

Band 56

Schriftenreihe des Lehrstuhls für
Wasserchemie und Wassertechnologie
und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

**Nanofiltration bei der Aufbereitung von Trink- und
Schwimmbeckenwasser**

–

**Foulingmechanismen und Rückhalt anthropogener
Kontaminanten**

Angela Klüpfel

Herausgeber

Harald Horn

Karlsruhe 2012

Angela Klüpfel

Nanofiltration bei der Aufbereitung von Trink- und Schwimmbeckenwasser –
Foulingmechanismen und Rückhalt anthropogener Kontaminanten

Herausgeber: Harald Horn

Band 56

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und Wassertechnologie und der DVGW-
Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
Karlsruhe 2012

ISSN: 1612-118X

Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-42581

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: ursula.schaefer@kit.edu

<http://wasserchemie.ebi.kit.edu/>

Titelbild: Nanofiltrationsmembranen nach Filtration von Oberflächenwasser: Draufsicht (Foto
Hintergrund); REM-Aufnahmen Querschnitt vor (links) und nach (rechts) einem
alkalischen Reinigungsschritt

Dieses Werk wird durch das deutsche Urheberrechtsgesetz und internationale Verträge
urheberrechtlich geschützt. © 2012 Prof. Dr. H. Horn. Alle Rechte vorbehalten. All rights
reserved.

Nanofiltration bei der Aufbereitung von Trink- und Schwimmbekkenwasser

—

Foulingmechanismen und Rückhalt anthropogener Kontaminanten

zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Angela Klüpfel

aus Würzburg

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Fritz H. Frimmel
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl
Tag der mündlichen Prüfung: 18.06.2012

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand zwischen August 2006 und Dezember 2010 am Engler-Bunte-Institut, Lehrstuhl für Wasserchemie, des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Sie wurde durch ein Promotionsstipendium der Wasserchemischen Gesellschaft, Fachgruppe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) ermöglicht.

Während der Entstehung dieser Arbeit haben mich zahlreiche Menschen unterstützt, bei denen ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken möchte.

Meinem Doktorvater Prof. Fritz Frimmel danke ich für Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für sein Vertrauen, sowie für die Betreuung meiner Promotion und die damit verbundenen Anregungen und Diskussionen. Die instrumentelle Ausstattung und die breite fachliche Kompetenz seines Lehrstuhls waren wichtige Bestandteile für den Erfolg meiner Arbeit. Auch durch die Arbeit an verschiedenen Projekten, Anträgen und Institutsaufgaben bin ich in meiner Zeit am EBI fachlich und persönlich gereift.

Bei Prof. Nirschl bedanke ich mich sehr herzlich für die Übernahme des Korreferats und für sein Interesse an meiner Arbeit.

Markus Delay, Thomas Glauner und Florencia Saravia haben mich als Hiwi-, Diplomarbeits- und Vorlesungsbetreuer für die (Schwimmbecken-)wasserchemie und für die Membranverfahren begeistert. Aus der Zusammenarbeit und aus den vielfältigen Diskussionen mit ihnen konnte ich viel mitnehmen, was nicht nur meinen fachlichen Horizont erweitert hat. Nicht zuletzt danke ich ihnen für die Korrektur dieser Arbeit und die wertvollen Anregungen, die in diesen Text eingegangen sind! An dieser Stelle möchte ich auch Prof. Christian Zwiener danken, der mir vor allem in der Anfangszeit durch sein Fachwissen und seine Erfahrung wertvolle Impulse für meine Arbeit gegeben hat.

Meine Bürokollegin Elly Karle hat mich vier Jahre lang durch meine Zeit am EBI begleitet und mich mit ihrem chemischen und analytischen Verständnis manches Mal bei der Versuchsplanung unterstützt. Ihr und Rafael Peschke danke ich für die vielen, vielen HPLC und LC/MS-MS-Messungen und Auswertungen sowie für die schöne und heitere Zeit im Büro, an die ich häufig und gerne zurückdenke!

Bei allen Kollegen der „Wasserchemie“ bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit in einem sehr angenehmen Arbeitsklima, sowie für die Unterstützung und die Anregungen, die ich in den vergangenen Jahren erfahren habe. Insbesondere danke ich Frau Dr. Gudrun Abbt-Braun für ihre Unterstützung in fachlichen, bürokratischen und persönlichen Fragen sowie Dunja Haak für die schnelle und unkomplizierte Hilfe bei Computerproblemen und -problemchen aller Art. Uli Metzger, Markus Ziegmann, Heiko Schwegmann, Carsten Jobelius, Christina Schmalz und allen anderen ehemaligen Kollegen vielen Dank für die schöne Zeit in und um das EBI! Bei Axel Heidt, Matthias Weber, Reinhard Sembritzki, Uli Reichert und Domnic Bandara bedanke ich mich besonders für die zahllosen Analysen, für die

Diskussionen der Messergebnisse und für ihre Hilfe bei Probenahmen oder der Installation diverser Messgeräte und Anlagen in verschiedenen Schwimmbädern. Ebenso danke ich Herrn Hugg, Herrn Herbst, Herrn Herbel und Herrn Donnerhacke von den Metall-, Elektro- und Elektronikwerkstätten des EBI, mit deren teilweise sehr spontaner Hilfe sich manches Anlagen- und Pumpenproblem schnell beheben ließ.

Die vielen Studenten, die ihre Studien- oder Masterarbeiten bei mir durchführten, wie auch „meine“ Hiwis, haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. In chronologischer Reihenfolge möchte ich Jan Dagga, Sabrina Bahn Müller, Luciana Martínez, Paulo Velho, Nena Dabrowski, Ana Fernandez, Berkan Aksoy, Daniel Kirrmaier, Philipp Miltner, Lauriane Jouette, Norman Hack, Johannes Ruppert, Matías Lospennato, Michael Kunert, Hajo Bitter, Robin Schäfer und Oliver Lauer ganz herzlich für ihre Motivation, die vielen Stunden im Labor und bei der Auswertung, für die konstruktiven Gespräche und die gute Stimmung danken. Die Zusammenarbeit mit ihnen hat meinen Arbeitsalltag sehr bereichert!

Ein herzlicher Dank geht auch an Markus Moosmann (INT, KIT) für die Durchführung und Interpretation der AFM-Messungen sowie an Herrn Pfundstein (LEM, KIT) für die Durchführung der REM- und EDX-Messungen. Bei Christian Abels und Claudia Niewersch (AVT, RWTH Aachen) bedanke ich mich für die Möglichkeit zur Durchführung der Zetapotenzial-Messungen sowie für die kompetente Einführung und die Diskussionen.

Den Verantwortlichen sowie dem Personal der verschiedenen Schwimmbäder danke ich für ihre Aufgeschlossenheit gegenüber meinen Experimenten sowie für die Unterstützung bei der Installation von Anlagen und Messgeräten und bei den Probenahmen. Frau Dr. Tusnelda Konrad vielen Dank für die Ermöglichung der Grundwasser-Probenahmen.

Meinen Eltern Michaela und Michael Klüpfel danke ich für ihre Unterstützung, für die vielen Erfahrungen, die ich machen durfte und für das gute und anregende Familienklima, das sie geschaffen haben und aus dem ich meinen Weg an die Uni und in die Wasserchemie finden konnte. Ein ganz besonderer Dank gilt ihnen und meinen Geschwistern Fabian, Laura und Leonie für die Hilfe in den letzten turbulenten Monaten. Ohne diese hätte sich die Fertigstellung dieser Arbeit über einen bedeutend längeren Zeitraum gezogen!

Ganz besonders danke ich meinem Freund Sebastian Zürcher, der mit mir eine Familie gegründet hat, die mich sehr glücklich macht. Er hat mir, vor allem im vergangenen Jahr, den Rücken freigehalten, wann immer es nötig war, mich bei der einen oder anderen Wochenend-Anlagenbetreuung unterstützt, mit diversen Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen...vielen Dank für alles!

