxidation, Adsorption an Aktivkohle eingesetzt. Die in dieser Dissertation gezeigten Ergebnisse präsentieren einen ersten Einstieg für den Einsatz von getauchten Membranen für die Elimination von gelöster organischer Materie (DOM) aus Wässern mit geringer Ionenstärke. Negativ geladene getauchte Membranen mit großer Trenngrenze (oder MWCO, engl. Molecular Weight Cut Off) können auf Grund von elektrostatischen Abstoßungen zwischen den DOM-Molekülen und der Membran diese teilweise entfernen. Dabei sollte die genaue Zusammensetzung des Wassers betrachtet werden, da die Konzentration von zwei- und dreiwertigen Kationen von entscheidender Bedeutung für die Foulingneigung und Deckschichtbildung sowie für den DOM-Rückhalt ist.

Weiterhin haben sich als Produkt dieser Arbeit viele interessante Fragenstellungen und Anregungen ergeben, die im Rahmen dieser Arbeit nicht vertieft werden konnten:

*Einfluss unterschiedlicher Ionen.* Zur Klärung der Rolle von Kationen bei der Filtration mit getauchten Membranen wurden lediglich  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  untersucht. Versuche unter Zugabe anderer Kationen bzw. Anionen sollten einen besseren Überblick über die Bedeutung der einzelnen Ionen und der DOM-Metall-Verbindungen bei der Filtration mit getauchten Membranmodulen ermöglichen.

*Filtrationsbedingungen als Einflussparameter für den Membranrückhalt.* Die Filtrationsbedingungen (Permeatfluss, Belüftung, Filtrationsmodus: konstanter Fluss vs. konstanter Druck) beeinflussen den Verlauf der Permeabilität einer Membran. Allerdings können sie auch den Membranrückhalt beeinflussen, da z.B. erhöhte Permeatflüsse Adsorptionsprozesse an der Membranoberfläche hervorrufen und beschleunigen können. Damit ändern sich die Eigenschaften der Membran, und der Einfluss von Wechselwirkungen wird minimiert. Die Untersuchung des Einflusses der Filtrationsbedingungen auf den Membranrückhalt kann einen wertvollen Beitrag zur Erforschung der Rückhaltmechanismen von getauchten Membranen leisten.

*Einfluss weiterer PAC-Eigenschaften auf die Bildung von Fouling und Deckschichten.* Die Eigenschaften der PAC spielen eine sehr wichtige Rolle in der Performance des PAC-UF Verfahrens. Dabei sind Ladung und Oberflächenstruktur (inklusive Porengrößenverteilung) von besonderer Bedeutung. Eine ausführliche Charakterisierung verschiedener Pulveraktivkohlen und die Suche nach

Zusammenhängen zwischen Membranleistung, Deckschicht-/Foulingbildung und PAC-Eigenschaften kann zu einer breiten Anwendung des PAC-UF-Kombinationsverfahrens beitragen.

*Langzeitversuche: PAC-UF mit getauchten Membranen als Bioreaktor.* In dieser Arbeit wurde der Schwerpunkt auf die Aufbereitung wenig belasteter Wässer gelegt. Da getauchte Membranen in offene Behälter eingetaucht werden und das Wasser während einer relativ langen Verweilzeit im Tank bleibt, kann dieser Tank wie bei der Abwasserbehandlung als Bioreaktor fungieren. Dazu begünstigt die Anwesenheit von Aktivkohle das Wachstum von Mikroorganismen. Infolgedessen sollte der Einfluss der Mikrobiologie auf die Membranfiltration und die Membranen bzw. auf den PAC-Rückhalt überprüft werden. Weiterhin bietet der Einsatz des PAC-UF-Verfahrens in MBR oder als Kombinationsverfahren für ein „Polishing“ von Kläranlagen-Abläufen eine sehr interessante Alternative, die zur Elimination von Restverschmutzungen (z.B. pharmazeutische Wirkstoffe, CSB) beitragen kann.

*Anwendung anderer Sorbentien in Kombination mit UF-Membranen für die Entfernung spezieller Schadstoffe.* Getauchte Membranen bieten viele Möglichkeiten für Kombinationsverfahren mit pulverförmigen Sorbentien. Dabei ist der Einsatz bestimmter pulverförmiger Sorbentien (Ionenaustauscher, Metalloxide, Tonminerale) für die Elimination ausgewählter Schadstoffe von besonderem Interesse. Vor allem müssen hier sowohl die Wechselwirkung zwischen Membran und pulverförmigen Sorbentien als auch die Performance der Membran berücksichtigt werden.

*Regeneration von Pulveraktivkohle.* Beim Einsatz des PAC-UF-Verfahrens ist das Problem der Regeneration, Wiederverwendung und Entsorgung der verwendeten Aktivkohle zu lösen. Daher sollte der Frage nach einer in-situ-Regeneration der Adsorbentien nachgegangen werden. Pulverförmige Aktivkohle wird in der Regel verbrannt, da eine Regeneration als nicht wirtschaftlich gilt. Eine mögliche Regeneration beispielsweise mit Hilfe einer Ozonung könnte die an der Aktivkohle adsorbierten Schadstoffe entfernen, und das Adsorbens könnte im Kreislauf geführt werden. Weiterhin würde dadurch auch die Vermehrung von Mikroorganismen im Konzentratkreislauf der Anlage verhindert werden. Alternativ wäre die Regeneration von Aktivkohle durch Wasserdampf und Druck oder Säure zu untersuchen.

## VI. Literatur

- Adam, N.K. (1949): *Physics and Chemistry of Surfaces*, third edition. Oxford University Press, London
- Adham, S.S., Snoeyink, V.L., Clark, M.M., Bersillon, J.-L. (1991): *Predicting and Verifying Organics Removal by PAC in an Ultrafiltration System*, J. AWWA, 81-91
- Adin, A., Dean, L., Bonner, F., Nasser, A. and Huberman, Z. (2002): *Characterization and Destabilization of Spent Filter Backwash Water Particles*, Wat. Sci. Technol.: Water Supply 2, 115-122
- Aiken, G.R. and Cotsaris, E. (1995): *Soil and Hydrology: Their Effect on NOM*, J. AWWA 87, 36-45
- Arora, H., Di Giovanni, G., Lechevallier, M. (2001): *Spent Filter Backwash Water Contaminants and Treatment Strategies*, J. AWWA 93 (5), 100-113
- Artinger, R.; Kienzler, B.; Schüßler, W. and Kim, J.I. (1998): *Effects of Humic Substances on the <sup>241</sup>Am Migration in a Sandy Aquifer: Column Experiments with Gorleben Groundwater/Sediment Systems*, J. Cont. Hydrol. 35, 261-275.
- Bacchin, P., Almar, P., Sanchez, V. (1995): *Model for Colloidal Fouling of Membranes*, AIChE Journal 41, 368-376
- Bacchin, P., Aimar, P. and Field, R.W. (2006): *Critical and Sustainable Fluxes: Theory, Experiments and Applications*, J. Memb. Sci. 281, 42-69
- Baker, R. W. (2004): *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO 19 8SQ, England, second edition
- Bandosz, T.J., Jagiello, J., Contescu, C. and Schwarz, J.A. (1993): *Characterization of the Surfaces of Activated Carbons in Terms of their Acidity Constant Distributions*, Carbon 31, 1193- 1202

- Bargeman, G., Vollenbroek, J.M., Straatsma, J., Schroën, C.G.P.H., Boom, R.M. (2005): *Nanofiltration of multi-Component Feeds. Interactions between Neutral and Charged Components and their Effect on Retention*, J. Memb. Sci. 247, 11-20
- Bartell, F.E. and Shepard, J.W. (1953): *Surface Roughness as Related to Hysteresis of Contact Angles. I. The System Paraffin-Water-Air*, J. Phys. Chem. 57, 211-215
- Baudin, I., Campos, C., Lainé, J. M. (2001): *Removal of Organic Matter by the PAC-UF Process: First Two Years of a Full-Scale Application*, Wat. Sci. Tech.: Water Supply 1, 253-263
- Bernard, A., Carbonnelle, S., Michel, O., Higuët, S., Burbure, C.D., Buchet, J.-P., Hermans, C., Dumont, X. and Doyle, I. (2003): *Lung Hyperpermeability and Asthma Prevalence in Schoolchildren: Unexpected Associations with the Attendance at Indoor Chlorinated Swimming Pools*, Occup. Environ. Med. 60, 385-394
- Best, G., Singh, M., Mourato, D. and Chang Y.J. (2001): *Application of Immersed Ultrafiltration Membranes for Organic Removal and Disinfection by-Product Reduction*, Wat. Sci. Technol.: Water Supply 1, 221-231
- Bohrer, M.P., Deen, W.M., Robertson, C.R., Troy, J.L. and Brenner, B.M. (1979): *Influence of Molecular Configuration on the Passage of Macromolecules across the Glomerular Capillary Wall*, J. Gen. Physiol. 74, 583-593
- Boehm, H.-P., Diehl, E., Heck, W., Sappok, R. (1964): *Surface Oxides of Carbon*, Angewandte Chemie international Edition 3, 669-677
- Brookes, A., Jefferson, B, Guglielmi, G., Judd, S.J. (2006): *Sustainable Flux Fouling in a Membrane Bioreactor: Impact of Flux and MLSS*, Sep. Sci. Technol. 41, 1279-1291
- Brucker (1995): *Benutzer-Handbuch*, IFS 28/ IFS 555 EQUINOX
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. (1938): *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. of American Chemical Society 60, 309-319
- Butler, J.A.V. and Ockrent, C. (1930): *Studies in Electrocapillarity III*, J. Phys. Chem. 34, 2841-2859
- Campos, C., Mariñas, B.J., Snoeyink, V.L., Baudin, I. and Lainé, J.M. (1998): *Adsorption of Organic Compounds in CRISTAL Process*, Desalination 117, 265-271
- Causserand, C., Rouaix, S., Akbari, A., Aimar, P. (2004): *Improvement of a Method for the Characterization of Ultrafiltration Membranes by Measurements of Tracers Retention*, J. Memb. Sci. 238, 177-190
- Cassie A.B.D. and Baxter, S. (1944): *Wettability of Porous Surfaces*, trans. Faraday Soc. 40, 546-551
- Cheremisinoff, N.P. (2002): *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, Butterworth-Heinemann Verlag, USA
- Childress, A.E. and Elimelech, M. (2000): *Relating Nanofiltration Membrane Performance to Membrane Charge (Electrokinetic) Characteristics*, Environ. Sci. Technol. 34, 3710-3716



- Cho, J., Amy, G. and Pellegrino, J. (1999): *Membrane Filtration of Natural Organic Matter: Initial Comparison of Rejection and Flux Decline Characteristics with Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes*, Wat. Res. 33, 2517-2526
- Cho, J., Amy, G. and Pellegrino, J. (2000): *Membrane Filtration of Natural Organic Matter: Factors and Mechanisms Affecting Rejection and Flux Decline with Charged Ultrafiltration Membranes*, J. Memb. Sci. 164, 89-110
- Cho, B.D., Fane, A.G. (2002): *Fouling Transients in Nominally Sub-Critically Flux Operation of a Membrane Bioreactor*, J. Memb. Sci. 209, 291-403
- Choi, S., Kim, S., Yoon, J., Ahn, K., Lee, S. (2003): *Particle Behaviour in Air Agitation Submerged membrane Filtration*, Desalination 158, 181-188
- Christensen, J.B., Jensen, D.L. and Christensen, T.H. (1996): *Effect of Dissolved Organic Carbon on Mobility of Cadmium, Nickel and Zinc in Leachate Polluted Groundwater*, Wat. Res. 30, 3037-3049
- Cornwell, D. A. and Macphee, M. J. (2001): *Effects of Spent Filter Backwash Recycle on Cryptosporidium Removal*, J. AWWA 93, 153-162
- Coté, P., Mourato, D., Schneider, C., Zsirai, I. (2001): *Immersed Membran Ultrafiltration for Tertiary Treatment of Sewage Effluent*, Proceedings of the Conference on Membrane Technology for Wastewater Reclamation and Reuse, Tel-Aviv, 12-20
- Crittenden, J.C., Weber, W.J. (1978): *Model for Design of Multicomponent Adsorption Systems*, J. Environ. Eng. 104, 1175-1195
- Crittenden, J.C., Luft, P. and Hand, D.W. (1985): *Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria in Background Mixtures of Unknown Composition*, Wat. Res. 19, 1537-1548
- Dal Pozzo, A., Donzelli, G., Rodriguez, L., Tajana, A. (1989): *"In Vitro" Model for the Evaluation of Drug Distribution and Plasma Protein-Binding Relationships*, Int. J. Pharm. 50, 91-180
- Dastgheib, S.A., Karanfil, T., Cheng, W. (2004): *Tailoring Activated Carbons for Enhanced Removal of Natural Organic Matter from Natural Waters*, Carbon 42, 547-557
- DIN EN 12903, (2003): *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Pulver-Aktivkohle*; DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin
- Ding, L., Mariñas, B.J., Shideman, L.C. and Snoeyink, V.L. (2006): *Competitive Effects of natural Organic Matter: Parametrization and Verification of the Three-Component Adsorption Model COMPSORB*, Environ. Sci. Technol. 40, 350-356
- Doll, T. and Frimmel, F.H. (2005): *Cross-flow microfiltration with periodical backwashing for photocatalytic degradation of pharmaceuticals and diagnostic residues -evaluation of the long term stability of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>*, Wat. Res. 39, 847-854
- Eilers, L. (2000): *Verfahrenskombination von Nanofiltration und Adsorption an Pulverkohle zur kontinuierlichen Abwasserreinigung*. Dissertation, RWTH Aachen

European Agency for the Evaluation of Medicinal Products (2001): *Discussion Paper on Environmental Risk Assessment of Nongenetically Modified Organism (non-GMO) Containing Medicinal Products for Human Use*; CPMP/SWP/4447/00 draft; 25 January 2001; [www.emea.eu.int/pdfs/human/swp/444700en.pdf](http://www.emea.eu.int/pdfs/human/swp/444700en.pdf)

Evans, P. J., Bird, M. R., Pihlajamaeki, A., Nystroem, M. (2008): *The Influence of Hydrophobicity, Roughness and Charge upon Ultrafiltration Membranes for Black Tea Liquor Clarification*, J. Memb. Sci. 313, 250-262

Extrand, C.W. (2002): *Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces*, Langmuir 18, 7991-7999

Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B. (1995): *Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling*, J. Memb. Sci. 100, 259-272.

Flores, V. and Cabassud, C. (1999): *A Hybrid Membrane Process for Cu (II) Removal from Industrial Waste Water*, Desalination 126, 101-108.

Freundlich, H. M.F. (1906): *Über die Adsorption in Lösungen*, Z. Phys. Chem. 57, 387-470

Frimmel, F.H., Saravia, F., Gorenflo, A. (2004): *NOM Removal from Different Raw Waters by Membrane Filtration*, Wat. Sci. Technol.: Water Supply 4, 165-174

Frimmel, F.H., Lankes, U., Lüdemann, H.-D. and Müller, M. (2005): *Structural Characterization of Humic Substances from Waste Water*. In: Ghabbour, E.A. and Davies, G. (Herausgeber): "Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation", 3-22. Taylor & Francis Books Inc, New York.

Fu, L.F. and Dempsey, B.A. (1998): *Modeling the Effect of Particle Size and Charge on the Structure of the Filter Cake in Ultrafiltration*, J. Memb. Sci. 149, 221-240

Gimbel, R., Panglisch, S., Loi-Brügger, A. (2007): *State of the Art of Membrane Technology to Produce Drinking Water*. In: Melin, T., Pinnekamp, J., Dohmann, M.: „Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung: 7. Aachener Tagung Wasser und Membranen“, Aachen.

Gordalla, B.C. und Frimmel, F.H. (1999): *Wasserkreislauf und Wassernutzung*. In: Frimmel F.H. (Hrsg.), Wasser und Gewässer: Ein Handbuch, Heidelberg, Berlin: Spektrum, Akad. Verl.