Unserer Tochter Merle danke ich für die vielen schönen Momente, die ich tagtäglich mit ihr erleben darf und die mein Leben seit einem Jahr unendlich bereichern.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Motivation.....	1
1.2	Problemstellung.....	3
2	Stand des Wissens	7
2.1	Wasserinhaltsstoffe und ihre Bedeutung für die Wasseraufbereitung	7
2.1.1	Natürliche organische Substanz (NOM)	7
2.1.2	Anorganische Wasserinhaltsstoffe.....	8
2.1.3	Anthropogene organische Spurenstoffe.....	10
2.1.4	Desinfektionsnebenprodukte im Schwimmbeckenwasserkreislauf	12
2.2	Einsatz von Membranverfahren für die Aufbereitung von Trink- und Schwimmbeckenwasser.....	14
2.2.1	Begriffsbestimmungen.....	14
2.2.1.1	Treibende Kraft des Stofftransports	14
2.2.1.2	Betriebsweise und Ausbeute	15
2.2.1.3	Transmembrane Druckdifferenz, Flux und Permeabilität	16
2.2.1.4	Rückhalt.....	17
2.2.1.5	Trenngrenze.....	17
2.2.2	Membranverfahren in der Trinkwasseraufbereitung.....	18
2.2.3	Membranverfahren in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung	19
2.3	Nanofiltration	21
2.3.1	Membranmaterial und Membranstruktur.....	21
2.3.2	Stofftransport durch die Membran	22

2.3.2.1	Lösemitteltransport nach dem Lösungs-Diffusions-Modell.....	23
2.3.2.2	Transport ungeladener Substanzen.....	24
2.3.2.3	Donnan-Effekt und Salzurückhalt.....	25
2.3.3	Konzentrationspolarisation	26
2.3.4	Berechnung des Stoffübergangs in Wickel- und Flachkanalmodulen	28
2.3.5	Fouling	30
2.3.5.1	Organisches Fouling	31
2.3.5.2	Fouling durch Kolloide und Partikel	33
2.3.5.3	Scaling	34
2.3.5.4	Biofouling	35
2.3.5.5	Widerstandsmodell	36
2.3.5.6	Foulingvermeidung und das Konzept des <i>critical flux</i>	37
2.3.5.7	Membranreinigung	38
2.3.6	Rückhalt anthropogener organischer Spurenstoffe.....	41
2.3.6.1	Einfluss physikalischer und chemischer Eigenschaften gelöster Moleküle	41
2.3.6.2	Einfluss von Membraneigenschaften.....	42
2.3.6.3	Einfluss der Rohwasserzusammensetzung	42
2.3.6.4	Einfluss des Foulings	44
2.3.7	Rückhalt von DNP und ihrer Präkursoren in der Trink- und Schwimm- beckenwasseraufbereitung	44
2.3.8	Chlorbeständigkeit von Polyamidmembranen	46
3	Experimentelles.....	49
3.1	Untersuchte Rohwässer	49
3.1.1	Oberflächenwässer	49
3.1.2	Grundwasser.....	52
3.1.3	Schwimmbeckenwasser	53
3.2	Auswahl der verwendeten Membranen.....	54
3.3	Modellsubstanzen	55
3.4	Versuchsaufbau und Vorgehensweise.....	60
3.4.1	Herstellung der Lösungen mit organischen Spurenstoffen	60
3.4.2	Rührzellenexperimente.....	60
3.4.3	Laborversuche an Flachkanalzellen-Anlagen.....	61

3.4.4	Versuche zum Verhalten verschiedener NF-Membranen bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser	63
3.5	Berechnung.....	65
3.5.1	Strömungsverhältnisse in den Flachkanalmodulen.....	65
3.5.2	Belastungsverlauf im Schwimmbeckenwasser	65
3.6	Analytische Methoden.....	68
3.6.1	Charakterisierung der Membranen und Deckschichten.....	68
3.6.1.1	Trenngrenzenbestimmung (MWCO).....	68
3.6.1.2	Entfernung und Aufbereitung der Membrandeckschichten	69
3.6.1.3	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie	71
3.6.1.4	Kontaktwinkelmessung.....	72
3.6.1.5	Zetapotenzialmessung.....	72
3.6.1.6	<i>Atomic force microscopy</i> (AFM).....	73
3.6.1.7	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	74
3.6.1.8	Fluoreszenzmikroskopie.....	74
3.6.2	pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Temperatur.....	74
3.6.3	Organischer Kohlenstoff	75
3.6.3.1	Quantifizierung des gelösten (DOC) und gesamten (TOC) organischen Kohlenstoffs (<i>off-line</i>).....	75
3.6.3.2	SEC-OCD/UV	76
3.6.3.3	<i>On-line</i> Messungen des DOC-Belastungsverlaufs im Schwimmbad	76
3.6.4	Anionen (Ionenchromatographie).....	77
3.6.5	Kationen (ICP-OES).....	77
3.6.6	Organische Spurenstoffe.....	77
3.6.7	An Aktivkohle adsorbierbare, organisch gebundene Halogene (AOX)	80
3.6.8	Trihalogenmethane	80
3.6.9	AOX- und THM-Bildungspotenziale.....	81
4	Ergebnisse der Membrancharakterisierung	83
4.1	<i>Molecular weight cut-off</i> (MWCO)	83
4.2	<i>Clean water flux</i> (CWF) und Membranwiderstand	85
4.3	Hydrophobie	86
4.4	Zetapotenzial	87

4.5	Oberflächenrauigkeit	89
4.6	Membranmaterial.....	91
5	Foulingmechanismen bei der NF verschiedener Rohwässer	95
5.1	Vergleich verschiedener Einflussfaktoren auf das NOM-Fouling bei der NF von Oberflächenwasser	96
5.1.1	Unterscheidung zwischen organischem Fouling und Gelschichtbildung	96
5.1.2	NOM-Fouling verschiedener TFC-Membranen in Abhängigkeit von Anfangsflux und Druck	98
5.1.3	Einfluss verschiedener Membraneigenschaften auf den Fluxrückgang bei gleichem Anfangsflux.....	102
5.1.4	Zusammenhang zwischen zusätzlichem Widerstand und abgelagerten Deckschichtbestandteilen	105
5.1.5	OC und Metalle in der Membranstruktur	107
5.1.6	Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit und der DOC-Konzentration auf den Fluxrückgang bei gleicher transmembraner Druckdifferenz	109
5.2	Einfluss unterschiedlicher Filtrationsbedingungen und Feedmatrices auf Deckschichtbildung und Reinigung der Membran NF 270	110
5.2.1	Einfluss der Adsorption auf den Fluxrückgang	110
5.2.2	Einfluss des pH-Werts auf die Fluxregeneration.....	112
5.2.3	Einfluss der Feedmatrix und der Überströmungsgeschwindigkeit auf die Fluxänderung während Filtration und Reinigung.....	113
5.2.4	Deckschichtcharakterisierung.....	116
5.2.4.1	Grundwasser.....	117
5.2.4.2	Oberflächenwasser	120
5.2.4.3	SEC-Analyse von Rohwasser, Deckschichten und Reinigungslösungen.....	124
5.2.5	Bewertung der eingesetzten Methoden zur Deckschichtcharakterisierung	132
5.3	Fouling bei der Nanofiltration von Schwimmbeckenwasser	134
5.3.1	Zeitlicher Verlauf des Fluxes bei der Nanofiltration von Schwimmbeckenwasser in Langzeitversuchen	135
5.3.2	Charakterisierung der Membrandeckschichten.....	137
5.3.2.1	Rohwasserzusammensetzung	137
5.3.2.2	Elementare Zusammensetzung der Membrandeckschichten	139
5.3.2.3	Weitergehende Deckschichtcharakterisierung.....	141

5.3.3	Bewertung der Einflüsse von Membraneigenschaften, Rohwasserzusammensetzung und Betriebsbedingungen auf das Fouling bei der NF von Schwimmbeckenwasser	143
5.4	Ergebnisvergleich für die Oberflächenwasser- und Schwimmbeckenwasserversuche	145
6	Rückhalt polarer organischer Spurenstoffe in der Trinkwasseraufbereitung	149
6.1	Einfluss verschiedener Moleküleigenschaften auf den Rückhalt polarer organischer Mikroverunreinigungen mit der Membran NF 270	149
6.2	Einfluss der Konzentration und der Betriebsbedingungen auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe mit der Membran NF 270	151
6.3	Einfluss der Feedmatrix auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe mit der Membran NF 270	154
6.3.1	Natürliche Wässer	154
6.3.2	Modellwässer	157
6.4	Einfluss von Feedmatrix, Deckschichtbildung und Reinigung auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe in Langzeitversuchen	161
7	Einsatz der NF zur Entfernung von DNP und ihrer Vorläuferverbindungen in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung	167
7.1	Belastungssituation in Schwimmbecken mit konventionellen Wasseraufbereitungsverfahren	167
7.1.1	Typischer Wochenverlauf der DOC-Konzentration im Kinderbecken eines öffentlichen Hallenbads mit konventioneller Wasseraufbereitung	168
7.1.2	Validierung der Berechnungen zum Belastungsverlauf für ein Schwimmbecken mit konventionellem Aufbereitungsverfahren	169
7.2	Rückhalt relevanter Verbindungen bei der NF von Schwimmbeckenwasser	171
7.2.1	Ionenrückhalt und Chlorbeständigkeit von Membranen	171
7.2.2	Rückhalt von DNP und ihrer Vorläuferverbindungen	175
7.2.3	Einfluss der transmembranen Druckdifferenz auf den DOC-Rückhalt	178
7.3	Berechnung des Wasserverbrauchs und der DOC-Akkumulation im Schwimmbecken für verschiedene Aufbereitungsszenarien	179
8	Zusammenfassung und Ausblick	185
9	Literaturverzeichnis	195
10	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	215

10.1	Lateinische Buchstaben	215
10.2	Griechische Buchstaben	216
10.3	Indizes	217
10.4	Akronyme.....	217
10.5	Konstanten.....	219
11	Abbildungsverzeichnis	221
12	Tabellenverzeichnis.....	229
13	Anhang	233
13.1	Anhang zu Kapitel 3	234
13.2	Anhang zu Kapitel 4	238
13.3	Anhang zu Kapitel 5	244
13.4	Anhang zu Kapitel 6	253
13.5	Anhang zu Kapitel 7	256

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Motivation

Aufgrund des Wachstums der Weltbevölkerung einerseits und des medizinischen und industriellen Fortschritts andererseits steigt der Wasserbedarf vielerorts stark an und es erfolgt ein zunehmender Eintrag anthropogener Spurenstoffe in die Umwelt. Stellenweise kommt es zur Bildung teilweise geschlossener Wasserkreisläufe. Hier können sich insbesondere polare persistente organische Schadstoffe (POP, engl.: *persistent organic pollutants*) anreichern, da diese in der herkömmlichen Trinkwasseraufbereitung und Abwasserreinigung nicht oder nur unzureichend entfernt werden (REEMTSMA UND JEKEL 2006). Der Nachweis von POP wie Pestizide oder pharmazeutisch aktive Substanzen in der aquatischen Umwelt und sogar in Trinkwasserverteilungssystemen erregte in den vergangenen Jahren in steigendem Maß die öffentliche Aufmerksamkeit (TERNES 1998, FRIMMEL UND MÜLLER 2006, VERLIEFDE ET AL. 2007, KASPRZYK-HORDERN ET AL. 2008, UN WATER 2009, WU ET AL. 2009). Wegen ihrer ungewissen Wirkung auf Mensch und Umwelt stellt die Entfernung von POP ein wichtiges Ziel bei der Weiterentwicklung von Aufbereitungstechniken für die Trinkwasseraufbereitung und Abwasserreinigung dar. Viele der betreffenden Substanzen sind biologisch schlecht abbaubar und lassen sich auch durch Uferfiltration, Flockung und Oxidation nicht ausreichend eliminieren. Hydrophile Substanzen sind zudem schlecht an Aktivkohle adsorbierbar (HEBERER 2006, TERNES ET AL. 2006, ZWIENER 2006). Dadurch wird die Wasseraufbereitungstechnik vor neue Herausforderungen gestellt, deren Bewältigung intensive Forschung und innovative Ansätze erfordert.

Jüngeren Untersuchungen zufolge stellt die Nanofiltration (NF) ein vielversprechendes Verfahren für die Entfernung organischer Schadstoffe dar, mit dem für verschiedene Stoffe Rückhalte von weit über 90 % erzielt werden können. Die NF besitzt gegenüber der Umkehrosmose den Vorteil einer deutlich geringeren benötigten transmembranen Druckdifferenz und damit eines deutlich geringeren Energieaufwands. Angesichts der in vielen Ländern schärfer werdenden Richtlinien bezüglich der Konzentrationen an organischen anthropogenen Belastungen und aufgrund des steigenden Wasserbedarfs sollte die NF nach NGHIEM UND SCHÄFER (2005) Einzug in die Trink- und Abwasseraufbereitung finden. Es existieren jedoch

verschiedene Faktoren, die den Rückhalt organischer Substanzen teilweise deutlich verringern können. Dazu zählen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Membran und der gelösten Substanzen, die Rohwasserzusammensetzung sowie die Betriebsbedingungen (NGHIEM UND SCHÄFER 2005, NGHIEM ET AL. 2005a, XU ET AL. 2006, VERLIEFDE ET AL. 2009, YANGALI-QUINTANILLA ET AL. 2009). Daraus ergibt sich eine Vielzahl von Fragestellungen, deren Klärung dazu beitragen könnte, den Einsatz der NF zur Entfernung anthropogener Spurenstoffe bei der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung effektiver zu gestalten.

Eine weitere Klasse von Wasserbelastungsstoffen neben den POP stellen die Desinfektionsnebenprodukte (DNP) dar. Sie entstehen durch Reaktionen anorganischer und organischer Wasserinhaltsstoffe mit einem Desinfektionsmittel und beinhalten toxikologisch relevante Substanzen mit potenziell kanzerogener oder genotoxischer Wirkung. Ihr Auftreten in der Trinkwasserversorgung und Abwasserbehandlung, mögliche Auswirkungen auf Mensch und Umwelt sowie Methoden zu ihrer Minimierung sind seit mehreren Jahrzehnten zentrale Forschungsthemen im Bereich der Wasserchemie und Wassertechnologie (LAURIE ET AL. 1986, RICE UND GOMEZ-TAYLOR 1986). Die Entstehung von DNP im Schwimmbeckenwasserkreislauf und die damit verbundenen gesundheitlichen Risiken für die Badegäste wurden erst in den vergangenen Jahren verstärkt untersucht (BERNARD ET AL. 2003, GLAUNER ET AL. 2005, BERNARD ET AL. 2006, VILLANUEVA ET AL. 2007, ZWIENER ET AL. 2007, RICHARDSON 2008). Eine Reduzierung der DNP-Konzentration zur Einhaltung geforderter Grenzwerte erfolgt bei ungenügender Leistung eines Systems zur Schwimmbeckenwasseraufbereitung häufig über die Verdünnung mit Frischwasser. Dies führt zu hohen Wasser- und insbesondere Energiekosten für die Badbetreiber. Daher scheint der Einsatz von weitergehenden Aufbereitungstechniken in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung sowohl unter gesundheitlichen als auch unter wirtschaftlichen Aspekten lohnend. Aus Untersuchungen in der Trinkwasseraufbereitung ist bekannt, dass sich die NF in vielen Fällen zur Entfernung von DNP-Vorläuferverbindungen eignet (DE LA RUBIA ET AL. 2008, ATEs ET AL. 2009); sie wird jedoch bislang nicht in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung eingesetzt.