Gornik, V., Behringer, K., Kölb, B. und Exner, M. (2000): *Erster Giardiasisausbruch im Zusammenhang mit kontaminierten Trinkwasser in Deutschland*, Bundesgesundheitsbl. Gesundheitsforsch. Gesundheitsschutz, 4, 351-357

Goss, K-U. (2003): *The Octanol/Water Partitioning Coefficient - The Remedy of Environmental Chemistry?*, Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 15, 273-279

Gorenflo, A. (2003): *Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration*, Dissertation, Universität Karlsruhe

Haavaldsen, J., Nordal, V. and Kelly, M. (1983): *X-ray Contrast Agents. I. Synthesis of Some Derivatives of 5-amino-2,4,6-triiodoisophthalamide*, Acta Pharm. Suec. 20, 219-232

- Halling-Sørensen, B., Nors-Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C., Jørgensen, S.E. (1998): *Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review*, Chemosphere 36, 357-393
- Haghseresht, F. and Lu, G.Q. (1998): *Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents*, Energy & Fuels 12, 1100-1107
- Heberer, T. and Stan, H.-J. (1998): *Pharmaceutical Residues in an Aquatic System*, Wasser & Boden 50, 20-25
- Heberer, T. (2002): *Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: a Review of Recent Research Data*, Tox. Letters 131, 5-17
- Hoffmann, T. (2004): *Kolloide: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Chemie in unserer Zeit 38, 24-35
- Hogekamp, S.H. (1997): *Über eine modifizierte Strahlagglomerationsanlage zur Herstellung schnell dispergierbarer Pulver*, Dissertation, Universität Karlsruhe
- Hölzel, G. (1980): *Untersuchungen zum Einfluss der Struktur von Aktivkohlen auf die Sorption Organischer Wasserinhaltsstoffe*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
- Hong, S., Faibish, R.S. and Elimelech, M. (1997): *Kinetics of Permeate Flux Decline in Crossflow Membrane Filtration of Colloidal Suspensions*, J. Colloid and Interface Science 196, 267-277
- Howe, K.J. and Clark, M.M. (2002): *Fouling of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes by Natural Waters*, Environ. Sci. Technol. 36, 3571-3576
- Howell, J.A. (1995): *Sub-critical Flux Operation of Microfiltration*, J. Memb. Sci. 107, 265-171
- Huber, S. A. und Frimmel, F. H. (1996): *Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC-DOC): Ein Rasches und Aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung Hydrophiler Organischer Wasserinhaltsstoffe*, Vom Wasser 86, 277-290
- Jacangelo, J.G., Adham, S.S., Laine, J-M. (1995): *Mechanism of Cryptosporidium, Giardia and MS2 Virus Removal by MF and UF*, J. AWWA 87, 107-121
- Jacangelo, J.G., Trussel, R.R., Watson, M. (1997): *Role of Membrane Technology in Drinking Water Treatment in the United States*, Desalination 113, 119-127
- Jack, A.M., Clark, M.J. (1998): *Using PAC-UF to Treat a Low-Quality Surface Water*, J. AWWA 90, 83-95
- Jobling, S. (1998): *Natural and Anthropogenic Environmental Estrogens: The Scientific Basis for Risk Assessment. Review of Suggested Testing Methods for Endocrine-Disrupting Chemicals*, Pure and Applied Chemistry 70, 1805-1827
- Jobling, S., Nolan, M., Tyler, C.R., Brighty, G., Sumpter, J.P. (2002): *Widespread Sexual Disruption in Wild Fish*, Environ. Sci. Technol. 32, 2498-2506

- Jucker, C. and Clark, M.M. (1994): *Adsorption of aquatic humic substances on Hydrophobic Ultrafiltration Membranes*, J. Memb. Sci. 97, 37-52
- Kaiya, Y., Itohb, Y., Fujitac, K. and Takizawad, S. (1996): *Study of Fouling Materials in the Membrane Treatment Process for Potable Water*, Desalination 106, 71-77
- Kienle, H. v. und Bäder, E. (1980): *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*. Enke, Stuttgart
- Kilduff, J.E., Karafil, T. and Weber, W. (1996): *Competitive Interations among the Components of Humic Acids in GAC Adsorption Systems*, Environ. Sci. Technol. 30, 1344-1352
- Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., Amy, G., Ohkum, N. (2004): *Irreversible Membrane Fouling During Ultrafiltration of Surface Water*, Wat. Res. 38, 3431-3441
- Klotz D. and Wolf M. (2000): <sup>152</sup>Eu Migration Experiments with Different Sediments and Flow Velocities. In: Buckau G, editor. Effects of Humic Substances on the Migration of Radionuclides: Complexation and Transport of Actinides. Third technical progress report, Karlsruhe, 2000. 367-72
- Knappe, D.T.U., Matsui, Y., Snoeyink, V.L., Roche, P., Prados, M.J. and Bourbigot, M-M. (1998): *Predicting the Capacity of Powdered Activated Carbon for Trace Organic Compounds in Natural Waters*, Environ. Sci. Technol. 32, 1694-1698
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T. (2002): *Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance*, Environ. Sci. Technol. 36, 1202-1211
- Konieczny, K., Klomfas, G. (2002): *Using Activated Carbon to Improve Natural Water Treatment by Porous Membranes*, Desalination 147, 109-116
- Kraume, M., Drews, A., Iversen, V., Schaller, J., Wedi, D. (2007): *Fouling in membranbelebungsanlagen - Nutzen Laboruntersuchungen dem großtechnischen Betrieb?* In: Melin, T., Pinnekamp, J., Dohmann, M.: „Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung: 7. Aachener Tagung Wasser und Membranen“, Aachen
- Kreuzinger, M., Clara, M., Strenn, B. and Vogel, B. (2004): *Investigation on the Behaviour of Selected Pharmaceuticals in the Groundwater after Infiltration of Treated Wastewater*, Water Sci. Tech. 5, 221- 228
- Kümmel, R., Worch, E. (1990): *Adsorption aus wässrigen Lösungen*, VEB Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- Kümmerer, K. (2001): *Pharmaceuticals in the Environment*, Springer-Verlag, Berlin
- Kwon, D.Y., Vigneswaran, S., Fane, A.G., Bem Aim, R. (2000): *Experimental Determination of Critical Flux in Cross-Flow Microfiltration*, Sep. Purif. Technol. 19, 169-181
- Lainé, J.-M., Vial, D. and Moulart, P. (2000): *Status after 10 Years of Operation - Overview of UF Technology Today*, Desalination 131, 17-25
- Langmuir, I. (1918): *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*, J. American Chemical Society 40, 1361-1402

- LaRotonda, M.I., Amato, G., Barbato, F., Silipo, C. and Vittoria, A. (1983): *Relationships between Octanol-Water Partition Data, Chromatographic Indexes and their Dependence on pH in a Set of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs*, Quant. Struct.-Act. Relat. Pharmacol., Chem., Biol. 2, 168-173
- Lebeau, T., Lelievre, C., Buisson, H., Cleret, D., Van De Venter, L.W., Coté, P. (1998): *Immersed Membrane Filtration for the Production of Drinking Water: Combination with PAC for NOM and SOCs Removal*, Desalination 117, 219-231
- Le Clech, P., Jefferson, B., Chang, I.S., Judd, S.J. (2003): *Critical Flux Determination by the Flux-Step Method in a Submerged Membrane Bioreactor*, J. Memb. Sci. 227, 81-93
- Le Clech, P., Chen, V., Fane, A.G. (2006): *Fouling in Membrane Bioreactors Used in Wastewater Treatment*, J. Memb. Sci. 248, 17-53
- Lee, N.-H., Amy, G., Habarou, H. and Schrotter J.-C. (2004): *Identification and Control of Fouling of Low-Pressure (MF und UF) Membranes by Natural Organic Matter (NOM)*, Wat. Res. 38, 4511-4523
- Lee, S.-J., Choo, K.-H. and Lee, C.-H. (2000): *Conjunctive Use of Ultrafiltration with Powdered Activated Carbon Adsorption for Removal of Synthetic and Natural Organic Matter*, J. Ind.Eng. Chem. 6, 357-364
- LfU (Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg) (2005): *Gewässergütekarte Baden-Württemberg 2004*
- Li, H., Fane, A.G., Coster, H.G.L., Vigneswaran, S. (2000): *An Assessment of Depolarisation Models of Crossflow Microfiltration with Direct Observation Through the Membrane*, J. Memb. Sci. 172, 315-322
- Li, Q., Mariñas, B.J., Snoeyink, V.L. and Campos, C. (2002): *Displacement Effect of NOM on Antrazine Adsorption by PACs with Different Pore Size Distributions*, Environ. Sci. Technol. 36, 1510-1515
- Li, Q., Mariñas, B.J., Snoeyink, V.L. and Campos, C. (2003 (a)): *Three-Component Competitive Adsorption Model for Flow-Through PAC Systems. 1. Model Development and Verification with PAC/Membrane System*, Environ. Sci. Technol. 37, 2997-3004
- Li, Q., Mariñas, B.J., Snoeyink, V.L. and Campos, C. (2003 (b)): *Three-Component Competitive Adsorption Model for Flow-Through PAC Systems. 1. Model Application to a PAC/Membrane System*, Environ. Sci. Technol. 37, 3005-3011
- Li, Q., Mariñas, B.J., Snoeyink, V.L. and Campos, C. (2004): *Pore Blockage Effects on Antrazine Adsorption in a Powdered Activated Carbon/Membrane System. II: Model Verification and Application*, J. Environ. Eng. 130, 1235-1262.
- Lipp, P. und Baldauf, G. (2002): *Application of out-in MF-UF-Systems for Drinking Water Treatment with Air Supported Backwash - Three Case Studies*, Desalination, 147, 63-68
- Lipp, P., Baldauf, G. und Kühn, W. (2005): *Membranfiltrationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung - Leistung und Grenzen*, Wasser-Abwasser GWF 126, 50-61

- Lipp, P. (2007): *Bestandsaufnahme zum Betrieb von MF/UF-Anlagen in der öffentlichen Wasserversorgung in Deutschland*. Abschlussbericht zum DVGW Forschungsvorhaben W4/03/05
- Madeani, S., Fane, A., Wiley, D. (1999): *Factors Influencing Critical Flux in Membrane Filtration of Activated Sludge*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 74, 539-543
- Malvern Instruments (2007): *Zetasizer Nano User Manual*, MAN0317 Issue 3.0
- Masters, R. (2001): *Viagra Falls: Pharmaceuticals in Rivers and Municipal Tap Water*, Water Well Journal 55, 16-18
- Matsui, Y., Yuasa, A., Colas, F. (2001): *Effect of Operational Modes on the Removal of a Synthetic Organic Chemical by Powdered Activated Carbon during Ultrafiltration*, Wat. Sci. Tech.: Water Supply 1, 39-47
- McCarthy, J.F. and Zachara, J.M. (1989): *Subsurface Transport of Contaminants*. Environ. Sci. Technol. 23, 496-502
- Melin, T. und Rautenbach, R. (2004): *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlageauslegung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Meng, F., Zhang, H., Yang, F. and Liu, L. (2007): *Characterisation of Cake Layer in Submerged Membrane Bioreactor*, Environ. Sci. Technol. 41, 4065-4070
- Merkel, B.J.(1999): *Qualität von Grundwasser und seine Beeinflussung*. In: Frimmel F.H. (Hrsg.), *Wasser und Gewässer: Ein Handbuch*, Heidelberg, Berlin: Spektrum, Akad. Verl.
- Meylan, W.M., Howard, P.H. and Boethling, R.S. (1996): *Improved Method for Estimating Water Solubility from Octanol/Water Partition Coefficient*, Environ. Toxicology and Chemistry 15, 100-106
- Mozia, S. and Tomaszewska, M. (2004): *Treatment of Surface Water using Hybrid Processes - Adsorption on PAC and Ultrafiltration*, Desalination 162, 23-31
- Mulder, M. (1996): *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands
- Müller, U., Witte, M., Baldauf, G. (2007): *Partikelentfernung in Kleinanlagen*, Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe. Band 32
- Myers, A.L., Prausnitz, J.M. (1965): *Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption*, AIChE Journal 11, 121-127
- Nakao, S-I., Nomura, T. and Kimura, S. (1979): *Characteristics of Macromolecular Gel Layer Formed on Ultrafiltration Tubular Membrane*, AIChE Journal 25, 615-622
- Nazareth, R.I., Sokoloski, T.D., Witiak, D.T. and Hopper, A.T. (1974): *Biological Significance of Serum Albumin Binding Parameters Determined in Vitro for Clofibrate-Related Hypolipemic Drugs: Use of 2-(4'-hydroxybenzeneazo) Benzoic Acid to Mirror L-thyroxine Binding to and Displacement from Serum Albumins*, J. Pharm. Sci. 63, 203-211

- Nurmi, J.T. and Tratnyek, P.G. (2008): *Electrochemical Studies of Packed Iron Powder Electrodes: Effects of Common Constituents of Natural Waters on Corrosion Potential*, Corrosion Science 50, 144-154
- Nyström, M., Kaipia, L. and Luque, S. (1995): *Fouling and Retention of Nanofiltration Membranes*, J. Memb. Sci. 98, 249-262
- Ognier, S., Wisniewski, C., Grasmick, A. (2004): *Membrane Bioreactor Fouling in Sub-Critical Filtration COnditions: a Local Critical Flux Concept*, J. Memb. Sci. 229, 171-177
- Pinnekamp, J., Beier, S., Arndt, D. (2007): *Das Membranbelevungsverfahren bei der Abwasserbehandlung - Anwendung und Perspektiven*. In: Melin, T., Pinnekamp, J., Dohmann, M.: „Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung: 7. Aachener Tagung Wasser und Membranen“, Aachen
- Pinter, I., Claus, W., Gminder, W., Hoffmann, R., Kroner, C., Kunze, P., Lehmann, M., Magenreuter, R., Matthias, U., Ruf, J., Schultz, W., Steger, I. (2003): *Gütezustand der Fließgewässer im Neckar-Einzugsgebiet*. In Integrierende Konzeption Neckar-Einzugsgebiet, Heft 5
- Pirbazari, M., Badriyha, B.N., Ravindran, V. (1992): *MF-PAC for Treating Waters Contaminated with Natural and Synthetic Organics*, J. AWWA. 84, 95-103
- Quinlivan, P. A., Li, L., Knappe D.R.U. (2005): *Effects of Activated Carbon Characteristics on the Simultaneous Adsorption of Aqueous Organic Micropollutants and Natural Organic Matter*, Wat. Res. 39, 1663-1673
- Randtke, C.J. and Prausnitz, J.M. (1972): *Adsorption of Organic Solutes form Dilute Aqueous Solution on Activated Carbon*, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 11, 445-451
- Randtke, S.J. and Jepsen, C.P. (1982): *The Effects of Salts on Activated Carbon*, J. AWWA 74, 84-93
- Rautenbach, R. (1997): *Membranverfahren-Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer-Verlag, Berlin
- Renner, R. (2002): *The  $K_{ow}$  Controversy*, Environ. Sci. Technol. 36, 410A-413A
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., Demarini, D.M. (2007): *Occurrence, Genotoxicity, and Carcinogenicity of Regulated and Emerging Disinfection By-Products in Drinking Water: a Review and Roadmap for Research*, Mutation Research/Reviews in Mutation Research 636, 178-242
- Rosenberger, S., Evenblij, H., te Poele, S., Wintgens, T., Laabs, C. (2005): *The Importance of Liquid Phase Analyses to Understand Fouling in Membrane Assited Sludge Processes-Six Case Studies of Different European Research Groups*, J. Memb. Sci. 263, 113-126
- Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M. and Schrotter, J. (2006): *Impact of Colloidal and Soluble Organic Material on Membrane Performance in Membrane Bioreactors for municipal Wastewater Treatment*, Wat. Res. 40, 710-720

- Sacher, F., Lange, F. Th., Brauch, H.-J., Blankenhorn, I. (2001): *Pharmaceuticals in Groundwaters. Analytical Methods and Results of a Monitoring Program in Baden-Württemberg, Germany*, J. Chrom. 938, 199-210
- Schäfer, A., Mauch, R., Waite, T.D., Fane, A.G. (2002): *Charge Effects in the Fractionation of Natural Organics using Ultrafiltration*, Environ. Sci. Technol. 36, 2572-2580
- Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D. (2000): *Fouling Effects on Rejection in the Membrane Filtration of Natural Water*, Desalination 131, 215-224
- Scheytt, T., Grams, S., Fell, H. (1998): *Occurrence and Behavior of the Drug Clofibric Acid in Groundwater*, Grundwasser 3, 67-77
- Schmidt, D., Saravia, F., Frimmel, F.H., Schuessler, W. (2003): *NOM-Facilitated Transport of Metal Ions in Aquifers: Importance of Complex-Dissociation Kinetics and Colloid Formation*, Wat. Res. 37, 3541-3550
- Schoenen, D. (2002): *Role of Disinfection in Suppressing the Spread of Pathogens with Drinking Water: Possibilities and Limitations*, Wat. Res. 36, 3874-3888
- Schwarzenbach, R.P., Giger, W., Hoehn, E. and Schneider, J.K. (1983): *Behavior of Organic Compounds During Infiltration of River Water to Groundwater. Field Studies*, Environ. Sci. Technol. 17, 472-479
- Seidel, A., Waypa, J.J. and Elimelech, M. (2001): *Role of Charge (Donnan) Exclusion in Removal of Arsenic from Water by Negatively Charged Porous Nanofiltration Membrane*, Environ. Eng. Sci. 18, 105-113
- Shideman, L.C., Mariñas, B.J. and Snoeyink, V.L. (2006): *Three-Component Competitive Adsorption Model for Fixed-Bed and Moving-Bed Granular Activated Carbon Adsorbers. Part I. Model Development*, Environ. Sci. Technol. 40, 6805-6811
- Shimizu, Y., Uryu, K., Okuno, Y-I., Ohtubo, S. and Watanabe, A. (1997): *Effect of Particle Size Distributions of Activated Sludges on Cross-Flow Microfiltration Flux for Submerged Membranes*, J. Ferment. Bioeng. 83, 583-589
- Singh, S., Khulbe, K.C., Matsuura, T. and Ramamurthy, P. (1998): *Membrane Characterization by Solute Transport and Atomic Force Microscopy*, J. Memb. Sci. 142, 111-127
- Snoeyink, V. L., Campos, C., Marinas, B. J. (2000): *Design and Performance of Powdered Activated Carbon/Ultrafiltration Systems*, Wat. Sci. Tech. 42, 1-10
- Sontheimer, H., Frick, B.R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C. und Zimmer, G. (1985): *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*, DVGW-Forschungstelle am Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe
- Stackelberger, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B. (2004): *Persistence of Pharmaceutical Compounds and other Organic Wastewater Contaminants in a Conventional Drinking-Water-Treatment Plant*, Sci. Tot. Environ. 329, 99-113



- Stan, H.-J., Heberer, T., Linkerhägner, M. (1994): *Occurrence of Clofibrin Acid in the Aquatic System - Is the Use in Human Medical Care the Source of the Contamination of Surface Ground and Drinking Water?*, *Vom Wasser* 83, 57-68
- Stumm, W. und O'Melia, C.R. (1968): *Stoichiometry of Coagulation*, *J. AWWA* 60, 514-539
- Summerhayes C. P. and Thorpe, S. A. (1996): *Oceanography an Illustrated Guide*, Chapter 11, 165-181
- Swift, R.S. (1989): *Molecular Weight, Size, Shape, and Charge Characteristics of Humic Substances: Some Basic Considerations*, in *Humic Substances II "In Search of Structure"*, Wiley VCH, 449-465
- Swift, R.S. (1999): *Macromolecular Properties of Soil Humic Substances: Fact, Fiction, and Opinion*, *Soil Science* 164, 790-802
- Ternes, T. A. (1998): *Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers*, *Wat. Res.* 32, 3245-3260
- Ternes, T.A. und Hirsch, R. (2000): *Occurrence and Behavior of X-Ray Contrast Media in Sewage Facilities and Aquatic Environment*, *Environ. Sci. Technol.* 34, 2741-2748
- Teychene, B., Guigui, C., Cabassud, C., Amy, G. (2008): *Toward Better Identification of Foulant Species in MBR Processes*, *Desalination* 231, 27-34
- Thickett, K.M., McCoach, J.S., Gerber, J.M., Sadhra, S. and Burge, P.S. (2002): *Occupational Asthma Caused by Chloramines in Indoor Swimming-Pool Air*, *Eur. Respir. J.* 19, 827-832
- Thurman, E.M., Wershaw, R.L., Malcolm, R.L. and Pinckney, D.J. (1982): *Molecular Size of Aquatic Humic Substances*, *Org. Geochem* 4, 27-35
- Timmer, J.M.K. (2001): *Properties of Nanofiltration Membranes: Model Development and Industrial Application*, PhD-Thesis, Technische Universiteit Eindhoven
- Timmer, J.M.K., Speelmans, M.P.J. and van der Horst, H.C. (1998): *Separation of amino acids by Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes*, *Sep. Purif. Technol.* 14, 133-144
- Tomaszewska, M., Mozia, S. (2002): *Removal of Organic Matter from Water by PAC/UF System*, *Wat. Res.* 36, 4137-4143
- UN-Water Report, Water Monitoring (2006): *Mapping Existing Global System & Initiatives*, Background Document - August 2006.  
[http://www.fao.org/nr/water/docs/UNW\\_MONITORING\\_REPORT.pdf](http://www.fao.org/nr/water/docs/UNW_MONITORING_REPORT.pdf).
- van Lier, W.C. (1989): *Mass Transfer to Activated Carbon in Aqueous Solutions*, Dissertation, Technische Universiteit Delft, Niederlande
- von Gunten, H.R., Waber, U.E. and Krahenbuhl, U. (1988): *The Reactor Accident at Chernobyl: A Possibility to Test Colloid-Controlled Transport of Radionuclide in a Shallow Aquifer*, *J. Contam. Hydrol.* 2, 237-247
- Webb, P.A. and Orr, C. (1997): *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA

- Wenzel, R.N. (1936): *Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water*, Industrial and Engineering Chemistry 28, 988-994
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S. and Wert, Eric (2005): *Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment*, Environ. Sci. Technol. 39, 6649-6663
- Wisniewski, C. and Grasmick, A. (1998): *Floc Size Distribution in a Membrane Bioreactor and Consequences for Membrane Fouling*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 138, 403-411
- Yamamura, H., Chae, S., Kimura, K. and Watanabe, Y. (2007): *Transition in Fouling Mechanism in Microfiltration of a Surface Water*, Wat. Res. 41, 3812-3822
- Yamamura, H., Kimura, K., Okajima, T., Tokumoto, H. and Watanabe, Y. (2008): *Affinity of Functional Groups for Membrane Surfaces: Implications for Physically Irreversible Fouling*, Environ. Sci. Technol. 42, 5310-5315
- Yilmaz, I., Kabay, N., Brjyak, M., Yüksel, M., Wolska, J., Koltuniewicz, A. (2006): *A Submerged Membrane - Ion-Exchange Hybrid Process for Boron Removal*, Desalination 198, 310-315
- Yoon, S-H., Collins, J.H. (2006): *A Novel Flux Enhancing Method for Membrane Bioreactor (MBR) Process Using Polymer*, Desalination 191, 52-61
- Yuan, W and Zydney, A.L. (1999): *Effects of Solution Environment on Humic Acid Fouling During Microfiltration*, Desalination 122, 63-76
- Zhang, M., Li, C., Benjamin, M.M. and Chang, Y. (2003): *Fouling and Natural Organic Matter Removal in Adsorbent/Membrane Systems for Drinking Water Treatment*, Environ. Sci. Technol. 37, 1663-1669
- Zhang, J., Chua, H.C., Zhou, J., Fane, A.G. (2006): *Factors Affecting the Membrane Performance in Submerged Membrane Bioreactors*, J. Memb. Sci. 284, 54-66
- Zhao, C., Zhou, X., Yue, Y (2000): *Determination of Pore Size and Pore Size Distribution on the Surface of Hollow-Fiber Filtration Membranes: a Review of Methods*, J. Memb. Sci. 129, 107-123
- Zhao, P., Takzawa, S., Katayama, H. and Ohgaki, S. (2005): *Factors Causing PAC Cake Fouling in PAC-MF (Powdered Activated Carbon-Microfiltration) Water Treatment Systems*, Wat. Sci. Technol. 51, 231-240
- Zwiener, C., Glauner, T. Frimmel, F.H. (2001(a)): *Analytik von Desinfektionsnebenprodukten mit LC-MS/MS nach Derivatisierung und on-line Anreicherung*, Schriftenr. Biol. Abwasserreinig. 16, 75-90
- Zwiener, C., Gremm, T. J., Frimmel, F.H. (2001(b)): *Pharmaceutical Residues in the Aquatic environment and their Significance for Drinking Water Production*. In: Kümmerer, K. (Ed.): *Pharmaceuticals in the environment: Sources, Fate, Effects and Risks*. Springer-Verlag, Heidelberg, 81-89

Zwiener, C. (2006): *Verhalten von Arzneimittelrückständen bei der Trinkwasseraufbereitung*. In: Frimmel, F.H., Müller, M.B. (Eds.): *Heil-Lasten. Arzneimittelrückstände in Gewässern*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 207-223



## VII. Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung II-1: Schematische Darstellung des Dead-End- und Cross-Flow-Betriebs. ....	14
Abbildung II-2: Darstellung der Konzentrationspolarisation und der Konzentrationsprofile in stationärem Zustand. ....	21
Abbildung II-3: Überblick der unterschiedlichen Foulingmechanismen, die bei der Filtration mit porösen Membranen auftreten können [modifiziert nach Melin und Rautenbach 2004]. ....	22
Abbildung II-4: Fließschema des Hybridverfahrens mit integrierter Regeneration des Adsorbens/Austauschers. ....	35
Abbildung III-1: Schematische Darstellung des LC-OCD Verfahrens (modifiziert nach Huber und Frimmel 1996). ....	41
Abbildung III-2: Fließbild der Laboranlage mit getauchtem Modul. ....	55
Abbildung III-3: Fließbild der mit dem getauchten Membranmodul ausgestatteten Pilotanlage. ....	56
Abbildung IV-1: FTIR Spektren der verwendeten Membranen (Laboranlage). ....	60
Abbildung IV-2: REM-Aufnahme der in der Laboranlage verwendeten Membranen (Hochdruckseite). A) Supor® Membran der Firma Pall, B) MicroPES® 1F PH Membran der Firma Membrana. ....	61
Abbildung IV-3: Bestimmung der Permeabilität der getauchten Membran der Firma Membrana (Laboranlage). ....	62
Abbildung IV-4: Rückgang der Permeabilität bei der Filtration einer Modelllösung mit einer DOC-Konzentration von 2 mg/L. Versuche mit Membranen der Firma Pall und Membrana. ....	63
Abbildung IV-5: Bestimmung der Permeabilität des getauchten Membranmoduls (Pilotanlage). ....	65
Abbildung IV-6: Trenngrenze des getauchten Membranmoduls (Pilotanlage). ....	66
Abbildung IV-7: Strukturformeln der Polymethacrylsäure (a), des Polyethylenglykols (b) und des Dextrans (c). ....	68

Abbildung IV-8: LC-OCD-Chromatogramme von Dextran- und PEG-Lösungen (Molmasse jeweils ca.10.000 Da). .....	69
Abbildung IV-9: DOC-Konzentration in Permeat und Konzentrat bei der Filtration einer Lösung ( $\rho(\text{DOC}) = 3,3 \text{ mg/L}$ ) von Polymethacrylsäure (Pilotmodul). .....	71
Abbildung IV-10: Abnahme der relativen Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für Proben mit unterschiedlichen DOC-Konzentrationen (Labormodul). Permeatfluss = 7 mL/min. ....	72
Abbildung IV-11: Verlauf der Permeabilität als Funktion des Permeatvolumens bei der Membranfiltration von Lösungen mit unterschiedlichen DOC-Konzentrationen in der Laboranlage. Permeatfluss = 0,8 mL/min. Die Daten des Druckes = 0 entsprechen den Rückspülungszeiten. ....	73
Abbildung IV-12: LC-OCD-Chromatogramme des Permeats und Konzentrats aus dem Versuch mit NOM-reichem Wasser (Permeatfluss = 0,8 mL/min, $\rho(\text{DOC}) = 10,9 \text{ mg/L}$ ). Versuche mit der Laboranlage. ....	75
Abbildung IV-13: Relative Permeabilität als Funktion des Permeatvolumens bei der Membranfiltration von Lösungen mit unterschiedlichen DOC-Konzentrationen in der Pilotanlage. ....	76
Abbildung IV-14: Transmembraner Druck (TMP: Trans-Membrane Pressure) als Funktion des Permeatvolumens bei der Membranfiltration von Lösungen mit unterschiedlichen DOC-Konzentrationen in der Pilotanlage. ....	77
Abbildung IV-15: LC-OCD-Chromatogramme des Rohwassers, des Permeats und des Konzentrats. Versuch mit der Pilotanlage, $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 6,2 \text{ mg/L}$ . Die Permeat- und Konzentrat-proben wurden nach 12 Tagen Filtration genommen. ....	78
Abbildung IV-16: Änderung des DOC-Rückhaltes mit der Filtrationszeit bei der Membranfiltration mit der Pilotanlage. $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 1,4 \text{ mg/L}$ . ....	79
Abbildung IV-17: Relative Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für verschiedene Versuche mit CaCl <sub>2</sub> - und NaCl-Zugabe (Labormodul, $\rho(\text{DOC}) = 3,5 \text{ mg/L} \pm 0.3 \text{ mg/L}$ , pH=7,5, Temperatur = 20°C). ....	81
Abbildung IV-18: DOC-Konzentration in Permeat und Konzentrat bei der Filtration einer Lösung ( $\rho_0(\text{DOC}) = 3,0 \text{ mg/L}$ ) Tag 1-6 ohne NaCl-Zugabe, Tag 6 bis 25 mit unterschiedlichen NaCl-Zugaben. (Pilotmodul). ....	82
Abbildung IV-19: Schematische Darstellung des Rückhaltes von DOM-Molekülen bei der Filtration einer Lösung mit niedriger Ionenstärke (A) und bei der Filtration einer Lösung mit erhöhter Ionenstärke (B) (Zugabe einwertiger Kationen). Die grauen Pfeile zeigen die Fließrichtung der DOM-Moleküle. Die schwarzen Pfeile zeigen die Filtrationsrichtung. ....	82
Abbildung IV-20: Relative Permeabilität in Abhängigkeit des Permeatvolumens für eine Membran mit 0,1 $\mu\text{m}$ nominellen Porengröße (Laboranlage), als Funktion der Lösungen mit FeCl <sub>3</sub> und CaCl <sub>2</sub> . ( $\rho(\text{DOC}) = 5.2 \text{ mg/L} \pm 0.3 \text{ mg/L}$ , pH=7,5, Temp. = 20°C). ....	84

Abbildung IV-21: Darstellung der Adsorptionsprozesse in den Membranporen bei der Filtration einer NOM-reichen Lösung in Anwesenheit von Calcium-Ionen. Die grauen Pfeile symbolisieren die Fließrichtung der DOM-Moleküle. Die Filtrationsrichtung wird mit dem schwarzen Pfeil angezeigt. ....	85
Abbildung IV-22: Verlauf der DOC-Konzentration im Permeat und im Konzentrat während des Versuches mit erhöhter Ca-Konzentration im Rohwasser (Pilot Modul). ....	86
Abbildung IV-23: DOC-Konzentration in Permeat und Konzentrat bei der Filtration einer Lösung ( $\rho_0(\text{DOC}) = 2,0 \text{ mg/L}$ ) Tag 1-7 ohne $\text{CaCl}_2$ -Zugabe, Tag 8-14 mit $\text{CaCl}_2$ -Zugabe ( $\text{Ca}^{2+} = 1,2 \text{ mmol/L}$ ), Pilotmodul. ....	87
Abbildung IV-24: Relative Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den beschriebenen Versuch in Abbildung IV-23. ....	87
Abbildung IV-25: Adsorptionsversuch. Verlauf der DOC-Konzentration in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. (Pilotanlage). $\rho_0(\text{DOC}) = 4,6 \text{ mg/L}$ , $\rho_0(\text{Ca}^{2+}) = 25 \text{ mg/L}$ . ....	89
Abbildung IV-26: Bräunliche Verfärbung der Membran durch Einlagerung von NOM nach dem Adsorptionsversuch (Abbildung IV-25). ....	89
Abbildung IV-27: Verlauf des Drucks für den Versuch mit Neckarwasser bei unterschiedlichen Flächenbelastungen (Laboranlage). Dargestellt werden die Filtrations- und Rückspülintervalle. Die positiven Druckwerte entsprechen den Rückspülungen. ....	91
Abbildung IV-28: Verlauf der Permeabilität während der Filtration von Neckarwasser. Volumenstrom des Permeat = $0,8 \text{ mL/min}$ (Labormodul). Die Daten der relativen Permeabilität = 0 entsprechen den Rückspülungszeiten. ....	91
Abbildung IV-29: LC-OCD-Chromatogramme von Neckarwasser (Probenahme, Januar 2008) und NOM-reichem Wasser (HO 23). ....	93
Abbildung IV-30: LC-UV Chromatogramme einer Probe von Neckarwasser (Probenahme Januar 208) und einer Probe Braunwassers (HO23). ....	94
Abbildung IV-31: Verlauf der Permeabilität während des Versuches mit Neckarwasser, Pilotmodul. ....	96
Abbildung IV-32: DOC-Konzentration in Permeat und Konzentrat bei der Filtration von Neckarwasser mit dem Pilotmodul. ....	97
Abbildung IV-33: Relative Permeabilität bei steigendem Permeatvolumen im Versuch der getauchten Membran (Laboranlage) mit SFBW. Die Daten der relativen Permeabilität = 0 entsprechen den Rückspülzeiten. Permeatfluss $0,8 \text{ mL/min}$ . ....	99
Abbildung IV-34: DOC-Konzentration im Permeat und im Konzentrat bei der Filtration von SFBW, Hardtwald, Karlsruhe. Versuch mit dem Pilotmodul. ....	101
Abbildung IV-35: Relative Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen bei der Membranfiltration in der Pilotanlage: 1) Verdünntes Braunwasser, 2) Verdünntes Braunwasser + $\text{CaCl}_2$ , 3) SFBW. ....	102
Abbildung IV-36: Partikelgrößenverteilung ( $q_3$ , Volumenverteilung) der 3 untersuchten Aktivkohleproben. ....	109
Abbildung IV-37: REM-Aufnahmen der verwendeten Aktivkohlen. ....	110

Abbildung IV-38: REM-Aufnahmen der Oberfläche der untersuchten Sorbentien. ....	110
Abbildung IV-39: Adsorptionsisotherme von Clofibrinsäure (Clof) an der Aktivkohle Norit SA-UF. ....	111
Abbildung IV-40: Experimentell ermittelte Daten und Isothermen nach den Modellen Langmuir und Freundlich für die Adsorption von Carbamazepin an Pulsorb RD90. ....	112
Abbildung IV-41: Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Iohexol an Picachem 8P. Anfangskonzentration von $\rho_0(\text{Iohexol}) = 2,030 \text{ mg/L}$ . ....	115
Abbildung IV-42: Konkurrierende Adsorption von PhACs ( $\rho_0(\text{PhACs}) = 2 \text{ mg/L}$ je Wirkstoff) an Norit SA-UF im Vergleich zur Einzelstoffadsorption ( $\rho_0(\text{PhACs}) = 2 \text{ mg/L}$ ). (M) = Lösung mit allen pharmazeutischen Wirkstoffen, (ES) = Lösung mit einzelnen Substanzen. Adsorbens Konzentration = $10 \text{ mg/L}$ . ....	117
Abbildung IV-43: Konkurrierende Adsorption von PhACs ( $\rho_0(\text{PhACs}) = 2 \text{ mg/L}$ je Wirkstoff) an Picachem 8P im Vergleich zur Einzelstoffadsorption ( $\rho_0(\text{PhACs}) = 2 \text{ mg/L}$ ). Lösung mit allen pharmazeutischen Wirkstoffen, (ES) = Lösung mit einzelnen Substanzen. Adsorbens Konzentration = $10 \text{ mg/L}$ . ....	118
Abbildung IV-44: Zeitlicher Verlauf der Sorption der PhACs an Norit SA-UF ( $10 \text{ mg/L}$ ): (M) Mischung der pharmazeutischen Wirkstoffe, (HW) pharmazeutische Wirkstoffe in Konkurrenz mit Huminstoffen. $\rho_0(\text{PhACs}) = 2 \text{ mg/L}$ je Wirkstoff. ....	119
Abbildung IV-45: Fließschema der Membrananlage. ....	122
Abbildung IV-46: Partikelgrößenverteilung der verwendeten Aktivkohlen. ....	124
Abbildung IV-47: REM-Aufnahmen der verwendeten Aktivkohlen. ....	125
Abbildung IV-48: Relative Permeabilität in Abhängigkeit vom filtrierten Volumen pro Membranoberfläche. Versuche mit der Aktivkohle Picachem 8P. ....	126
Abbildung IV-49: Relative Permeabilität in Abhängigkeit vom filtrierten Volumen pro Membranoberfläche. Versuche mit der Aktivkohle RD90G. ....	126
Abbildung IV-50: Relative Permeabilität in Abhängigkeit vom filtrierten Volumen pro Membranoberfläche. Versuche mit der Aktivkohle Pulsorb RD90. ....	127
Abbildung IV-51: REM-Aufnahmen: Deckschichten nach 24-Stunden-Filtration, Betriebsweise: 24 Std./30". Matrix: demineralisiertes Wasser, pH=7. (A)= RD90G, (B)= Picachem 8P, (C)= Pulsorb RD90. ....	129
Abbildung IV-52: REM-Aufnahme der Deckschicht (Picachem 8P) nach 24-Stunden-Filtration. Betriebsweise: 24 Std./30". Matrix: demineralisiertes Wasser, pH=7. ....	129
Abbildung IV-53: Entwicklung der Aktivkohle-Konzentration im Prozesstank (Versuch mit der Matrix von demineralisiertem Wasser und Picachem 8P). ....	131
Abbildung IV-54: Verlauf der relativen Permeabilität in Abhängigkeit des Permeatvolumen. Versuche mit Reinwasser-Matrix, Aktivkohle Norit SA-UF und Picachem 8P. ....	133
Abbildung IV-55: Verlauf der DOC-Entfernung in Abhängigkeit von der Zeit. Versuch mit Picachem 8P. Braunwasser-Matrix. Permeatfluss = $3 \text{ mL/min}$ , $\rho_0(\text{DOC}) = 1,9 \text{ mg/L}$ . ....	135
Abbildung IV-56: Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den Versuch mit Hohlohseewasser-Matrix (Aktivkohle Norit SA-UF). Permeatfluss = $3 \text{ mL/min}$ , $\rho_0(\text{DOC})$ Rohwasser = $1,9 \text{ mg/L}$ . ....	136