Bei der Anwendung von Membranverfahren in der Praxis stellt die Ausbildung reversiblen und irreversiblen Foulings während der Filtration ein zentrales Problem dar, dessen Mechanismen trotz zahlreicher Forschungsarbeiten zu dem Thema bisher nur zum Teil erklärt werden konnten (LI UND ELIMELECH 2004, ZULARISAM ET AL. 2006, YAMAMURA ET AL. 2008). Die verschiedenen Varianten des Foulings und der damit verbundene Rückgang des Fluxes stellen in vielen Fällen limitierende Faktoren für den wirtschaftlichen Einsatz der NF dar. Durch ungünstige Betriebsparameter sowie durch eine unzureichende oder inadäquate Reinigung kann es zu einer verkürzten Lebensdauer der Membran und damit zu zusätzlichen Investitionen kommen. Zudem können Deckschichtbildung und Reinigung zu einer Änderung des Rückhalts verschiedener Substanzen führen (LIIKANEN ET AL. 2002, XU ET AL. 2006). Die Entwicklung effizienter Betriebs- und Reinigungsstrategien für die NF kann helfen, diese Technologie in der Praxis mit größerem wirtschaftlichen Erfolg einzusetzen und so eine deutliche Verbesserung der Wasserqualität bei gleichzeitig akzeptablen ökonomischen Bedingungen zu erreichen.

1.2 Problemstellung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sollen zur Klärung der grundlegenden Mechanismen des Fouling, der Membranreinigung und des Rückhalts organischer Wasserbelastungsstoffe bei der NF beitragen (Abbildung 1.1).

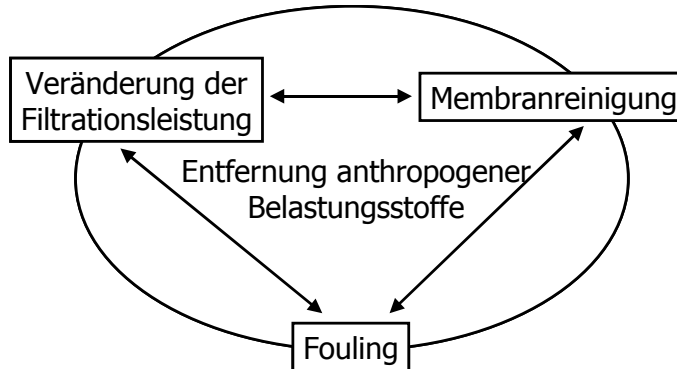


Abbildung 1.1: Thematische Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit.

Dabei war es notwendig, den Einfluss der Betriebsbedingungen, der Membraneigenschaften und der Rohwasserzusammensetzung auf folgende Punkte zu untersuchen:

- **Fouling** und damit verbundener Fluxrückgang während der NF sowie die Fluxregeneration während eines sauren oder alkalischen **Reinigungsschritts**;
- **Rückhalt ausgewählter Modellschubstanzen** (Pestizide, pharmazeutisch aktive Substanzen) bei der Filtration natürlicher Wässer (Oberflächenwasser, Grundwasser) und Modellwässer;
- **Rückhalt von DNP und ihrer Vorläuferverbindungen bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung.**

Abbildung 1.2 zeigt eine Übersicht der zentralen Themen der vorliegenden Arbeit und die jeweils relevanten Kapitel im Experimental- (Kapitel 3) und Ergebnisteil (Kapitel 4 bis 7).

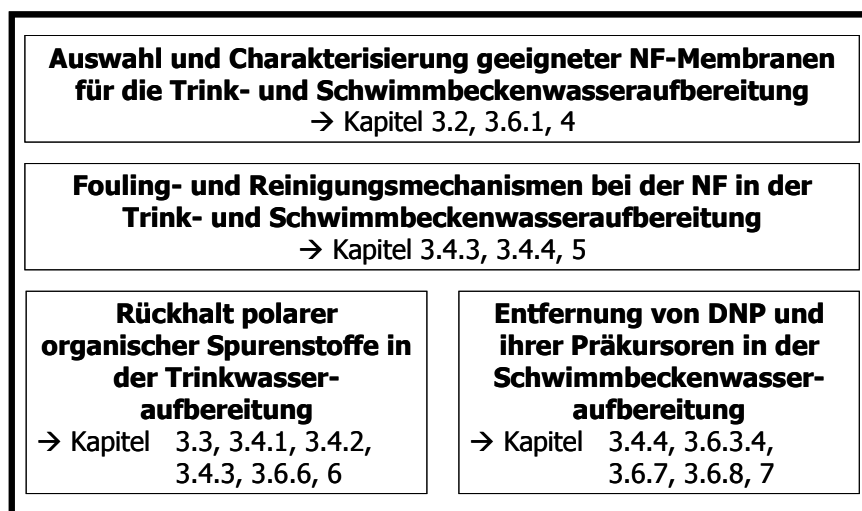


Abbildung 1.2: Strukturierung der vorliegenden Arbeit.

Um den Einfluss verschiedener Membraneigenschaften auf Rückhalt und Fouling quantifizieren zu können, waren die verwendeten Membranen mit Hilfe verschiedener Methoden zu charakterisieren. Zu den zu berücksichtigenden Größen zählten die Hydrophilie, das Zetapotenzial und die Rauigkeit der Membranoberfläche sowie der Membranwiderstand und die Trenngrenze (MWCO, engl.: *molecular weight cut-off*).

Für die Untersuchung des **organischen Foulings** in Laborversuchen mit einer Flachkanalzellenanlage wurden zwei Oberflächenwässer mit unterschiedlichen Gehalten an Ionen und an natürlicher organischer Substanz (NOM, engl.: *natural organic matter*) ausgewählt. Drei Polyamid-NF-Membranen mit ähnlichen Oberflächeneigenschaften, aber unterschiedlichen Membranwiderständen sollten hinsichtlich ihrer Foulingneigung bei verschiedenen Drücken, Überströmungsgeschwindigkeiten und DOC-Konzentrationen verglichen werden (DOC: gelöster organischer Kohlenstoff, engl.: *dissolved organic carbon*). Als Maß für das Fouling dienten der Fluxrückgang sowie der während der Filtration zusätzlich entstandene Widerstand. Die während eines Versuchs auf den Membranen abgelagerten Deckschichten wurden bezüglich ihrer Masse und ihrer Zusammensetzung charakterisiert.

Im Zentrum der Untersuchungen stand die Frage, inwieweit sich der Anfangsflux der Membranen, der sich aus dem Membranwiderstand und der angelegten transmembranen Druckdifferenz ergibt, auf das Fouling der Membranen auswirkt. Damit sollte geklärt werden, unter welchen Umständen verschiedene NF-Membranen bei einem gemeinsamen Betriebsdruck verglichen werden können und unter welchen Umständen ein Vergleich bei gleichem Anfangsflux aussagekräftigere Ergebnisse liefert. Um die Foulingmechanismen weiter aufzuklären und um verschiedene gängige und neue Methoden der Foulingcharakterisierung zu bewerten, waren für eine ausgewählte Membran zusätzliche Fouling- und Reinigungsexperimente durchzuführen, wobei die Deckschichten vor und nach dem Reinigungsschritt analysiert wurden.

Die gleichen Methoden wurden bei der Charakterisierung des Foulings nach der NF von Schwimmbeckenwasser angewendet. Eine Flachkanalzellenanlage im Labormaßstab sollte in einem Universitätsschwimmbad installiert werden und dort über einen Zeitraum von mehreren Monaten betrieben werden. Die bei der Filtration von Schwimmbeckenwasser verwendeten Membranen wurden aufgrund ihrer unterschiedlichen Chlortoleranz ausgewählt und bestanden aus Polyethersulfon, Cellulose Acetat und Polyamid. Im Vergleich zu den systematischen Laborversuchen mit Oberflächenwasser und unterschiedlichen Polyamid-Membranen sollte hierbei insbesondere untersucht werden, inwieweit sich die deutlicheren Unterschiede der Membraneigenschaften und die Besonderheiten der Schwimmbeckenwasserchemie auf die Foulingneigung der Membranen auswirkten.

Für die Analyse verschiedener Einflussfaktoren auf den **Rückhalt anthropogener Spurenstoffe** mit NF wurden 15 polare Modellsubstanzen (Pestizide und pharmazeutisch aktive Substanzen, für neutrale Moleküle $\log K_{ow} < 3$) ausgewählt, die sich in ihrer Molmasse ähnelten, aber bezüglich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften unterschieden (Struktur, Ladung, Hydrophilie). Im Mittelpunkt der Versuche standen ein Oberflächenwasser und ein Grundwasser, die jeweils mit bestimmten Konzentrationen der zu untersuchenden Substanzen versetzt wurden. Mit Hilfe von Modellösungen war zudem der Einfluss verschiedener Ionen (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) sowie der Dosierung von Antiscalants auf den

Rückhalt der Modellsubstanzen zu untersuchen. Während eines Langzeitversuchs mit einer Flachkanalzellenanlage sollte der Einfluss der Foulingbildung auf den Rückhalt von vier Modellsubstanzen evaluiert werden. Erstmals wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss eines alkalischen Reinigungsschritts auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe bei Filtration unterschiedlicher Feedmatrices verglichen.

Die **Entfernung von DNP und ihrer Präkursoren in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung** stellt ein potenzielles neues Applikationsfeld für den Einsatz chlortoleranter NF-Membranen dar. Für diese Anwendung liegen bislang noch keine Daten von Langzeitversuchen vor. Im Rahmen dieser Arbeit sollten vor Ort Experimente im Labormaßstab durchgeführt werden, um die Leistung verschiedener NF-Membranen sowie deren Stabilität abzuschätzen. Mit Hilfe von Modellrechnungen war die zu erwartende Wasserqualität und der zu erwartende Wasserverbrauch beim Einsatz einer Verfahrenskombination mit NF in belastungsorientiertem Teilstrom im Vergleich zur konventionellen Schwimmbeckenwasseraufbereitung abzuschätzen. Die Charakterisierung der Wasserqualität erfolgte über die Summenparameter AOX (an Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogene), THM (Trihalogenmethane) und DOC als Modellparameter für DNP und deren Vorläuferverbindungen.

2 Stand des Wissens

2.1 Wasserinhaltsstoffe und ihre Bedeutung für die Wasseraufbereitung

2.1.1 Natürliche organische Substanz (NOM)

Natürliche organische Substanz (NOM) findet sich in allen natürlichen Gewässern in unterschiedlichen Konzentrationen und Zusammensetzungen. Ihrer Herkunft nach lassen sich NOM in allochtone und autochtone Substanzen unterteilen. Der allochtone Teil wird von außerhalb in das Gewässer eingetragen und stammt von Pflanzen oder aus dem Boden des Einzugsgebietes, während autochtone Substanzen von Wasserorganismen herrühren und beispielsweise bakterien- oder algenbürtig sind (AIKEN UND COTSARIS 1995). Dementsprechend hängen die chemischen Eigenschaften sowie die Konzentration der NOM in einem Wasser stark vom Einzugsgebiet und von den klimatischen Bedingungen ab, was für die Wasseraufbereitung von großer Bedeutung ist.

Zur Quantifizierung der NOM in wässriger Umgebung wird häufig der organische Kohlenstoff als Summenparameter herangezogen. Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC, engl.: *total organic carbon*) wird unterteilt in seinen partikulären (POC, engl.: *particulate organic carbon*, $> 0,45 \mu\text{m}$), gelösten (DOC, engl.: *dissolved organic carbon*, $< 0,45 \mu\text{m}$) und flüchtigen Anteil (VOC, engl.: *volatile organic carbon*). Nach THURMAN (1985) beträgt die TOC-Konzentration in Flüssen und Seen typischerweise zwischen 2 und 12 mg/L, in Sumpf- und Mooregebieten können bis über 30 mg/L auftreten. In Grundwasser liegt der Gehalt an organischem Kohlenstoff aufgrund von Adsorptionsvorgängen und mikrobiellen Abbauprozessen während der Bodenpassage und der Verweilzeit im Untergrund mit durchschnittlich 0,7 mg/L deutlich niedriger, auch wenn regional Konzentrationen bis 15 mg/L auftreten können. In natürlichen Wässern liegt üblicherweise 90 % des organischen Kohlenstoffs in gelöster Form vor, wobei der größte Teil aus Huminsäuren besteht. Außer Carboxylgruppen gibt es weitere wichtige saure (z. B. phenolische Hydroxy-) sowie neutrale (z. B. alkoholische Hydroxy-) oder basische (z. B. Amin-, Amid-) Gruppen, welche die

Eigenschaften des DOC bestimmen (Ladung, Hydrophilie, etc.). Neben einigen biologisch abbaubaren Stoffen wie Kohlenhydraten und Eiweißstoffen existieren in natürlichen Wässern viele biologisch schwer abbaubare Substanzen (sog. refraktäre Substanzen), zu denen die Huminstoffe zählen (SONTHEIMER ET AL. 1980). Diese sind aufgrund ihrer polaren Gruppen überwiegend gut wasserlöslich und können mit weiteren Wasserinhaltsstoffen in Wechselwirkung treten. Nach ABBT-BRAUN (1993) werden zwischen Huminstoffen und Metallionen unterschiedlich gut lösliche Komplexe gebildet, welche die Löslichkeit, die Sorptionsfähigkeit und die Bioverfügbarkeit von (Schwer-) Metallionen signifikant verändern können. An unpolaren Strukturen innerhalb der Huminstoffe treten auch Wechselwirkungen mit hydrophoben synthetischen organischen Verbindungen auf, wodurch unter Umständen die Wasserlöslichkeit von Mikroverunreinigungen erhöht wird.

Da NOM in vielen natürlichen Wässern für deren Trübung, Färbung oder Geruch verantwortlich sind, wird eine Entfernung der entsprechenden Komponenten in der Trinkwasseraufbereitung angestrebt. Diese erfolgt üblicherweise über einen oder mehrere der Verfahrensschritte Flockung, Schnell- oder Langsandsandfiltration, Oxidation (beispielsweise Ozon, UV, H_2O_2 , *advanced oxidation processes* AOPs), Adsorption an Aktivkohle und Membranfiltration. Die Anwesenheit von NOM im Rohwasser kann sich bei der Trinkwasseraufbereitung auf die verschiedenen Verfahren erheblich auswirken. Schwankungen von Konzentration und Zusammensetzung organischer Wasserinhaltsstoffe, wie sie jahreszeitlich bedingt in Oberflächenwässern auftreten können, stellen Wasseraufbereitungsverfahren vor besondere Herausforderungen (AIKEN UND COTSARIS 1995, HER ET AL. 2000, SHARP ET AL. 2006).

Bei der Desinfektion mit Chlor, die aufgrund ihrer Depotwirkung in warmen Ländern sowie bei weitläufigen oder veralteten Verteilungssystemen als letzter Aufbereitungsschritt unumgänglich ist, kommt es durch Oxidationsreaktionen mit den nach der Aufbereitung verbleibenden organischen Substanzen zur Bildung von DNP, die teilweise als gesundheitsschädlich eingestuft werden (RICHARDSON 2007). Das zugesetzte Chlor wird gezehrt, was zu einer höheren benötigten Dosierung und zur Gefahr der Wiederverkeimung nach Abreaktion des vorhandenen Desinfektionsmittels führt. Werden Oxidations- oder Adsorptionsverfahren zur Entfernung weiterer Substanzen eingesetzt (z. B. POP), können NOM zu einer Zehrung des Oxidationsmittels oder zu einer Abschirmung der UV-Strahlung beitragen sowie mit den zu entfernenden Stoffen in Konkurrenz um Adsorptionsplätze treten. Eine Oxidation refraktärer organischer Substanzen kann zudem zu einer Erhöhung der Bioverfügbarkeit des organischen Kohlenstoffs im Wasser und somit zu einer Erhöhung des Wiederverkeimungsrisikos im Verteilungsnetz führen. Bei der Membranfiltration kommt es durch die Anwesenheit von NOM in vielen Fällen zur Ausbildung von Deckschichten und zu einem daraus resultierenden Produktivitätsverlust (NILSON UND DIGIANO 1996, BRAGHETTA ET AL. 1998, FRIMMEL ET AL. 2004a, ZULARISAM ET AL. 2006). Dieser Aspekt wird in Kap. 2.3.5 näher behandelt.