Abbildung IV-57: Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den Versuch mit Hohlohseewasser-Matrix (Aktivkohle Norit SA-UF). Permeatfluss = 0,8 mL/min, $\rho_0(\text{DOC})$ Rohwasser = 4,4 mg/L. ....	137
Abbildung IV-58: Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit des Permeatvolumens für den Versuch mit Hohlohseewasser-Matrix (Aktivkohle Picachem 8P). Permeatfluss = 3 mL/min, $\rho_0(\text{DOC})$ Rohwasser = 1,9 mg/L. ....	138
Abbildung IV-59: Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den Versuch mit Hohlohseewasser-Matrix (Aktivkohle Picachem 8P). Permeatfluss = 0,8 mL/min, $\rho_0(\text{DOC})$ Rohwasser = 4,3 mg/L. ....	138
Abbildung IV-60: REM-Aufnahmen der Deckschichten der Versuche mit Norit SA-UF (rechts) und Picachem 8P (links) jeweils mit NOM. Permeatfluss = 3 mL/min. ....	140
Abbildung IV-61: Verlauf der TOC-Entfernung und der PAC-Konzentration in Abhängigkeit von der Filtrationszeit. Versuch mit Norit SA-UF und Neckarwasser ( $\rho_0(\text{DOC})$ Rohwasser = 2,0 mg/L, $\rho_0(\text{TOC})$ Rohwasser = 2,8 mg/L). Permeatfluss = 3 mL/min. ....	142
Abbildung IV-62: Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den Versuch mit Neckarwasser ( $\rho_0(\text{DOC})$ Rohwasser = 2,0 mg/L, $\rho_0(\text{TOC})$ Rohwasser = 2,8 mg/L). Permeatfluss = 3 mL/min. ....	143
Abbildung IV-63: Verlauf des Druckes als Funktion des Permeatvolumens. Versuch mit Neckarwasser ( $\rho_0(\text{DOC})$ Rohwasser = 3,8 mg/L, $\rho_0(\text{TOC})$ Rohwasser = 4,1 mg/L) und Picachem 8P. Permeatfluss = 0,8 mL/min. Datenpunkte bei Druck= 0 mbar repräsentieren Rückspülintervalle. ....	144
Abbildung IV-64: Verlauf des Druckes als Funktion des Permeatvolumens. Versuch mit Neckarwasser ( $\rho_0(\text{DOC})$ Rohwasser = 3,9 mg/L, $\rho_0(\text{TOC})$ Rohwasser = 4,1 mg/L) und Norit SA-UF. Permeatfluss = 0,8 mL/min. ....	146
Abbildung IV-65: REM-Aufnahmen der Oberfläche der Deckschicht (Draufsicht) nach der Filtration von Neckarwasser. Permeatfluss = 3 mL/min. ....	147
Abbildung IV-66: REM-Aufnahmen der Membranen mit Deckschichten (Querschnitt) nach der Filtration von Neckarwasser. Permeatfluss = 3 mL/min. ....	147
Abbildung IV-67: REM-Aufnahme der Deckschicht (Querschnitt) nach der Filtration von Neckarwasser mit Picachem 8P. Der Pfeil zeigt die Membranoberfläche. ....	148
Abbildung IV-68: REM-Aufnahme der Deckschicht (Querschnitt) nach der Filtration von Neckarwasser mit Norit SA-UF. ....	149
Abbildung IV-69: TMP (Transmembraner Druck) als Funktion des Permeatvolumens. Versuche mit der Braunwassermatrix mit und ohne Zugabe von PAC, $\rho_0(\text{DOC})$ Rohwasser = 4,2 mg/L, Permeatfluss = 0,8 mL/min. ....	151
Abbildung IV-70: TMP als Funktion des Permeatvolumens. Versuche mit Neckarwassermatrix mit und ohne Zugabe von PAC, $\rho_0(\text{DOC})$ Rohwasser = 4,2 mg/L, Permeatfluss = 0,8 mL/min. ....	152
Abbildung X-B-1: Strukturformeln der verwendeten pharmazeutischen Wirkstoffe. ....	195
Abbildung X-C-1: Bestimmung der Permeabilität der getauchten Membran der Firma PALL (Laboranlage). ....	196

Abbildung X-E-1: Verlauf der Membranpermeabilität als Funktion des Permeatvolumens bei der Filtration einer Lösung mit erhöhten DOC-Konzentration und unter Zugabe von NaCl, Pilotanlage. ....	198
Abbildung X-E-2: Verlauf des TMP (transmembraner Druck) während des Versuches mit Neckarwasser, Pilotmodul. ....	198
Abbildung X-E-3: TMP-Verlauf als Funktion des Permeatvolumens. Versuche: 1) Verdünntes Hohlohseewasser, 2) Verdünntes Hohlohseewasser unter Zugabe von CaCl <sub>2</sub> , 3) SFBW. Pilotanlage. ....	199
Abbildung X-E-4: Verlauf der relativen Permeabilität bei unterschiedlicher Flächenbelastung. Filtration von Neckarwasser. Laboranlage. ....	199
Abbildung X-F-1: Kumulatives Intrusionsvolumen in Abhängigkeit von dem Durchmesser der in der PAC-Probe vorhandenen Poren. Die Steigungsänderung der Kurve gibt einen schnellen Überblick über die Porengroßenverteilung. ....	200
Abbildung X-F-2: Darstellung des kumulativen Intrusionsvolumens gegen steigenden Druck. Aktivkohle Norit SA-UF. Die fragile Struktur der Aktivkohle ist in der Hystereseurve zu erkennen. ....	201
Abbildung X-F-3: Kumulatives Intrusionsvolumen in Abhängigkeit von dem Durchmesser der in der PAC-Probe vorhandenen Poren. Picachem 8P. ....	202
Abbildung X-F-4: Darstellung des kumulativen Intrusionsvolumens gegen steigenden Druck. Aktivkohle Picachem 8P. ....	203
Abbildung X-F-5: Kumulatives Intrusionsvolumen in Abhängigkeit von dem Durchmesser der in der PAC-Probe vorhandenen Poren. Pulsorb RD-90. ....	204
Abbildung X-F-6: Darstellung des kumulativen Intrusionsvolumens gegen steigenden Druck. Aktivkohle Pulsorb RD-90. ....	205
Abbildung X-G-1: Zusammenhang zwischen Trübung und Konzentration von PAC. Aktivkohle: NORIT SA-UF. A) Demineralisiertes Wasser, B) Neckarwasser (Probenahme 19.03.2007). ....	206
Abbildung X-G-2: Zusammenhang zwischen Trübung und Konzentration von PAC. Aktivkohle: Picachem 8P. A) Demineralisiertes Wasser, B) Neckarwasser (Probenahme 19.03.2007). ....	206
Abbildung X-H-1: Adsorptionsisothermen von Carbamazepin an den untersuchten PAC (Norit SA-UF, Picachem 8P und Pulsorb RD-90). ....	207
Abbildung X-H-2: Adsorptionsisothermen von Diclofenac an den untersuchten PAC (Norit SA-UF, Picachem 8P und Pulsorb RD-90). ....	207
Abbildung X-H-3: Adsorptionsisothermen von Clofibrinsäure an den untersuchten PAC (Norit SA-UF, Picachem 8P und Pulsorb RD-90). ....	208
Abbildung X-H-4: Adsorptionsisothermen von Iohexol an den untersuchten PAC (Norit SA-UF, Picachem 8P und Pulsorb RD-90). ....	208
Abbildung X-H-5: Zeitlicher Verlauf der Sorption der PhACs an Picachem 8P (10mg/L): (M) Mischung der pharmazeutischen Wirkstoffe, (HW) Pharmazeutische Wirkstoffe in Konkurrenz mit Huminstoffen. $\rho_0(\text{PhACs}) = 2 \text{ mg/L}$ je Wirkstoff. ....	209
Abbildung X-I-1: RD90G: Deckschicht nach 24 Stunden Filtration (Querschnitt). 3.000-fache Vergrößerung. Demineralisiertes Wasser, pH = 7. ....	210

Abbildung X-I-2: Pulsorb RD90: Deckschicht nach 24 Stunden Filtration (Querschnitt). 3.000-fache Vergrößerung. Demineralisiertes Wasser, pH = 7. ....	210
Abbildung X-I-3: Verlauf der TOC-Entfernung und der Konzentration von PAC im Laufe des Versuchs mit der Braunwasser Matrix (Aktivkohle Norit SA-UF, Permeatfluss = 3 mL/min). ....	211
Abbildung X-I-4: Verlauf der TOC-Entfernung und der Konzentration von PAC im Laufe des Versuchs mit der Neckarwasser Matrix (Aktivkohle Picachem 8P, Permeatfluss = 3 mL/min). ....	212
Abbildung X-I-5: Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den Versuch mit Neckarwasser und der Aktivkohle Picachem 8P. Permeatfluss = 0,8 mL/min. $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 3,8 \text{ mg/L}$ , $\rho_0(\text{TOC})_{\text{Rohwasser}} = 4,1 \text{ mg/L}$ . ....	212
Abbildung X-I-6: Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den Versuch mit Neckarwasser und der Aktivkohle Norit SA-UF. Permeatfluss = 0,8 mL/min. $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 3,9 \text{ mg/L}$ , $\rho_0(\text{TOC})_{\text{Rohwasser}} = 4,1 \text{ mg/L}$ . ....	213



## VIII. Verzeichnis der Tabellen

Tabelle II-1: Konzentration von PhAC und Metaboliten in Flüssen (ausgewählte Daten aus <i>Ternes 1998</i> ). .....	8
Tabelle II-2: Zusammenstellung verschiedener Membranverfahren. ....	10
Tabelle II-3: Einteilung der Porenarten nach IUPAC-Norm. ....	33
Tabelle III-1: HPLC-UV Parameter für die Bestimmung der pharmazeutischen Wirkstoffe.....	42
Tabelle III-2: HPLC- und MS-Bedingungen für die Bestimmung der PhACs. ....	43
Tabelle III-3: Messdaten des Hohlhohseewassers, Probenahme 23. ....	50
Tabelle III-4: Ergebnisse der Charakterisierung von Wasser aus dem Neckar. ....	51
Tabelle III-5: Charakterisierung von Filtrerrückspülwasser.....	52
Tabelle III-6: Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen (Hersteller Angaben). ....	53
Tabelle III-7: Membrandaten (Labormodul, Herstellerangaben). ....	54
Tabelle III-8: Eigenschaften des Pilot-Moduls (Herstellerangaben). ....	54
Tabelle IV-1: Fortschritts- und Rückzugswinkel der untersuchten getauchten Membranen (Laboranlage, neue Membranen). ....	60
Tabelle IV-2: DOC-Rückhalte von Modellsubstanzen bei unterschiedlicher Ionenstärke der Lösung. Versuche mit dem Pilotmodul. ....	69
Tabelle IV-3: Eigenschaften des Wassers der Probenahme am 27.01.2008 von Neckarwasser (bei Heidelberg). ....	90
Tabelle IV-4: Allgemeine Eigenschaften der Probenahme von 25.04.2006 von Neckarwasser. ....	95
Tabelle IV-5: Vergleich der Labor- und Pilotanlage.....	104
Tabelle IV-6: Charakterisierung der Aktivkohleproben. ....	109
Tabelle IV-7: Sorptionsparameter der Anpassung der Versuchsdaten mit den 2 verwendeten Modellen (Langmuir: $q_m$ = maximale Beladung, $K_L$ = Langmuir- Konstante; Freundlich: $n$ = Freundlich-Faktor, $K_f$ = Freundlich-Exponent). ....	113
Tabelle IV-8: Adsorptionsausbeuten der Experimentmatrix PhAC/PAC. $\rho_0(\text{PhAC}) = 2$ mg/L. ....	116

Tabelle IV-9: DOC-Konzentrationen bei den Adsorptionsversuchen mit Anwesenheit aller konkurrierenden PhACs und Huminstoffen. Zugegebene Adsorbensmenge 500 mg/L. ...	120
Tabelle IV-10: Mittlere Partikelgrößen der verwendeten Aktivkohlen. ....	124
Tabelle IV-11: Konzentrationen der gleichzeitig vorhandenen PhACs in Rohlösung und Permeat und Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank nach unterschiedlichen Filtrationszeiten. (Versuche mit demineralisiertem Wasser und Aktivkohle Norit SA-UF). ....	132
Tabelle IV-12: Konzentrationen der gleichzeitig vorhandenen Arzneimittel in Rohlösung und Permeat sowie Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank nach unterschiedlichen Filtrationszeiten. (Versuche mit Braunwasser-Matrix und Aktivkohle Norit SA-UF). ....	134
Tabelle IV-13: Konzentrationen der gleichzeitig vorliegenden PhACs in Rohlösung und Permeat sowie Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank nach unterschiedlichen Filtrationszeiten. (Versuche mit Neckarwasser-Matrix und Aktivkohle Norit SA-UF). ....	141
Tabelle X-A-1: Ergebnisse der Charakterisierung von Wasser aus den Neckar. Probenahme Heidelberg (Altstadt). ....	193
Tabelle X-B-1: Verwendete pharmazeutische Wirkstoffe. ....	194
Tabelle X-C-1: Fortschritts- und Rückzugswinkel der untersuchten getauchten Membranen (Laboranlage, gespülten Membranen). ....	196
Tabelle X-D-1: Parameter der Anpassung der Ergebnisse der Trenngrenze von dem Membranmodul in der Pilotanlage. ....	197
Tabelle X-F-1: Ergebnisse der Messung von Hg-Porosimetrie. Aktivkohle: Norit SA-UF. ....	200
Tabelle X-F-2: Ergebnisse der Messung von Hg-Porosimetrie. Aktivkohle: Picachem 8P. ....	202
Tabelle X-F-3: Ergebnisse der Messung von Hg-Porosimetrie. Aktivkohle: Pulsorb RD-90. ....	204
Tabelle X-F-4: Zetapotential der verwendeten Aktivkohle in unterschiedlichen Wassermatrices. ....	205
Tabelle X-I-1: Konzentrationen der gleichzeitig vorhandenen Pharmazeutika in der Rohlösung und im Permeat und Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank nach unterschiedlichen Filtrationszeiten. (Versuche mit demineralisiertem Wasser und Aktivkohle Picachem 8P). ....	211

## IX. Akronyme- und Symbolverzeichnis

### Akronyme

ATR	Attenuated Total Reflectance
BET	spezifische Oberfläche nach der Brunauer, Emmett und Teller Methode
DBPs	Desinfektionsnebenprodukte (engl. Disinfection by Products)
DOC	gelöster, organisch gebundener Kohlenstoff (engl. Dissolved Organic Carbon)
DOM	gelöster organische Materie (engl. Dissolved Organic Matter)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. High Performance Liquid Chromatography)
HO23	Hohlohsee Probenahme 23
HS	Huminstoffe
HSDM	Model der Film-Homogenen-Diffusion (engl. Homogeneous Surface Diffusion Model)
IAS-Theorie	Theorie der Idealen Adsorbierten Lösung (engl. Ideal Adsorbed Solution Theory)
IC	anorganischer Kohlenstoff (engl. Inorganic Carbon)
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
LC-MS	Kopplung von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie
LC-OCD/UV	Großenausschlusschromatografie mit OC- und UV Detektion
LOD	Bestimmungsgrenze (engl. Limit of Detection)

MBR	Membranbioreaktor
MF	Mikrofiltration
Mn	zahlangemittelte Molmasse (engl. Number Average Molecular Weight Molecular)
MS	Massenspektrometrie
Mw	gewichtgemittelte Molmasse (engl. Weight Average Molecular Weight)
MWCO	Molecular Weight Cut Off (Trenngrenze)
NF	Nanofiltration
NOM	natürliche organische Materie (engl. Natural Organic Matter)
PAC	pulverförmige Aktivkohle (engl. Powdered Activated Carbon)
PEG	Polyethylenglykol
PES	Polyethersulfon
PEO	Polyethylenoxide
PGV	Partikelgrößenverteilung
PhACs	pharmazeutische Wirkstoffe (engl. Pharmaceutically Active Compounds)
PMA	Polymethacrylsäure (engl. Polymethacrylic acid)
POC	partikulärer organisch gebundener Kohlenstoff (engl. Particulate Organic Carbon)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SFBW	Filterrückspülwasser (engl. Spent Filter Backwash Water)
SEC	Größenausschlusschromatographie (engl. Size Exclusion Chromatography)
SUVA	spezifische UV-Absorption (engl. specific ultraviolet absorption )
TC	gesamter Kohlenstoffgehalt (engl. Total Carbon)
TIC	gesamter anorganisch Kohlenstoff (engl. Total Inorganic Carbon)
TMP	Transmembraner Druck (engl. Trans-Membrane-Pressure)
TOC	gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (engl. Total Organic Carbon)
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose (engl. Reverse Osmosis)



## Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$a$	Porenradius	cm
$A_{Pore}$	Oberfläche des Porensystems im gesamten Volumen der Membran	cm <sup>2</sup>
$c$	Stoffmengenkonzentration	mol/cm <sup>3</sup>
$c_p$	Konzentration im Permeat	mol/cm <sup>3</sup>
$c_{s,B}$	Konzentration in der Rohlösung	mol/cm <sup>3</sup>
$c_{s,m}$	Konzentration an der Oberfläche der Membran	mol/cm <sup>3</sup>
$\delta$	Membrandicke	m
$\delta_f$	Grenzschichtdicke	cm
$\Delta$	Ausbeute	%
$\Delta p$	Druckdifferenz oder Transmembranen Druck	bar
$\Delta \Pi$	osmotische Druckdifferenz	bar
$D_s$	Diffusionskoeffizient in freier Lösung	cm <sup>2</sup> /s
$\varepsilon$	Porosität der Membran	-
$J$	Permeatflux	cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> s
$J_{CF}$	kritischer Flux	cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> s
$J_{SCF}$	subkritischer Flux	cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> s
$K$	Carman-Kozeny-Konstante	-
$K_F$	Freundlich-Konstante	μg/g(L/μg) <sup>n</sup>
$K_L$	Langmuir Konstante	L/μg
$K_{OW}$	Oktanol/ Wasser-Verteilungskoeffizient	-
$K_S$	Säurekonstante	-
$L$	Flüssigkeitsvolumen	m <sup>3</sup>
$L$	Länge der Poren der Membran	cm
$L_p$	Membrankonstante / hydraulische Permeabilität	Lbar/hm <sup>2</sup>
$m$	Masse von Aktivkohle	g
$n$	Freundlich-Exponent	
$\eta$	dynamische Viskosität	Pa s
$P$	Druck	bar
$\theta$	Kontaktwinkel	°
$q_0$	Beladung des frischen Adsorbens	μg/g
$q_e$	Beladung in Gleichgewicht	μg/g
$q_m$	maximale Beladung	μg/g
$\rho$	Massenkonzentration	mg/L

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\rho_0$	Anfangskonzentration des Adsorptiv	$\mu\text{g/L}$
$\rho_e$	Gleichgewichtskonzentration des Adsorptiv	$\mu\text{g/L}$
R	Rückhaltevermögen oder Rückhalt	%
$R_{ads}$	Widerstand verursacht durch Adsorption	1/m
$R_{irrev}$	irreversibler Widerstand	1/m
$R_m$	Widerstand der sauberer Membran	1/m
$R_{rev}$	reversibler Widerstand	1/m
$S_{(V)}$	volumenbezogene spezifische Oberfläche	$\text{cm}^2/\text{cm}^3$
$\tau$	Umwegfaktor (engl.: tortousity)	-
t	Zeit	s/h
$V_{Ges}$	Membranzvolumen	$\text{cm}^3$
$V_M$	Volumen des Prozesstanks	L
$\dot{V}_p$	Volumenstrom des Permeats	L/h
$V_{Pore}$	Volumen des Porensystems	$\text{cm}^3$
$\dot{V}_z$	Volumenstrom des Zulaufs	L/h

## X. Anhang

### A. Rohwasserdaten

Tabelle X-A-1: Ergebnisse der Charakterisierung von Wasser aus den Neckar. Probenahme Heidelberg (Altstadt).

Probenahme	27.01.2008	22.03.2007	19.03.2007	25.04.2006
pH-Wert (bei 18,8 °C)	7,7	8,5	8,5	8,1
Elektrische Leitfähigkeit (bei 18,8 °C) [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	639	595	603	589
Trübung [NTU]	12,4	9,5	2,4	5,0
DOC [mg/L]	3,9	2,7	2,1	3,0
TOC [mg/L]	4,8	2,9	2,8	3,5
Na <sup>+</sup> (0,45 $\mu\text{m}$ Filt.) [mg/L]	22,0	20,8	19,9	21,4
Mg <sup>2+</sup> (0,45 $\mu\text{m}$ Filt.) [mg/L]	15,7	20,5	19,2	16,9
Ca <sup>2+</sup> (0,45 $\mu\text{m}$ Filt.) [mg/L]	88,9	102,1	96,5	95,4
Fe <sup>2+</sup> (0,45 $\mu\text{m}$ Filt.) [mg/L]	16	8	9	13,4

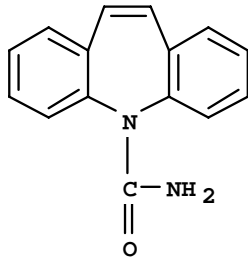
## B. Eigenschaften der verwendeten pharmazeutischen Wirkstoffe

Tabelle X-B-1: Verwendete pharmazeutische Wirkstoffe.

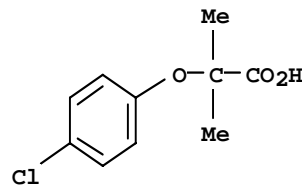
	Carbamazepin	Diclofenac	Clofibrinsäure	Iohexol
Hersteller	Aldrich Chemical Company	Sigma Chemical Corporation	Sigma Chemical Corporation	Fluka Chemie GmbH
Wirkstoffklasse	Harnstoffderivate	Phenylelessigsäure-Derivate	Phenoxyalkan-carbon Säurederivate	2,4,6-Triiodbenzoesäure-derivate
Anwendungsbereich	Antiepileptikum	antiphlogistisches analgetisches und antirheumatisches Mittel	Lipidsenker	Röntgenkontrastmittel
Chemische Bezeichnung nach IUPAC	5H-Dibenzazepin-5-Carboxamid	[2-(2,6-Dichloranilino) Phenyl] Essigsäure	2-(4-Chlorophenoxy)-2-Methylpropionsäure	N,N'-bis-(2,3-Dihydroxypropyl)-5-[N-(2,3-Dihydroxypropyl) Acetamido]-2,4,6-Triiodo Isophtalamide
CAS-Nummer	298-46-4	15307-86-5	882-09-7	66108-95-0
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
Molekulargewicht (g/mol)	236,27	296,15	214,64	821,15
Löslichkeit im Wasser (mg/L) 25°C	17,7 <sup>(a)</sup>	2430 <sup>(a)</sup>	583 <sup>(a)</sup>	107 <sup>(a)</sup>
Log K <sub>ow</sub>	2,45 <sup>(b)</sup>	4,40 <sup>(d)</sup> / 0,48 <sup>(f)</sup>	2,57 <sup>(e)</sup> / -0,91 <sup>(f)</sup>	-3,05 <sup>(c)</sup>
pKs	13,94 <sup>(f)</sup>	4,18 <sup>(f)</sup>	3,18 <sup>(f)</sup>	k. D.

a) Meylan et al. 1996, b) Dal Pozzo et al. 1989, c) Haavaldsen et al. 1983, d) LaRotonda et al. 1983, e) Nazareth et al. 1974, f) Berechnet mit Advanced Chemistry Development (ADCC/Labs) Software Solaris V4.67.

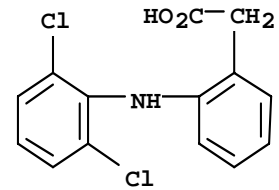
k. D. = keine Daten



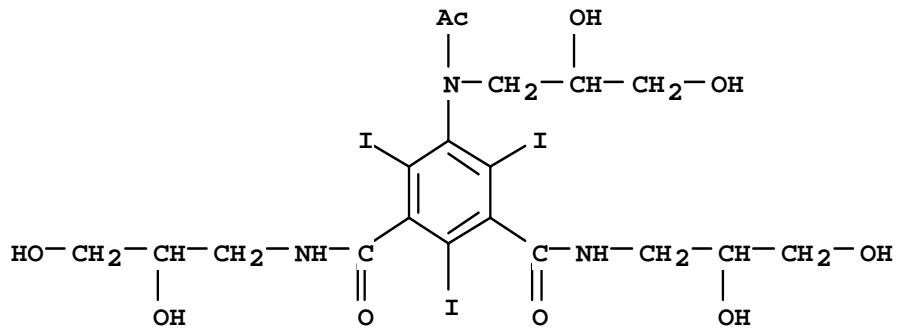
Carbamazepin



Clofibrinsäure



Diclofenac



Iohexol

Abbildung X-B-1: Strukturformeln der verwendeten pharmazeutischen Wirkstoffe.

### C. Zusätzliche Membraneneigenschaften

Tabelle X-C-1: Fortschritts- und Rückzugswinkel der untersuchten getauchten Membranen (Laboranlage, gespülten Membranen).

Membran	PALL		Membrana	
	Fortschrittswinkel	Rückzugswinkel	Fortschrittswinkel	Rückzugswinkel
Kontaktwinkel [n= 12]	47,2	28,6	34,8	24,9
Std. Abweichung	2,5	3,7	1,9	5,7

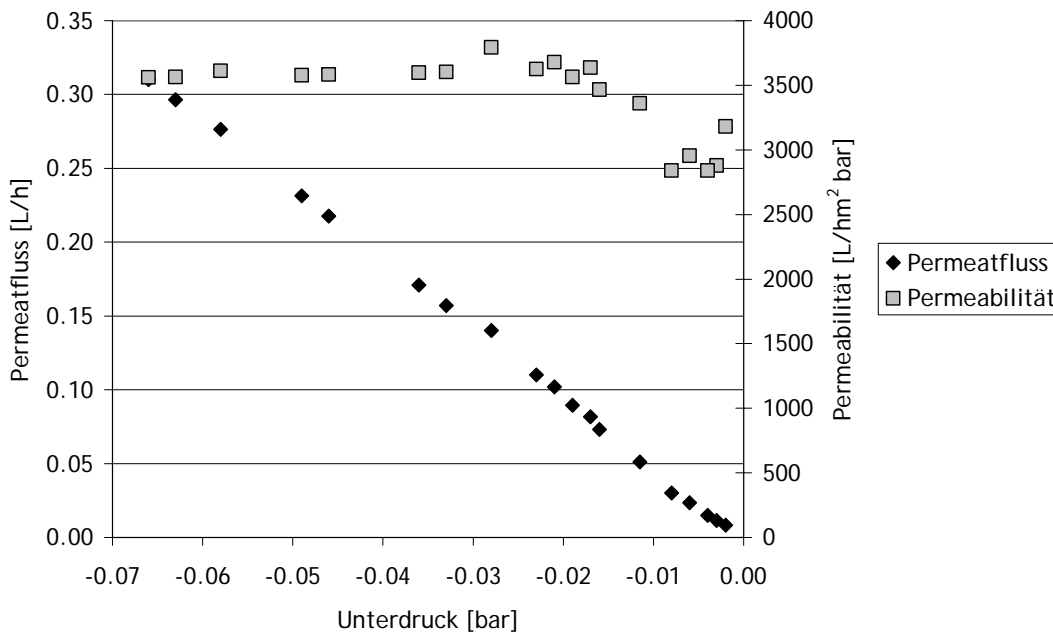


Abbildung X-C-1: Bestimmung der Permeabilität der getauchten Membran der Firma PALL (Laboranlage).

### D. Berechnung der Anpassungskurve für die Bestimmung der Trenngrenze des Membranmoduls in der Pilotanlage

Modell: Sigmoide

Gleichung:  $y = A2 + (A1-A2)/(1 + (x/x0)^p)$

$\chi^2/DoF = 73.76064$

$R^2 = 0.97997$

**Tabelle X-D-1:** Parameter der Anpassung der Ergebnisse der Trenngrenze von dem Membranmodul in der Pilotanlage.

Parameter	Wert	Fehler
A1	-8,7	1,3
A2	109,5	22,0
x0	27069,0	103,3
P	1,1	0,6

### E. Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Wassermatrices auf die Membranperformance

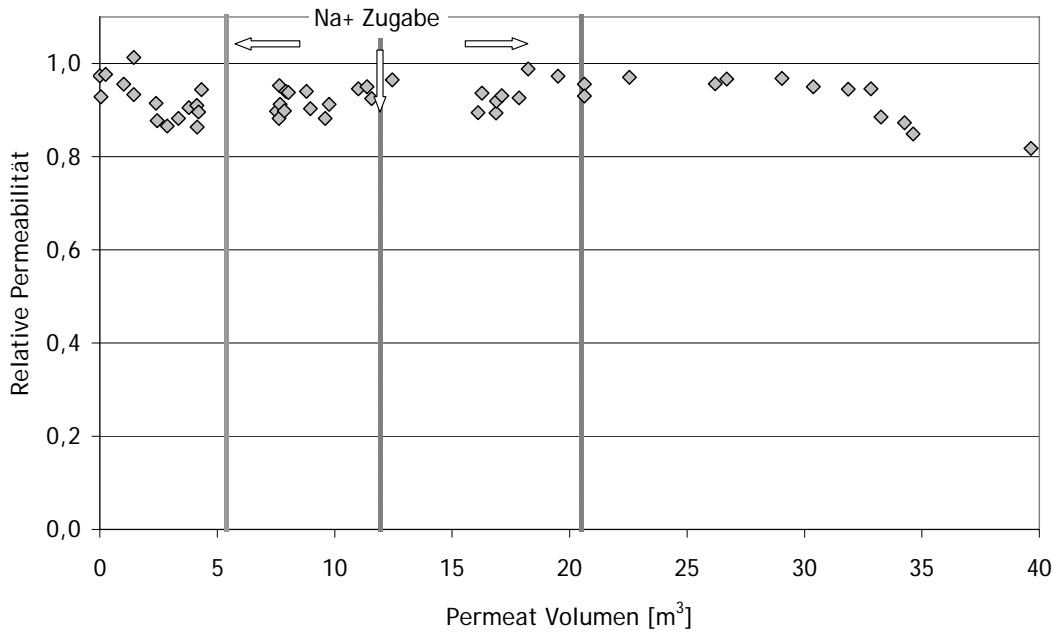


Abbildung X-E-1: Verlauf der Membranpermeabilität als Funktion des Permeatvolumens bei der Filtration einer Lösung mit erhöhten DOC-Konzentration und unter Zugabe von NaCl, Pilotanlage.

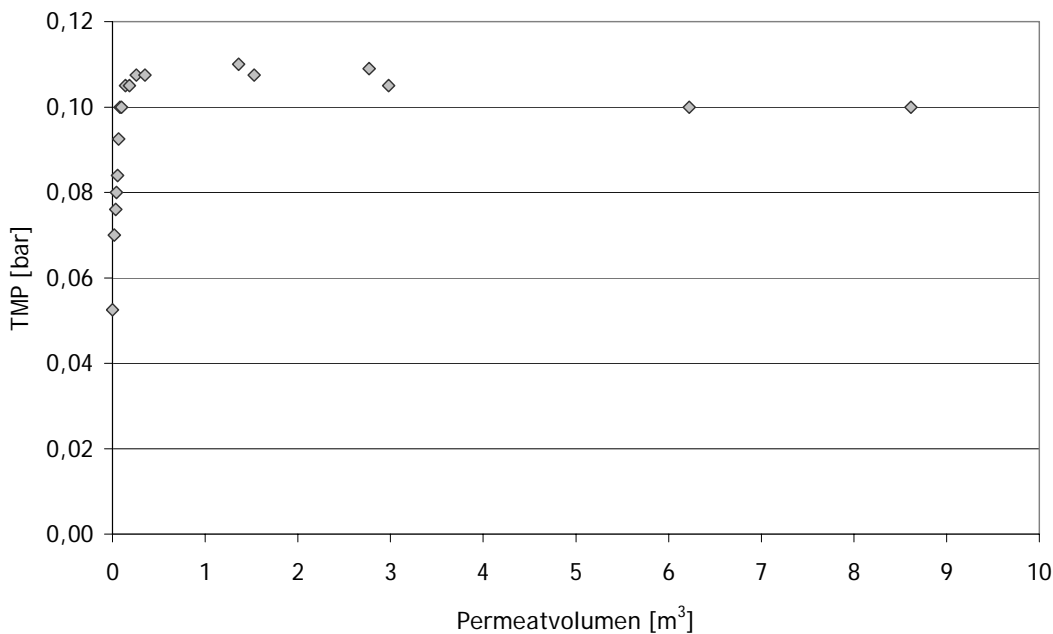


Abbildung X-E-2: Verlauf des TMP (transmembraner Druck) während des Versuches mit Neckarwasser, Pilotmodul.



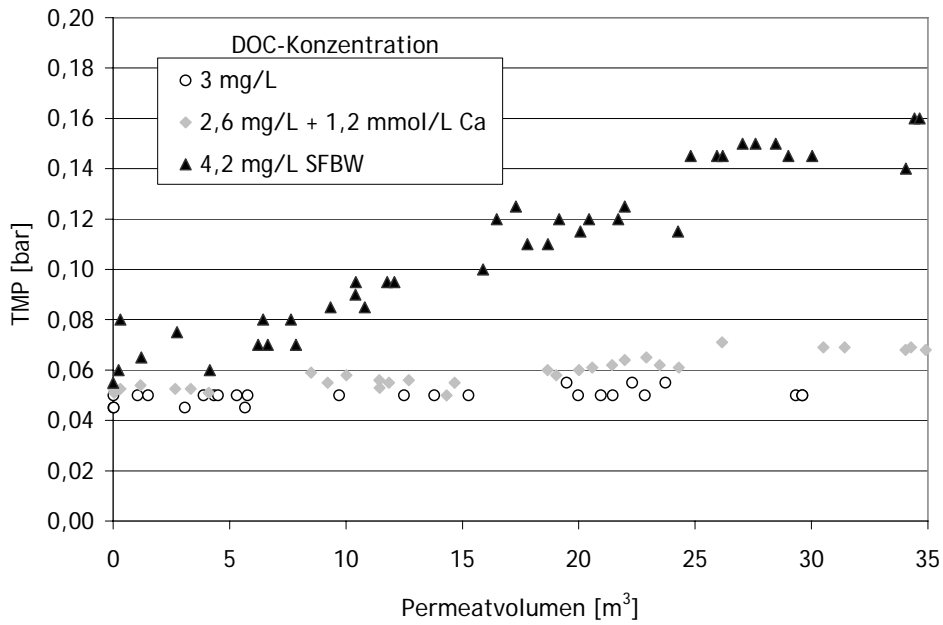


Abbildung X-E-3: TMP-Verlauf als Funktion des Permeatvolumens. Versuche: 1) Verdünntes Hohlohseewasser, 2) Verdünntes Hohlohseewasser unter Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ , 3) SFBW. Pilotanlage.

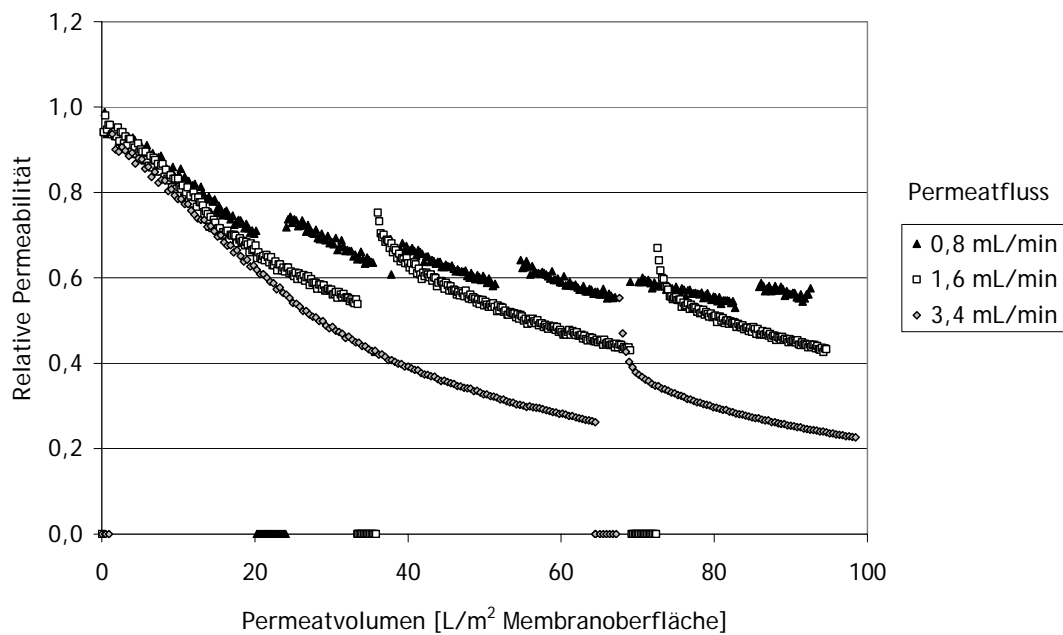


Abbildung X-E-4: Verlauf der relativen Permeabilität bei unterschiedlicher Flächenbelastung. Filtration von Neckarwasser. Laboranlage.