2.1.2 Anorganische Wasserinhaltsstoffe

Neben organischen Verbindungen liegen in natürlichen Wässern anorganische Komponenten in suspensierter/kolloidaler (z. B. Tonminerale) oder gelöster Form vor. Sie stammen aus

mineralienhaltigen Böden und Gesteinen und bilden sich beispielsweise durch Verwitterung. Der Anteil und die Zusammensetzung anorganischer Wasserinhaltsstoffe hängen stark vom Wassertyp (Oberflächen-, Grundwasser) und von regionalen Gegebenheiten ab (geologische Eigenschaften, anthropogener Eintrag). Grundwässer weisen im Vergleich zu Oberflächenwässern im Allgemeinen deutlich höhere Konzentrationen an gelösten anorganischen Substanzen auf, die während der Bodenpassage und während der Verweilzeit im Grundwasserleiter durch Löse- und Verwitterungsprozesse aufgenommen werden.

Silicium findet sich in natürlichen Wässern in Form von suspendierten oder kolloidalen Silikaten sowie als Kieselsäure. Kieselsäure stellt in natürlichen Wässern den häufigsten Vertreter der Gruppe gelöster anorganischer Nichtelektrolyte dar (SONTHEIMER ET AL. 1980). Nach FRIMMEL (1999) beträgt die SiO_2 -Konzentration in Flüssen im Schnitt 6,5 mg/L und in Grundwässern je nach Gestein zwischen 5 und 30 mg/L.

Den Hauptanteil anorganischer Substanzen der meisten natürlichen Wässer stellen gelöste Elektrolyte dar. Tabelle 2.1 zeigt exemplarisch die Konzentrationen der häufigsten Kationen und Anionen am Beispiel eines Grund- und eines Oberflächenwassers.

Tabelle 2.1: Konzentrationen der häufigsten Kationen und Anionen in einem Grund- und einem Oberflächenwasser (aus FRIMMEL 1999).

	Grundwasser (Kalkschotteraquifer)	Oberflächenwasser (Voralpiner See)
	mg/L	mg/L
Kationen		
Ca^{2+}	82,4	48,9
Mg^{2+}	19,6	8
Na^+	3,6	4,5
K^+	1,0	1,3
Anionen		
Cl^-	5,5	5,3
SO_4^{2-}	25,3	33,4
NO_3^-	8,5	4,6
HCO_3^-	309	150

In geringeren Konzentrationen treten die Anionen NO_2^- , F^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- und HPO_4^{2-} auf. Weitere Alkali-, Erdalkali- und Metallkationen kommen meist lediglich in Spurenkonzentrationen vor. Da im Untergrund häufig anoxische Bedingungen vorherrschen, liegen im Grundwasser Metallionen in reduzierter Form mit höherer Löslichkeit vor (z. B. Fe^{2+} und Mn^{2+}). Bei Luftkontakt kommt es zu deren Oxidation und zur Bildung schwerlöslicher Verbindungen. Bei der Aufbereitung von Grundwasser werden diese Ionen durch Belüftung des Wassers bereits im Wasserwerk oxidiert, um ein Ausfallen im Verteilungsnetz oder beim Verbraucher zu vermeiden. Davon abgesehen werden die Konzentrationen gelöster anorganischer Substanzen bei der Wasseraufbereitung in Deutschland kaum verändert (TRINKWV 2011).

Größere suspendierte anorganische Stoffe lassen sich meist über Sedimentation entfernen. Kolloide tragen aufgrund einer Ionisation von Oberflächengruppen und weiterer Effekte häufig eine negative Oberflächenladung. Durch Flockung lassen sie sich destabilisieren, agglomerieren und bei einer anschließenden Sedimentation oder Filtration entfernen (SONTHEIMER ET AL. 1980, STUMM UND MORGAN 1981).

Gelöstes CO_2 hat zusammen mit den Anionen der Kohlensäure (HCO_3^- , CO_3^{2-}) entscheidenden Einfluss auf das Pufferverhalten, den pH-Wert und auf das Löseverhalten eines Wassers. Hierbei bestimmt das chemische Gleichgewicht zwischen den genannten Spezies und dem Calciumcarbonat („Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht“) den kalkabscheidenden oder -auflösenden Charakter eines Wasser (ROHMANN 1993). Befindet sich ein Wasser nicht im thermodynamischen Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, liegt es untersättigt (aggressiv, pH-Wert liegt unterhalb des Gleichgewichts-pH-Wertes) oder übersättigt (kalkabscheidend, pH-Wert liegt oberhalb des Gleichgewichts-pH-Wertes) vor. Technisch kann das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht eines Wassers durch Kontakt mit CaCO_3 oder Zugabe von Ca(OH)_2 sowie durch das Austreiben oder Zufügen von CO_2 eingestellt werden. In Deutschland ist aber auch bei sehr hohen Wasserhärten eine zentrale Enthärtung unüblich.

In Abhängigkeit von der Wasserzusammensetzung und der Betriebsbedingungen können bei der NF und Umkehrosmose zurückgehaltene gelöste anorganische Substanzen ihr Löslichkeitsprodukt an der Membranoberfläche überschreiten und als Salze ausfallen. Dies führt zu einer Verblockung der Membran mit resultierendem Produktivitätsverlust (HEIJMAN ET AL. 2009). Dieser Vorgang wird als Scaling bezeichnet und in Kap. 2.3.5.3 ausführlich beschrieben.

2.1.3 Anthropogene organische Spurenstoffe

Bereits in den 1960er Jahren wurden Studien zum Auftreten von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Oberflächenwasser und dem daraus gewonnenen Trinkwasser durchgeführt (SCHAFER ET AL. 1969). Aufgrund der fortgesetzten Verwendung von Pflanzenschutzmitteln und der ungewissen Folgen ihres Vorkommens in natürlichen Gewässern für Mensch und Umwelt bleibt die Problematik bis heute weltweit aktuell (SQUILLACE ET AL. 2002, HANKE ET AL. 2007, STURM ET AL. 2007). In den vergangenen Jahren traten weitere anthropogene Spurenstoffe wie pharmazeutisch aktive Substanzen (PhACs, engl.: *pharmaceutically active compounds*) und ihre Metaboliten als ökotoxisch und umwelttechnisch relevant in den Fokus (TERNES 1998, HEBERER 2002, FRIMMEL UND MÜLLER 2006, HANKE ET AL. 2007). Nach einer Studie von GUO ET AL. (2004) liegen die Haupteinflussgrößen der Transportdynamik von Pestiziden in ein Oberflächenwasser in der Intensität des Pestizideinsatzes einerseits und der Niederschläge innerhalb des entsprechenden Einzugsgebiets andererseits. Demgegenüber erfolgt der Eintrag von PhAC in Oberflächenwässer verschiedenen Untersuchungen zufolge in erster Linie über kommunales Abwasser und damit Kläranlagenabläufe, da viele PhAC während der konventionellen Abwasserreinigung nicht oder nur teilweise eliminiert werden können (TERNES 1998, HEBERER 2002, HEBERER 2002a, ZWIENER ET AL. 2000, FRIMMEL UND MÜLLER 2006, HANKE ET AL. 2007).