### F. Spezielle Eigenschaften der verwendeten Aktivkohleproben

#### Ergebnisse der Hg-Porosimetrie

##### 1- Aktivkohle Norit SA-UF

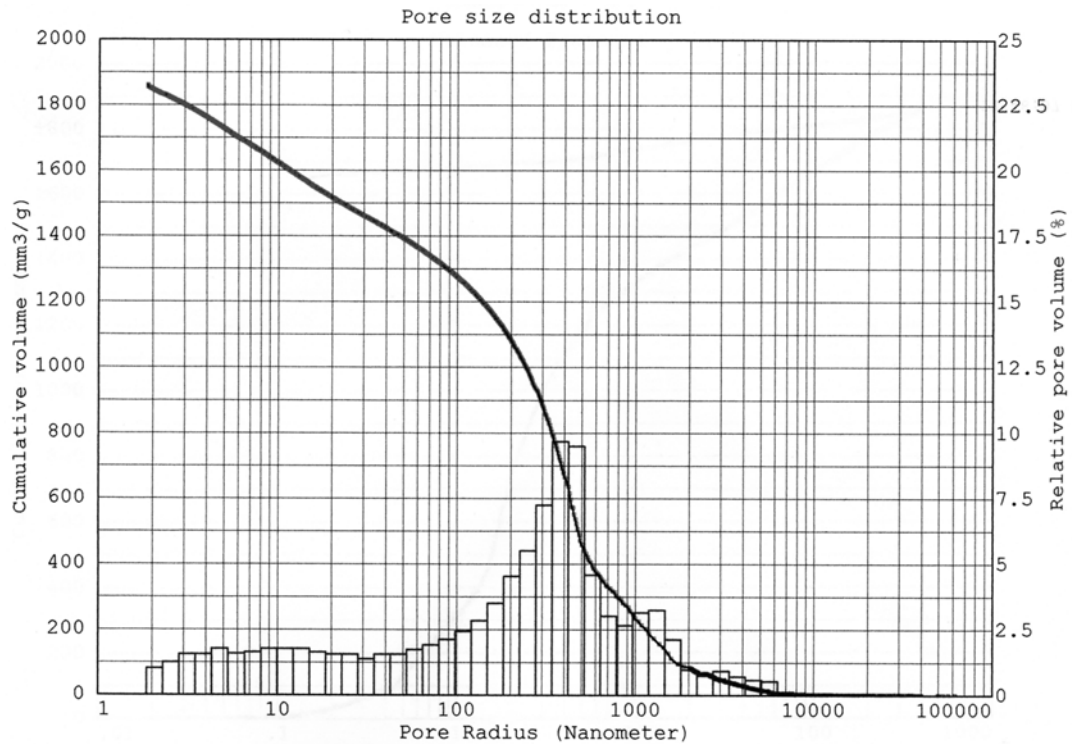
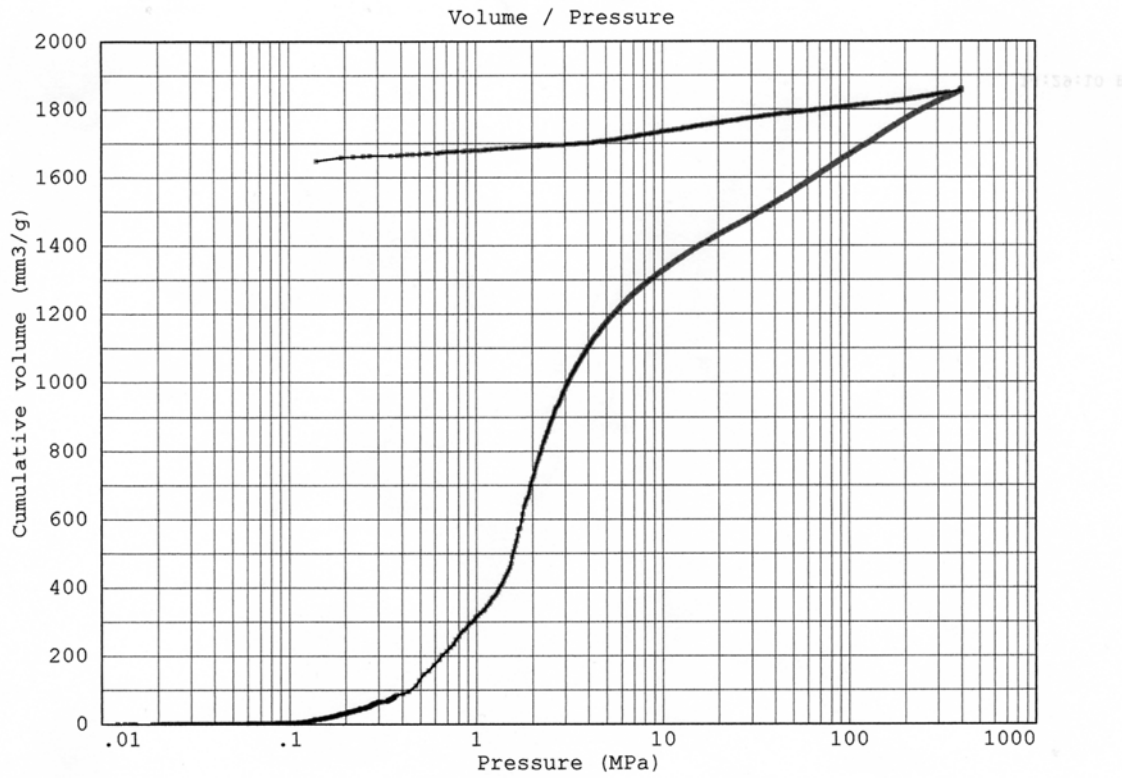


Abbildung X-F-1: Kumulatives Intrusionsvolumen in Abhängigkeit von dem Durchmesser der in der PAC-Probe vorhandenen Poren. Die Steigungsänderung der Kurve gibt einen schnellen Überblick über die Porengrößenverteilung.

Tabelle X-F-1: Ergebnisse der Messung von Hg-Porosimetrie. Aktivkohle: Norit SA-UF.

RESULTS			
Total cumulative volume (mm3/g) :	1141.2911		
Total porosity (%) :	55.9453		
Bulk density (g/cm3) :	.49019		
Apparent density (g/cm3) :	1.11269		
Sample volume correction :	.9804733		
PORE SIZE DISTRIBUTION (custom ranges)			
Pore radius ranges (nM)	Specific Volume (mm3/g)	Relative Volume (mm3/g)	Relative Volume (%)
100000-2000	49.94	49.94	4.38
2000-1	1141.29	1091.35	95.62



**Abbildung X-F-2:** Darstellung des kumulativen Intrusionsvolumens gegen steigenden Druck. Aktivkohle Norit SA-UF. Die fragile Struktur der Aktivkohle ist in der Hystereseurve zu erkennen.

2- Aktivkohle Picachem 8P

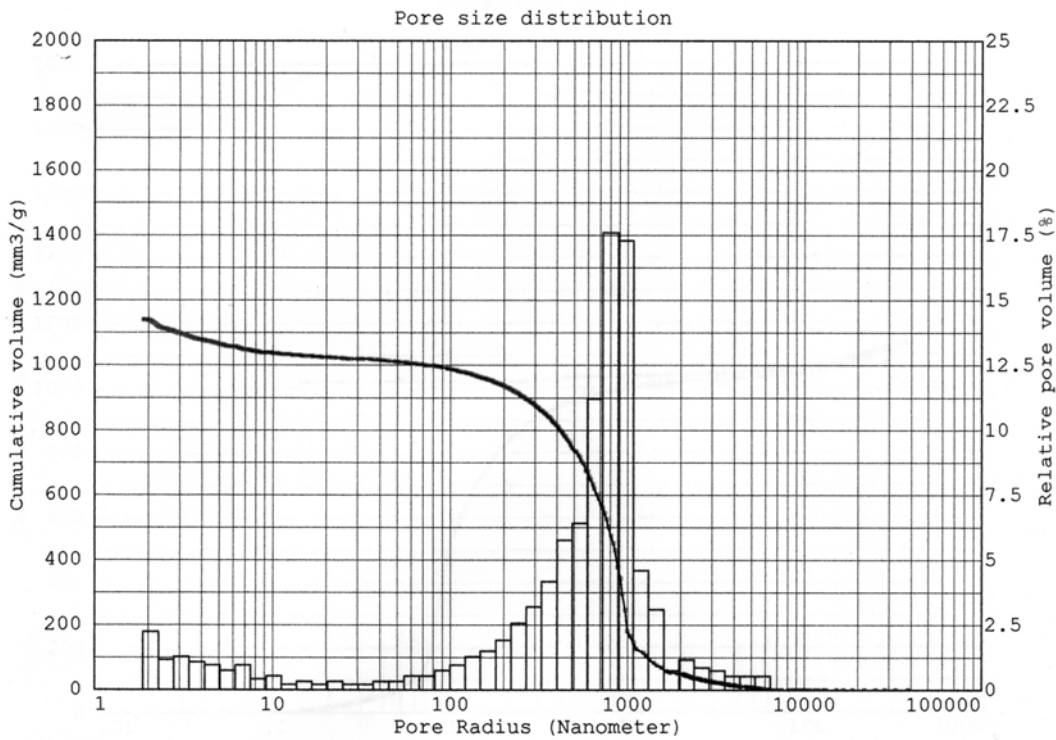


Abbildung X-F-3: Kumulatives Intrusionsvolumen in Abhängigkeit von dem Durchmesser der in der PAC-Probe vorhandenen Poren. Picachem 8P.

Tabelle X-F-2: Ergebnisse der Messung von Hg-Porosimetrie. Aktivkohle: Picachem 8P.

RESULTS  
 Total cumulative volume (mm3/g) : 1141.2911  
 Total porosity (%) : 55.9453  
 Bulk density (g/cm3) : .49019  
 Apparent density (g/cm3) : 1.11269  
 Sample volume correction : .9804733

PORE SIZE DISTRIBUTION (custom ranges)

Pore radius ranges (nM)	Specific Volume (mm3/g)	Relative Volume (mm3/g)	Relative Volume (%)
100000-2000	49.94	49.94	4.38
2000-1	1141.29	1091.35	95.62

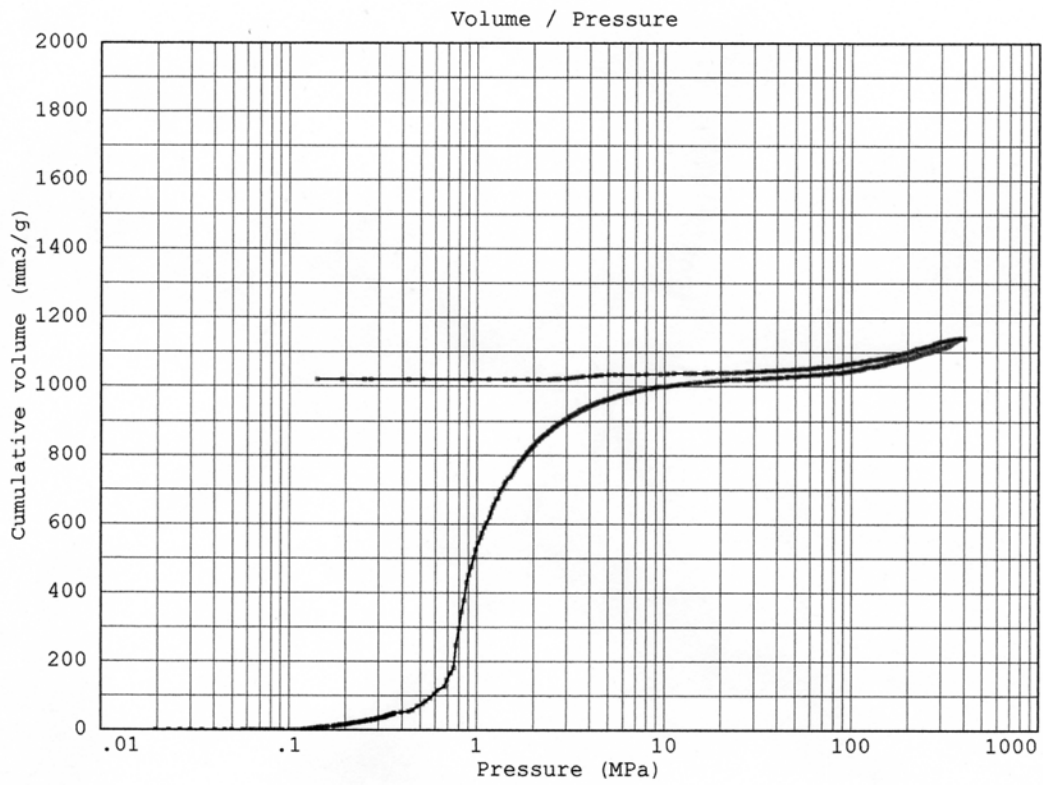


Abbildung X-F-4: Darstellung des kumulativen Intrusionsvolumens gegen steigenden Druck. Aktivkohle Picachem 8P.

3- Aktivkohle Pulsorb RD-90

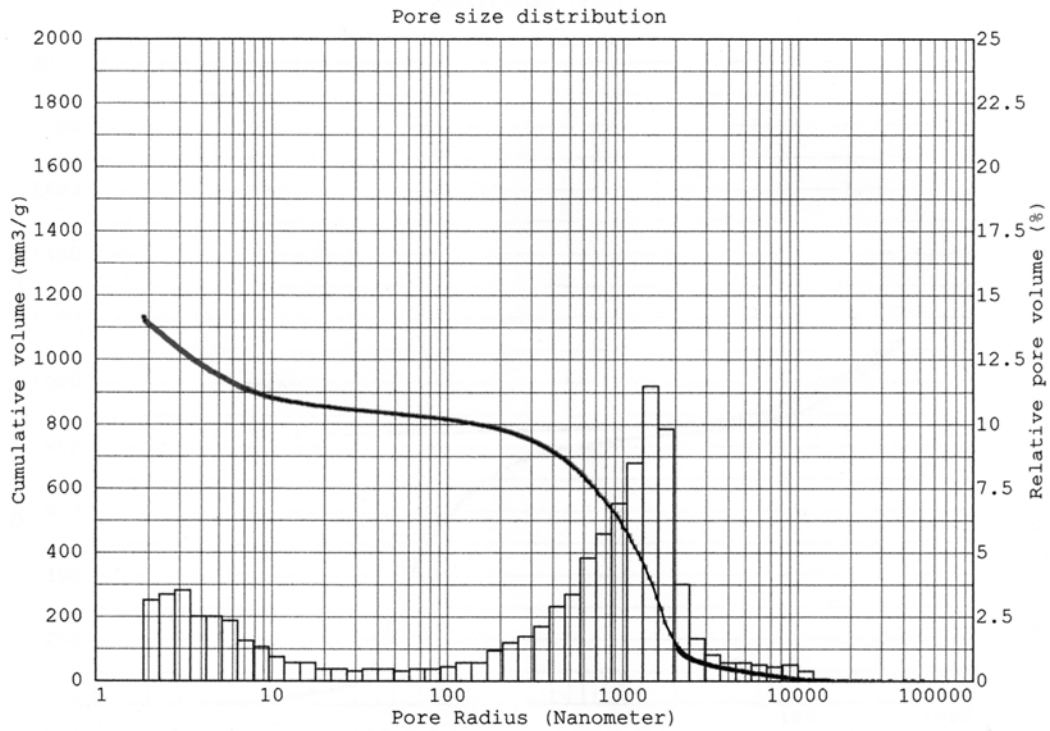


Abbildung X-F-5: Kumulatives Intrusionsvolumen in Abhängigkeit von dem Durchmesser der in der PAC-Probe vorhandenen Poren. Pulsorb RD-90.

Tabelle X-F-3: Ergebnisse der Messung von Hg- Porosimetrie. Aktivkohle: Pulsorb RD-90.

RESULTS

Total cumulative volume (mm3/g) : 1133.5708  
 Total porosity (%) : 61.7842  
 Bulk density (g/cm3) : .54504  
 Apparent density (g/cm3) : 1.42622  
 Sample volume correction : .9757006

PORE SIZE DISTRIBUTION (custom ranges)

Pore radius ranges (nm)	Specific Volume (mm3/g)	Relative Volume (mm3/g)	Relative Volume (%)
100000-2000	114.87	114.87	10.13
2000-1	1133.57	1018.70	89.87

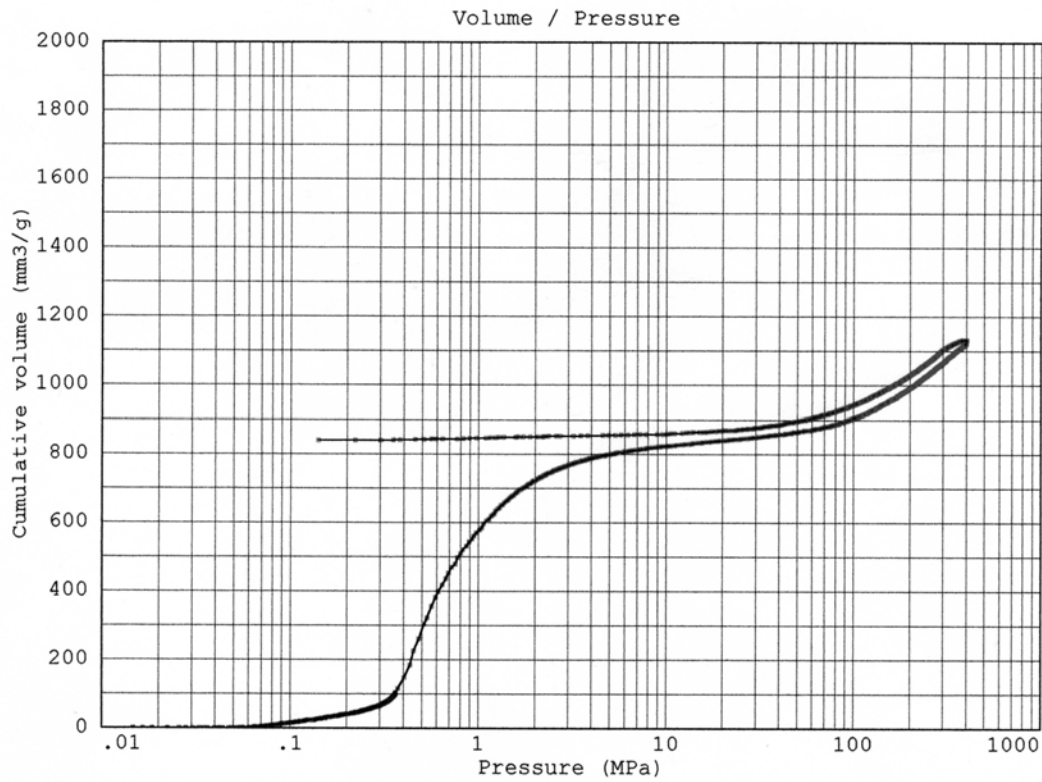


Abbildung X-F-6: Darstellung des kumulativen Intrusionsvolumens gegen steigenden Druck. Aktivkohle Pulsorb RD-90.

Tabelle X-F-4: Zetapotential der verwendeten Aktivkohle in unterschiedlichen Wassermatrices.

Wassermatrix	Zetapotential [mV]	
	Picachem 8P	Norit SA-UF
Hohlohseewasser	-26,1	-27,9
Neckarwasser	-12,5	-13,5

## G. Zusammenhang zwischen Trübung und Konzentration von PAC in unterschiedlichen Wassermatrices

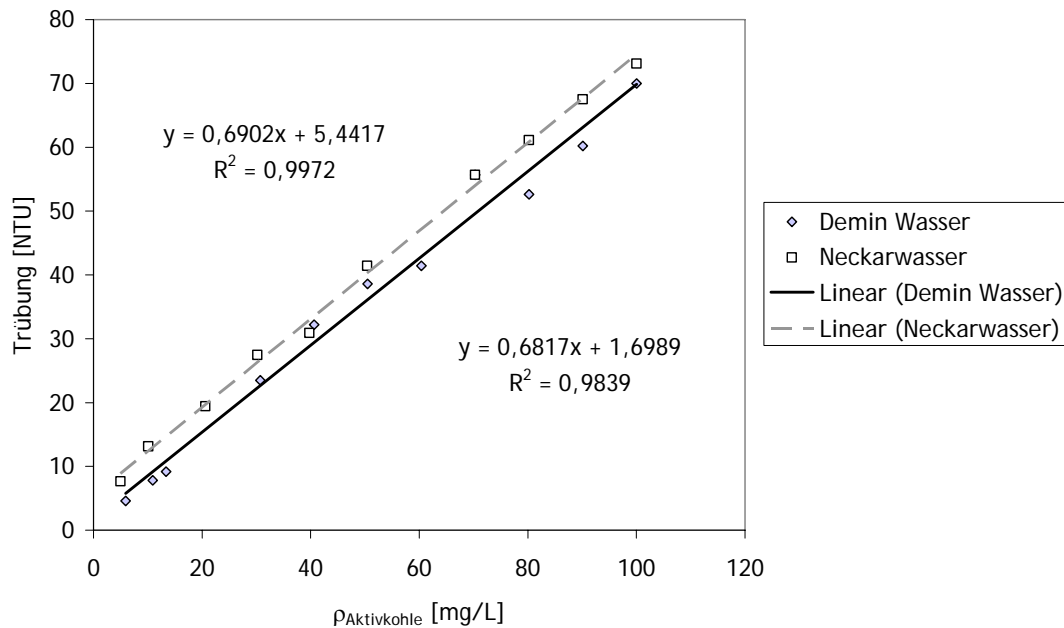


Abbildung X-G-1: Zusammenhang zwischen Trübung und Konzentration von PAC. Aktivkohle: NORIT SA-UF. A) Demineralisiertes Wasser, B) Neckarwasser (Probenahme 19.03.2007).

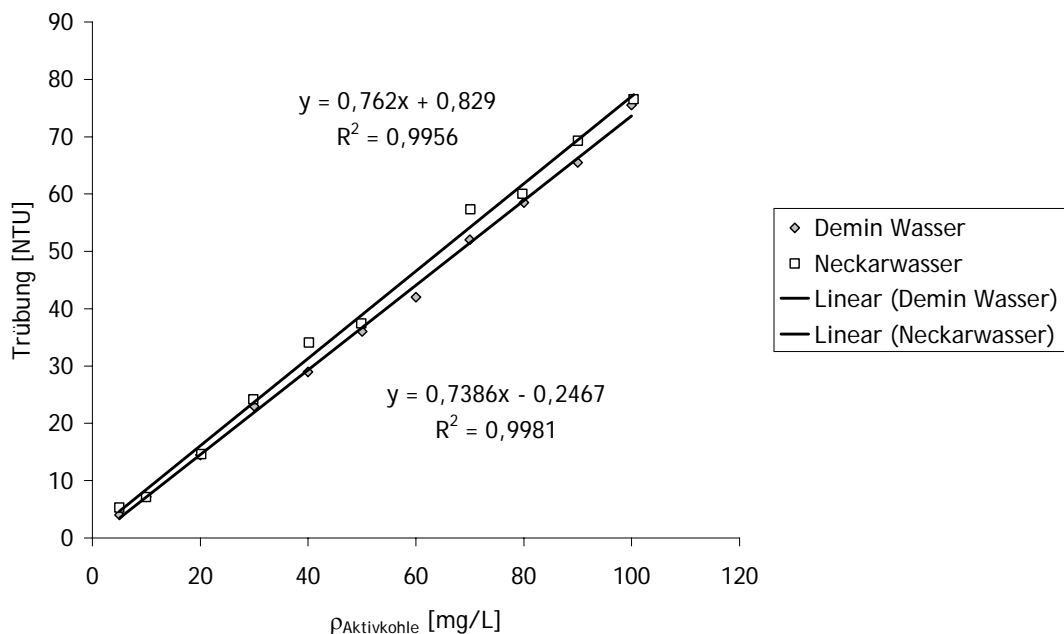


Abbildung X-G-2: Zusammenhang zwischen Trübung und Konzentration von PAC. Aktivkohle: Picachem 8P. A) Demineralisiertes Wasser, B) Neckarwasser (Probenahme 19.03.2007).



### H. Erstellung von Adsorptionsisothermen und Bestimmung der Adsorptionskinetik

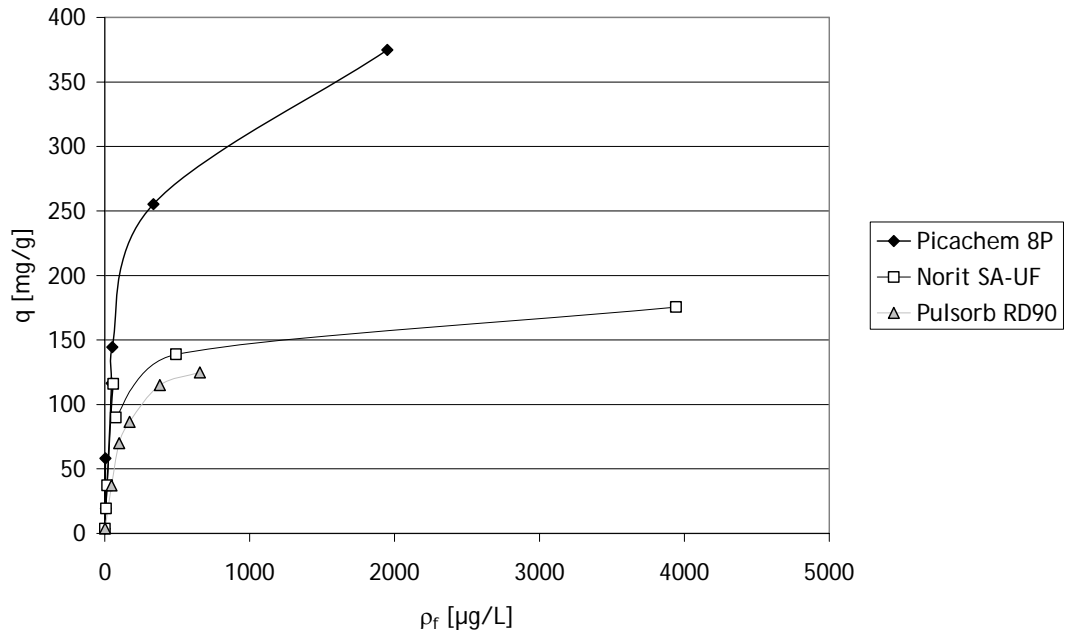


Abbildung X-H-1: Adsorptionsisothermen von Carbamazepin an den untersuchten PAC (Norit SA-UF, Picachem 8P und Pulsorb RD-90).

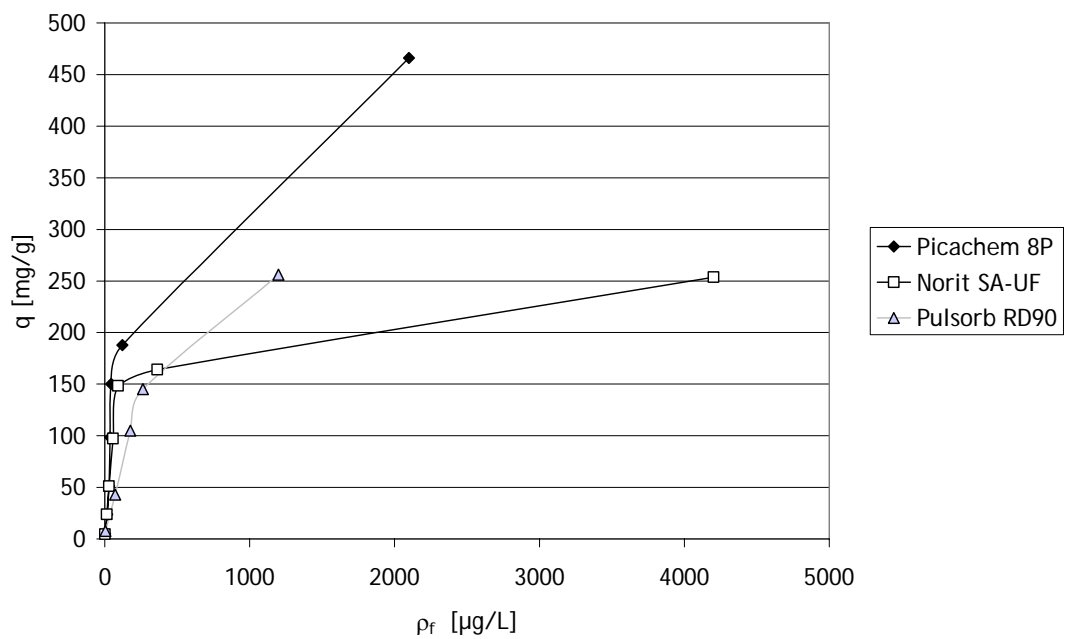


Abbildung X-H-2: Adsorptionsisothermen von Diclofenac an den untersuchten PAC (Norit SA-UF, Picachem 8P und Pulsorb RD-90).

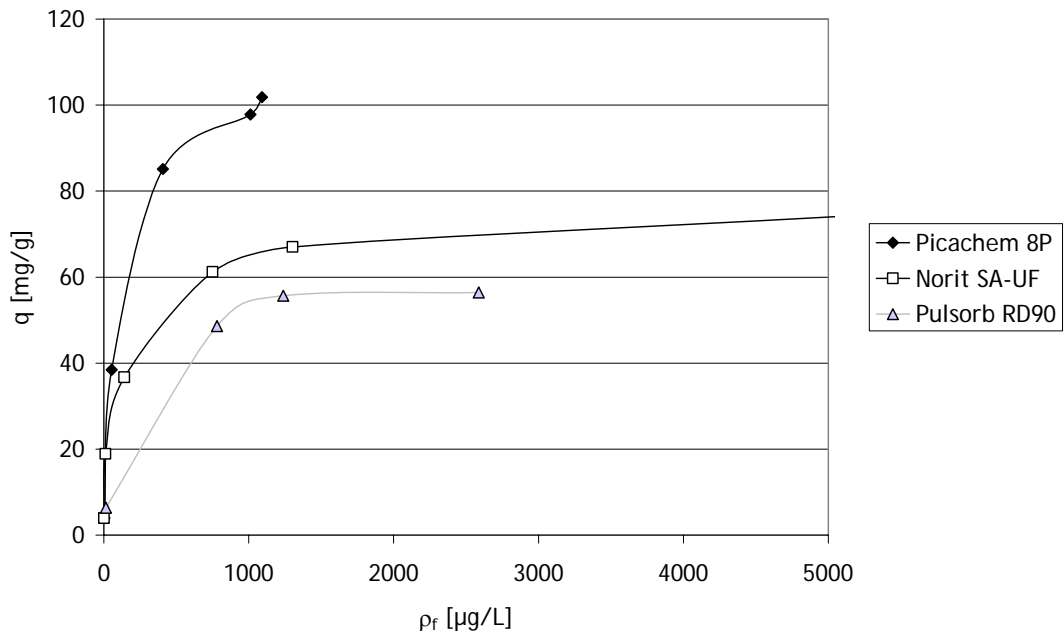


Abbildung X-H-3: Adsorptionsisothermen von Clofibrinsäure an den untersuchten PAC (Norit SA-UF, Picachem 8P und Pulsorb RD-90).

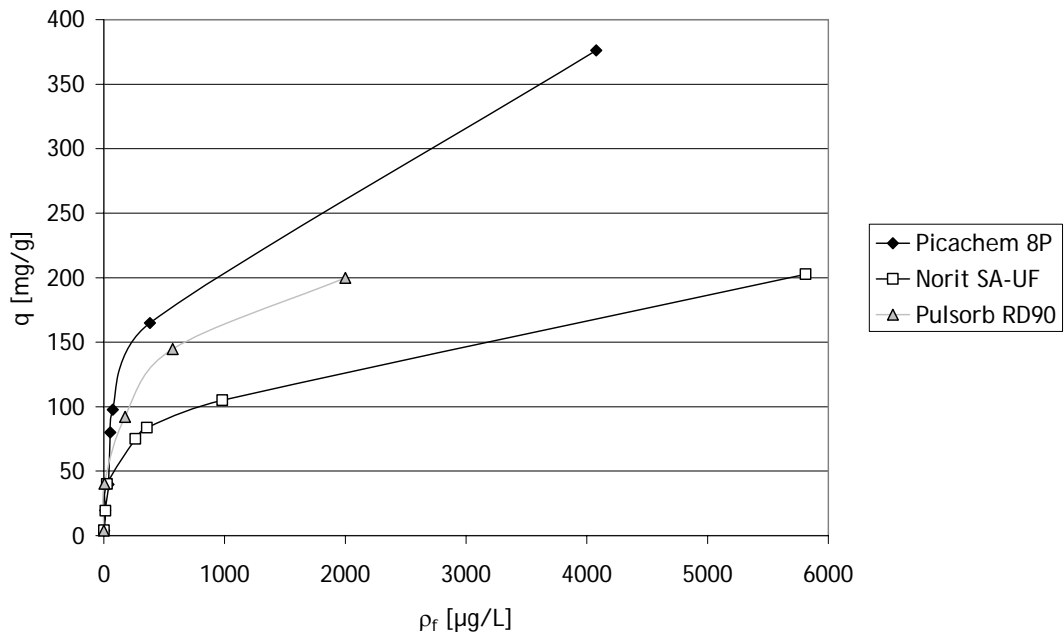
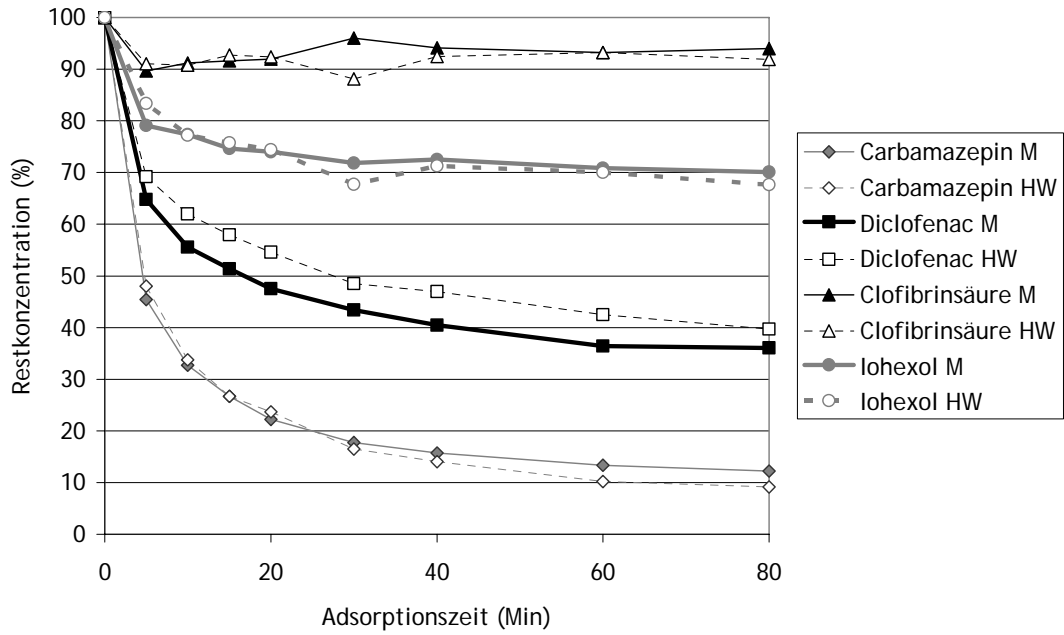


Abbildung X-H-4: Adsorptionsisothermen von Iohexol an den untersuchten PAC (Norit SA-UF, Picachem 8P und Pulsorb RD-90).



**Abbildung X-H-5:** Zeitlicher Verlauf der Sorption der PhACs an Picachem 8P (10mg/L): (M) Mischung der pharmazeutischen Wirkstoffe, (HW) Pharmazeutische Wirkstoffe in Konkurrenz mit Huminstoffen.  $\rho_0(\text{PhACs}) = 2 \text{ mg/L}$  je Wirkstoff.

## I. Performance des PAC-UF Verfahrens

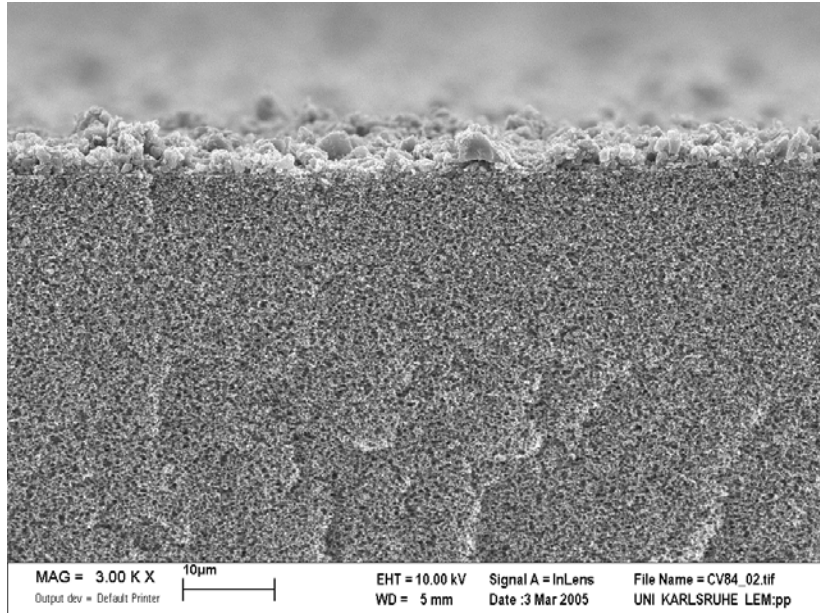


Abbildung X-I-1: RD90G: Deckschicht nach 24 Stunden Filtration (Querschnitt). 3.000-fache Vergrößerung. Demineralisiertes Wasser, pH = 7.