Zu Beginn der Untersuchungen über den Verbleib persistenter organischer Schadstoffe in der Umwelt lag der Fokus auf hydrophoben Substanzen, da diese in Sedimenten akkumulieren und sich in der Nahrungskette anreichern können. Seit einigen Jahren stehen polare Mikroverunreinigungen verstärkt im Mittelpunkt der Diskussion. Nach REEMTSMA UND JEKEL (2006) liegt das zunehmende Interesse für polare Schadstoffe unter anderem darin begründet, dass

- analytische Fortschritte in der zweiten Hälfte der 1990er Jahre eine hochempfindliche Quantifizierung polarer Kontaminanten in wässriger Umgebung ermöglichten,
- in den 1990er Jahren im Abfluss kommunaler Kläranlagen subletale Effekte organischer Spurenstoffe auf Wasserorganismen festgestellt und eine Beeinträchtigung ihres Hormonhaushalts durch Xeno-Östrogene nachgewiesen wurden und
- durch die weltweit steigende Nachfrage nach sauberem Trinkwasser häufiger eine indirekte Wiederverwendung von behandeltem kommunalem Abwasser als Trinkwasser notwendig wird. Polare persistente Schadstoffe werden in herkömmlichen Aufbereitungsschritten schlecht entfernt und verbleiben im Wasserkreislauf.

Nach HEBERER (2002a) finden sich insbesondere biologisch schlecht abbaubare polare Substanzen aufgrund ihrer geringen Sorbierbarkeit zunehmend auch im Grundwasser. Dies belegen auch Untersuchungen von WU ET AL. (2009). Sie wiesen in Oberflächenwässern eines landwirtschaftlich genutzten Gebiets verschiedene Pharmazeutika in Konzentrationen bis zu 4,2 µg/L nach. Während in Bodenproben keine der untersuchten Substanzen detektiert wurde, konnte ein temporärer Einfluss der Ausbringung von Klärschlamm auf die Konzentrationen der Pharmazeutika in den Oberflächenwässern festgestellt werden.

Die deutsche Trinkwasserverordnung (TRINKWV 2011) sieht Grenzwerte für PSM und Biozidprodukte (einschließlich ihrer relevanten Metaboliten und Abbauprodukte) von 0,5 µg/L gesamt und 0,1 µg/L pro Stoff vor, wogegen für pharmazeutisch aktive Substanzen bislang keine Grenzwerte existieren. Die EU-Wasserrahmenrichtlinie sieht für prioritär gefährliche Stoffe teilweise noch strengere Grenzwerte vor (WRRL 2000). Im Rahmen einer Studie zu Befunden von PSM in Grund- und Oberflächenwässern und deren Eintragungspfaden führten STURM ET AL. (2007) eine Umfrage unter Wasserwerksbetreibern (DVGW-Mitgliedsunternehmen) durch, derzufolge in den Jahren 2000 bis 2006 bei 38 % der Unternehmen Positivbefunde von PSM-Wirkstoffen oder deren Metaboliten vorlagen. Die Konzentrationen überschritten sowohl für Grund- als auch für Oberflächenwasser in mehreren Fällen den Grenzwert von 0,1 µg/L. Daraus folgend wurde in der Studie ein modifiziertes PSM-Zulassungssystem diskutiert, das u. a. eine Wirkstoffoptimierung, erhöhte Anforderungen an die Abbaubarkeit der PSM-Wirkstoffe sowie die Betrachtung von Abbauprodukten (Metaboliten) enthält. Atrazin und sein Metabolit Desethylatrazin wiesen trotz des 1991 in Kraft getretenen bundesweiten Verbots für Atrazin in der Erhebung von STURM ET AL. (2007) die häufigsten Nennungen auf. An diesem Beispiel zeigt sich, dass in der Trinkwasseraufbereitung insbesondere bei biologisch schlecht abbaubaren Stoffen noch lange Zeit Altlasten auftreten werden. Handelt es sich um polare Substanzen, die sich in der

herkömmlichen Trinkwasseraufbereitung (inkl. Adsorption an Aktivkohle) schlecht entfernen lassen, müssen alternative Aufbereitungsverfahren angewandt werden.

VERLIEFDE ET AL. (2007) entwickelten anhand der Kriterien

- Risiko für die menschliche Gesundheit
- Wahrscheinlichkeit eines Auftretens in Trinkwasserquellen in hohen Konzentrationen
- Risikowahrnehmung durch den Verbraucher
- schlechte Entfernbarkeit in der Trinkwasseraufbereitung

eine Liste „prioritärer organischer Spurenstoffe in Wasserquellen“ für Flandern und die Niederlande, der neben industriellen Chemikalien und Pestiziden auch verschiedene hormonell und pharmazeutisch aktive Substanzen angehören. Für die Entfernung der betreffenden Substanzen wird von den Autoren die NF als eine in vielen Fällen gut geeignete Methode angegeben.

2.1.4 Desinfektionsnebenprodukte im Schwimmbeckenwasserkreislauf

Aufgrund verschiedener Besonderheiten wie der Kreislaufführung des Wassers und der Nutzung durch eine wechselnde Anzahl von Badegästen stellen sich besondere Anforderungen an die Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Nach dem INFektionsschutzgesetz (2000), ehemals Seuchenschutzgesetz, muss Schwimm- und Badebeckenwasser in öffentlichen Bädern so beschaffen sein, dass „durch seinen Gebrauch eine Schädigung der menschlichen Gesundheit durch Krankheitserreger nicht zu besorgen ist“. Auf der Basis dieser Forderung wurden in DIN 19643 (Teil 1) hygienische und chemisch-physikalische Qualitätsnormen festgelegt. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über im Zusammenhang mit dieser Arbeit relevante Anforderungen an Reinwasser und Beckenwasser.

Tabelle 2.2: Anforderungen an aufbereitetes Wasser und Beckenwasser nach DIN 19643 (Auszug). *) gilt nur für Hallenbäder.

Parameter	Einheit	Reinwasser		Beckenwasser	
		unterer Wert	oberer Wert	unterer Wert	oberer Wert
Koloniebildende Einheiten (KBE) bei (20 ± 2) °C	1/mL	-	20	-	20
Koloniebildende Einheiten (KBE) bei (36 ± 2) °C	1/mL	-	100	-	100
freies Chlor	mg/mL	0,3	nach Bedarf	0,3	0,6
gebundenes Chlor	mg/mL	-	0,2	-	0,2
Trihalogenmethane berechnet als Chloroform	mg/mL	-	-	-	0,020 *)

Einer der zentralen Aspekte der Schwimmbeckenwasseraufbereitung ist die Desinfektion. Durch den Zusatz chlorhaltiger Chemikalien (Natriumhypochlorit, gasförmiges Chlor oder Chlordioxid) soll die Sicherheit der Badegäste vor potenziell pathogenen Mikroorganismen gewährleistet werden und ein Ausbruch von Seuchen verhindert werden. Hierfür muss nach DIN 19643 im Schwimmbecken eine 99,99 prozentige Abtötung von *Pseudomonas aeruginosa* innerhalb von 30 Sekunden sichergestellt werden. Auch wenn Keime zum Teil während der Aufbereitung entfernt werden können (z. B. Flockungsfiltration, Ozonung), wird aufgrund der schnelleren Reaktion und der notwendigen Depotwirkung eine Mindestkonzentration an freiem Chlor im Beckenwasser verlangt (CARLSON UND HÄSSELBARTH 1972).

Aufgrund seines hohen Oxidationspotentials reagiert das Chlor neben den zu inaktivierenden Mikroorganismen zusätzlich mit organischen und anorganischen Substanzen, die über Badegäste und Frischwasser in das Wasser eingebracht werden (z. B. Schweiß, Urin, Hautschuppen und NOM). Diese Reaktionen führen einerseits zu einem erhöhten Chlorverbrauch und andererseits zur Bildung von DNP wie Trihalogenmethanen (THM) und Chloraminen (JUDD UND BLACK 2000, JUDD UND BULLOCK 2003), Nitrosaminen (WALSE UND MITCH 2008), Chloressigsäuren und weiterer Substanzen mit teilweise reizenden, toxischen oder kanzerogenen Eigenschaften (KIM ET AL. 2002, LI UND BLATCHLEY 2007, RICHARDSON 2008). Schwimmbadbesuche und der Kontakt mit bestimmten DNP wurden unter anderem mit Schleimhautirritationen (ERDINGER ET AL. 1998), Asthma (BERNARD ET AL. 2006) und Blasenkrebs (VILLANUEVA ET AL. 2007) in Verbindung gebracht. In verschiedenen Studien wurden bereits mögliche Aufnahmepfade von DNP während des Schwimmbadbesuchs untersucht (AGGAZZOTTI ET AL. 1995, ERDINGER ET AL. 2004, VILLANUEVA ET AL. 2007a), wobei in erster Linie die Atemwege und die Haut in Frage kommen. Die Konzentration an DNP ist in DIN 19643 anhand von Richtwerten für gebundenes Chlor (Summenparameter für organische und anorganische Chloramine) und THM als Indikatorparameter geregelt (Tabelle 2.2). Ein weiterer bei der Quantifizierung von DNP gebräuchlicher Summenparameter, der jedoch in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung nicht reguliert ist, ist die Konzentration an AOX.