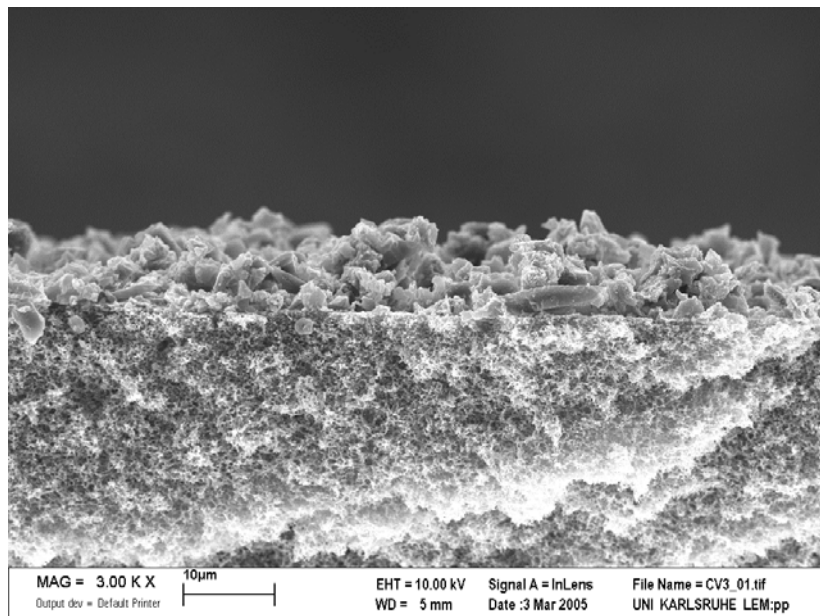
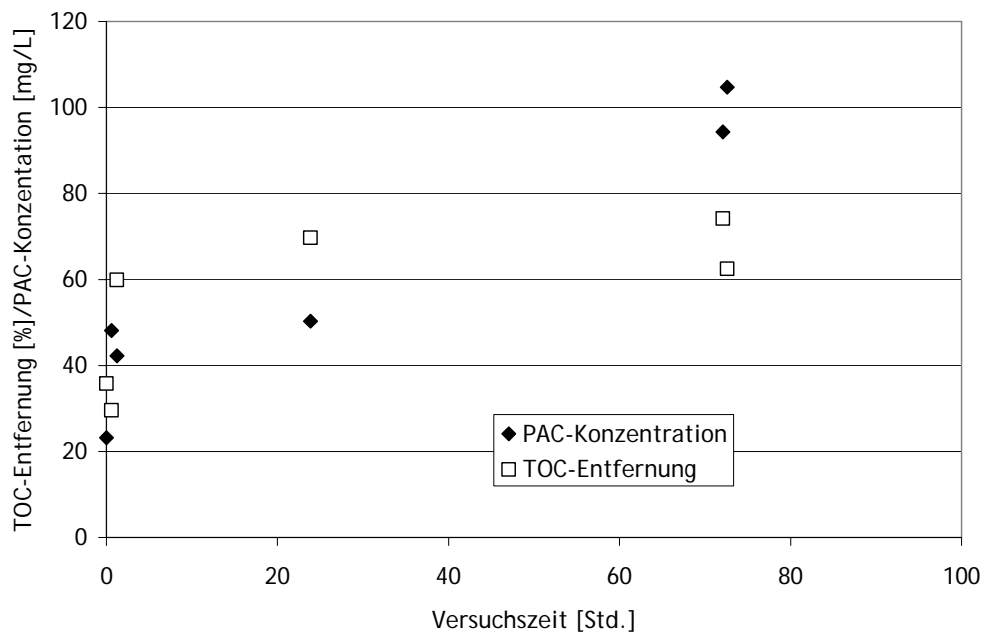


Abbildung X-I-2: Pulsorb RD90: Deckschicht nach 24 Stunden Filtration (Querschnitt). 3.000-fache Vergrößerung. Demineralisiertes Wasser, pH = 7.

**Tabelle X-I-1:** Konzentrationen der gleichzeitig vorhandenen Pharmazeutika in der Rohlösung und im Permeat und Konzentration von Aktivkohle im Prozesstank nach unterschiedlichen Filtrationszeiten. (Versuche mit demineralisiertem Wasser und Aktivkohle Picachem 8P).

Filtrationszeit [Std.]	PAC-Konz. in Prozesstank [mg/L]	Carbamazepin [ $\mu\text{g/L}$ ]	Clofibrinsäure [ $\mu\text{g/L}$ ]	Diclofenac [ $\mu\text{g/L}$ ]
Rohwasser	0	12,01	8,85	8,91
0,7	7,6	-	0,43	0,44
20,7	4,4	0,09	0,45	0,23
46,1	15,0	0,01	0,13	0,11
94...	> 59,9	< LOD	0,07	< LOD

LOD: Bestimmungsgrenze (engl. Limit of Detection)



**Abbildung X-I-3:** Verlauf der TOC-Entfernung und der Konzentration von PAC im Laufe des Versuchs mit der Braunwasser Matrix (Aktivkohle Norit SA-UF, Permeatfluss = 3 mL/min).

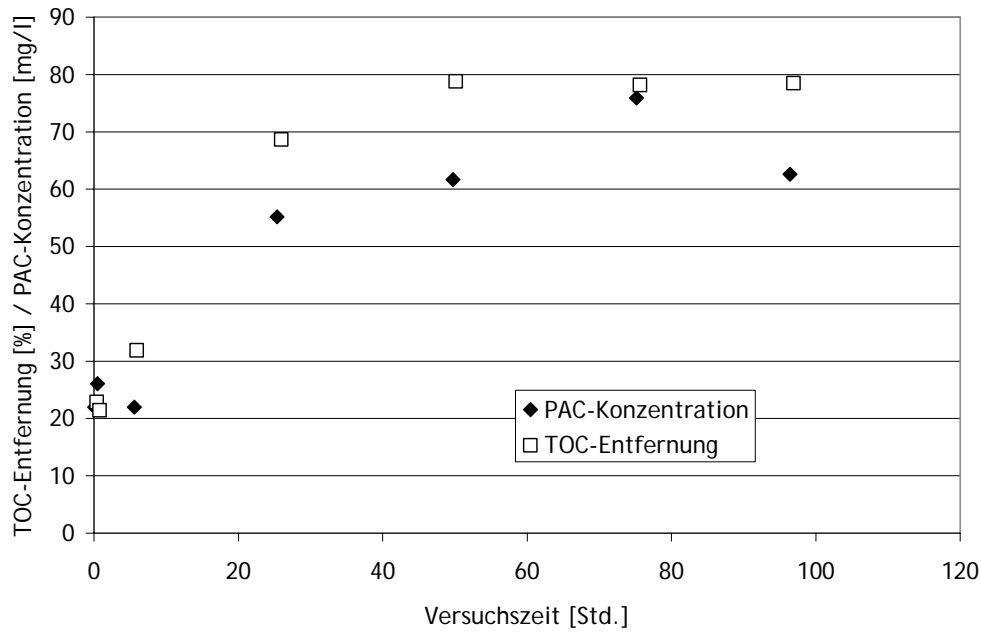


Abbildung X-I-4: Verlauf der TOC-Entfernung und der Konzentration von PAC im Laufe des Versuchs mit der Neckarwasser Matrix (Aktivkohle Picachem 8P, Permeatfluss = 3 mL/min).

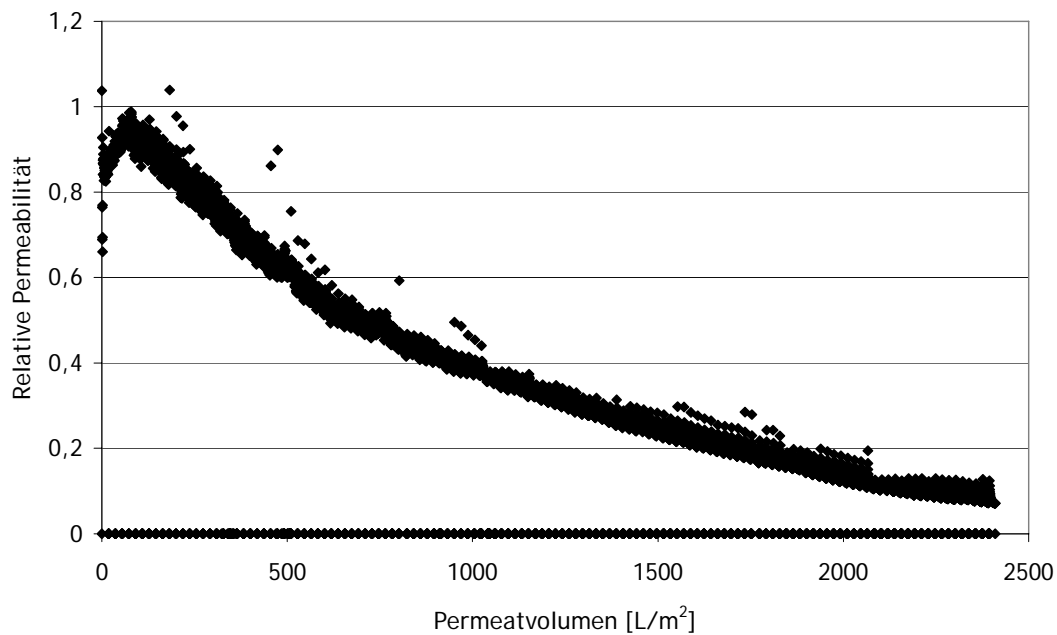
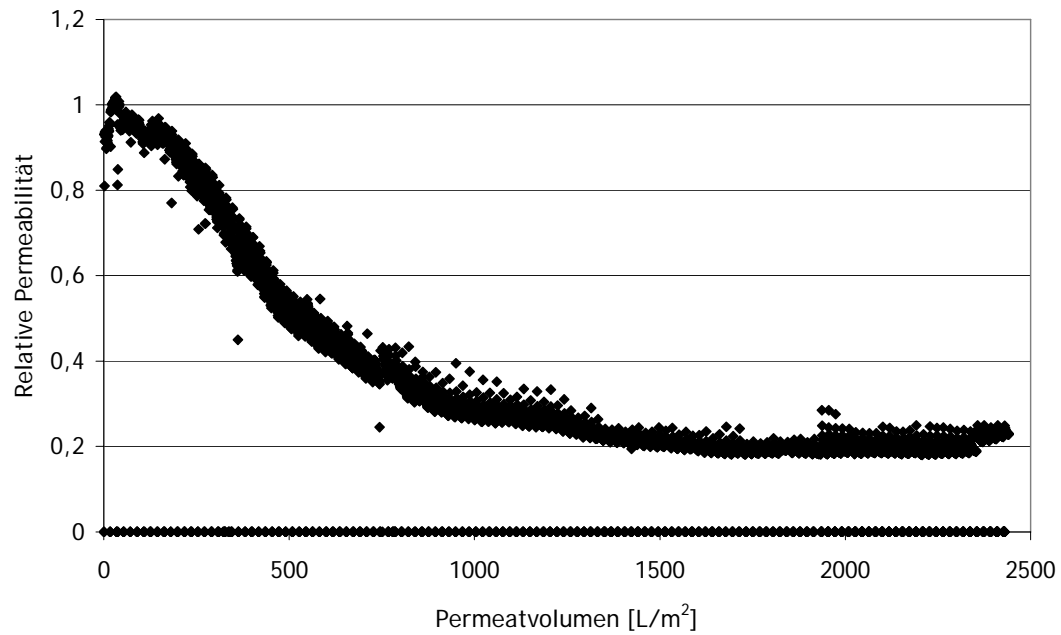


Abbildung X-I-5: Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den Versuch mit Neckarwasser und der Aktivkohle Picachem 8P. Permeatfluss = 0,8 mL/min.  
 $\rho_0(\text{DOC})_{\text{Rohwasser}} = 3,8 \text{ mg/L}$ ,  $\rho_0(\text{TOC})_{\text{Rohwasser}} = 4,1 \text{ mg/L}$ .



**Abbildung X-I-6:** Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für den Versuch mit Neckarwasser und der Aktivkohle Norit SA-UF. Permeatfluss = 0,8 mL/min.  $\rho_0$  (DOC)<sub>Rohwasser</sub> = 3,9 mg/L,  $\rho_0$ (TOC)<sub>Rohwasser</sub> = 4,1 mg/L.





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Florencia Saravia  
geb. am 10.05.1974 in Buenos Aires, Argentinien  
argentinisch  
verheiratet (eine Tochter)

## Beruflicher Werdegang

- 23.03.1993 Allgemeine Hochschulreife an der Escuela Nacional de Educación Técnica N°27, Hipólito Irigoyen, Buenos Aires, Argentinien. Abschluss: Técnica Química.
- 1993 - 1999 Studium des Chemieingenieurwesens an der Nationalen Technologischen Universität, Buenos Aires, Argentinien (Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires).
- 1998 - 1999 Praktikum bei 3M Argentina S.A.C.I.F.I.A. im Bereich Entwicklung, technischer Service, Verfahrenstechnik in der Abteilung „Klebebänder und Chemische Produkte“.
- 06.12.1999 Abschluss als Diplom Chemieingenieurin.
- 1999 - 2000 Technischer Service bei 3M Argentina S.A.C.I.F.I.A. in der PC & RPD Abteilung (Personal Care and Relative Products).
- 2000 - 2001 Austauschstudentin an der Universität Karlsruhe (TH) in der Fakultät für Chemieingenieurwesen.
- seit 2002 Promotion am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe
- seit 2002 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe



## Publikationen

1. Schmitt, D., Saravia, F., Frimmel, F. H., Schuessler, W. (2003): *NOM-facilitated Transport of Metal Ions in Aquifers: Importance of Complex-Dissociation Kinetics and Colloid Formation*, Wat. Res. 37, 3541-3550
2. Frimmel, F. H., Saravia, F., Gorenflo, A.(2004): *NOM Removal from Different Raw Waters by Membrane Filtration*, Water Sci. Techn. 4, 165-174
3. Saravia, F., Zwiener, C., Frimmel, F.H.(2006): *Interactions between Membrane Surface, Dissolved Organic Matter Substances and Ions in Submerged Membrane Filtration*, Desalination 192, 280-287
4. Saravia, F., Zwiener, C., Frimmel, F. H. (2006): *Removal of Dissolved Organic Matter by Submerged Membrane Filtration - Influence of Charge Repulsion and Ionic Strength*. In: Frimmel, F. H., Abbt-Braun, G. (Eds.): *Humic Substances - Linking Structure to Functions*. Proceedings of the 13<sup>th</sup> Meeting of the International Humic Substances Society, July 30 to August 4, 2006. Veröffentlichungen des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Heft 45, 97-100
5. Saravia, F., Naab, P., Frimmel, F. H.(2006): *Influence of Particle Size and Particle Size Distribution on Membrane-Adsorption Hybrid Systems*, Desalination 200, 446-448
6. Saravia, F., Zwiener, C., Frimmel, F.H.(2007): *Application of Submerged Membranes for the Treatment of Spent Filter Backwash Water*, Wat. Sci. Tech.7, 157-165
7. Saravia, F., Frimmel, F.H. (2008): *Role of NOM in the Performance of Adsorption-Membrane Hybrid Systems Applied for the Removal of Pharmaceuticals*, Desalination 224, 168-171
8. Saravia, F., Zwiener, C., Frimmel, F.H. (2008): *Schadstoffabtrennung und Performance mit dem Hybridverfahren Ultrafiltration-Aktivkohle*, CIT 80, 1279-1280



Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und  
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut  
der Universität Karlsruhe (TH)

**Band 35:** Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE, 1997, 248 S., 12,80 Euro.

**Band 36:** Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE II, 2000, 265 S., 12,80 Euro.

**Band 37:** Thomas Brinkmann: Alkalischer und solarinduzierter Abbau von natürlicher organischer Materie, 2003, 212 S., 15,00 Euro.

**Band 38:** Andreas Gorenflo: Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration, 2003, 219 S., 18,00 Euro.

**Band 39:** Philip Hörsch: Einfluss der chemischen Oxidation auf das toxische Potenzial und das biologische Abbauverhalten von Industrieabwässern, 2004, 210 S., 20,00 Euro.

**Band 40:** Margit B. Müller: Bewertung von Anreicherungs- und Fraktionierungsverfahren für die strukturelle Charakterisierung der gelösten organischen Substanz in Gewässern, 2004, 185 S., 18,00 Euro.

**Band 41:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen - Qualitative und quantitative Bestimmungen, 2004, 158 S., 18,00 Euro.

**Band 42:** Tusnelda E. Doll: Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Carbamazepin, Clofibrinsäure, lomeprol und Iopromid, 2004, 158 S., 18,00 Euro.

**Band 43:** Ayşe B. Değer: Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe von Poly( $\epsilon$ -caprolacton), 2005, 205 S., 18,00 Euro.

**Band 44:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Wassertechnologisches und wasserchemisches Praktikum, 2005, 201 S., 20,00 Euro.

**Band 45-I, 45-II:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun (Eds.): Humic Substances - Linking Structure to Functions. Proceedings of the 13<sup>th</sup> Meeting of the International Humic Substances Society, July 30 to August 4, 2006, Universität Karlsruhe, 2006, 492 S. (45-I), 623 S. (45-II), 50,00 Euro.

**Band 46:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen - Qualitative und quantitative Bestimmungen II, 2. verbesserte und ergänzte Neuauflage 2007, 139 S., 20,00 Euro.

**Band 47:** Thomas Glauner: Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser - Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren, 2007, 233 S., 20,00 Euro.

**Band 48:** George Metreveli: Kolloidale Wechselwirkungen und kolloidgetragener Transport von Metall(oid)en in porösen Medien, 2008, 215 S., 20,00 Euro.

**Band 49:** Florencia Saravia: Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren, 2009, 213 S., 20,00 Euro.

Preise verstehen sich zzgl. der gesetzlichen Mehrwertsteuer und Versandkosten.

Bestellungen über:  
Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle  
am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)  
Engler-Bunte-Ring 1  
D-76131 Karlsruhe  
Tel.: +49-(0)721-608-2580  
Fax: +49-(0)721-699154  
E-mail: fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de