In Zeiten mit hohen Besucherzahlen ist die konventionelle Schwimmbeckenwasseraufbereitung (Flockung/Filtration/Chlorung) häufig nicht in der Lage, DNP und ihre Vorläuferverbindungen belastungsgerecht zu entfernen. So stellten GLAUNER ET AL. (2004) in einer einwöchigen Analyse der Konzentrationen an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC), AOX und THM in einem öffentlichen Freibad (Wasseraufbereitung: Flockung/Sandfiltration/Chlorung) während einer Periode hoher Besucherzahlen eine unzureichende Entfernung von DOC und eine zeitversetzt erhöhte DNP Bildung fest. In vielen Schwimmbädern ist die Verdünnung durch Frischwasserzusatz ein gebräuchlicher Weg, die Wasserqualitätsanforderungen auch in Zeiten hoher Besucherzahlen einzuhalten. In diesem Fall müssen jedoch vom Badbetreiber erhöhte Wasser- und Energiekosten getragen werden (v. A. Heizkosten für die Erwärmung des Frischwassers auf Beckenwassertemperatur). Aus diesem Grund ist die Weiterentwicklung der Schwimmbeckenwasseraufbereitungstechnik nicht nur für die Sicherheit und Zufriedenheit der Badegäste sondern auch aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten von großer Bedeutung.

2.2 Einsatz von Membranverfahren für die Aufbereitung von Trink- und Schwimmbeckenwasser

2.2.1 Begriffsbestimmungen

Membranverfahren werden in vielen Bereichen zur Trennung von Stoffgemischen eingesetzt. Anwendungsgebiete reichen von der Trinkwasseraufbereitung über die Klärung von kommunalen und industriellen Abwässern bis hin zu einer Vielfalt industrieller Applikationen. Die Trennung findet ausschließlich in der fluiden Phase statt und erfolgt aufgrund eines unterschiedlich guten Transports der zu trennenden Stoffe durch die Membran. Im Folgenden werden einige für die Membrantechnik relevante Begriffe definiert.

2.2.1.1 Treibende Kraft des Stofftransports

Je nach Verfahren können unterschiedliche treibende Kräfte den Stofftransport durch eine Membran bewirken. Neben Prozessen, bei denen ein Konzentrationsunterschied (Dialyse, Membrankontakturen), ein elektrisches Feld (Elektrodialyse, Membranelektrolyse) oder eine Temperaturdifferenz (Membrandestillation, Thermoosmose) als treibende Kräfte wirken, existieren eine Reihe von druckgetriebenen Membranverfahren. Dazu zählen unter anderem die Gasseparation und die Pervaporation, die zur Trennung von Gasen bzw. organischen Substraten eingesetzt werden. Zur Behandlung wässriger Lösungen werden häufig Mikrofiltration (MF), Ultrafiltration (UF), Nanofiltration (NF) und Umkehrosmose (UO) eingesetzt. Bei diesen Verfahren beruht der Stofftransport auf einem Druckgradienten, der je nach Anwendung und Membran unterschiedliche Werte aufweisen kann (MELIN UND RAUTENBACH 2007). Abbildung 2.1 zeigt einen Überblick über typische Betriebsdrücke und die Größen bzw. Molmassen der abgetrennten Substanzen.

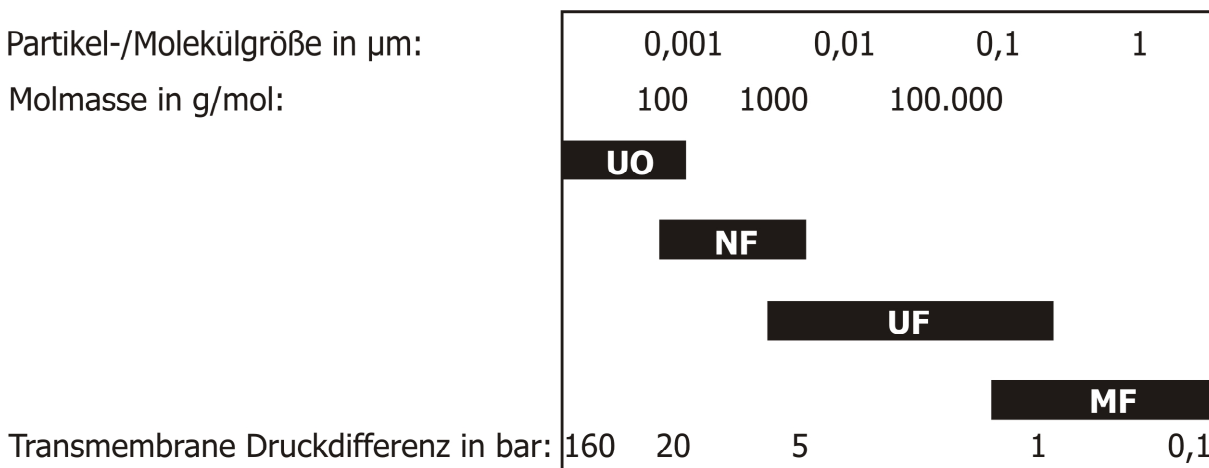


Abbildung 2.1: Typische Trenngrenzen und Betriebsdrücke druckgetriebener Membranverfahren zur Trennung wässriger Lösungen (verändert nach MELIN UND RAUTENBACH 2007).

Aufgrund der unterschiedlichen Betriebsdrücke und Einsatzgebiete, die aus den jeweiligen Trenngrenzen resultieren, unterscheiden sich die genannten Verfahren auch in der Art der verwendeten Membran, dem Modulaufbau und der Betriebsart. MF- und UF-Membranen sind

üblicherweise porös aufgebaut, während UO- und NF-Membranen in ihrer Trennschicht eine dichte Struktur aufweisen. Dadurch ergeben sich verschiedene Mechanismen für den Stofftransport durch die Membran (Kap. 2.3.1), die unterschiedliche Betriebsweisen erfordern.

2.2.1.2 Betriebsweise und Ausbeute

Die Filtration erfolgt bei vielen MF- und UF-Membranen wie bei der konventionellen Filtration im „dead-end“ oder im „pseudo dead-end“ Betrieb, wobei die Membranen häufig über regelmäßige Rückspülungen gereinigt werden. Demgegenüber sind NF- und UO-Membranen aufgrund ihres Aufbaus (asymmetrisch, *composite* Membranen) meist nicht rückspülbar und werden im „cross-flow“ betrieben, um die Ablagerung von Wasserinhaltsstoffen auf der Membran zu minimieren (Kap. 2.3.3). Bei der dead-end Filtration wird das gesamte Rohwasser (Feed) durch die Membran geleitet, wodurch sich die Konzentration zurückgehaltener Komponenten im Feed ständig erhöht. Zum Anderen steigt der Widerstand des Filterkuchens kontinuierlich an, was analog zu einem Rückgang der Permeabilität führt (Rückgang des Permeatflusses oder Anstieg der transmembranen Druckdifferenz). Im cross-flow Betrieb permeiert nur ein Teil des Feedstroms die Membran, während der andere Teil als Querstrom über die Membran geführt wird (Abbildung 2.2). Dadurch stellt sich idealerweise nach gewisser Zeit ein Gleichgewicht zwischen auf der Membran abgelagerten und vom Querstrom weggetragenen Substanzen ein und die Dicke der Deckschicht sowie die Permeabilität erreichen einen konstanten Wert.

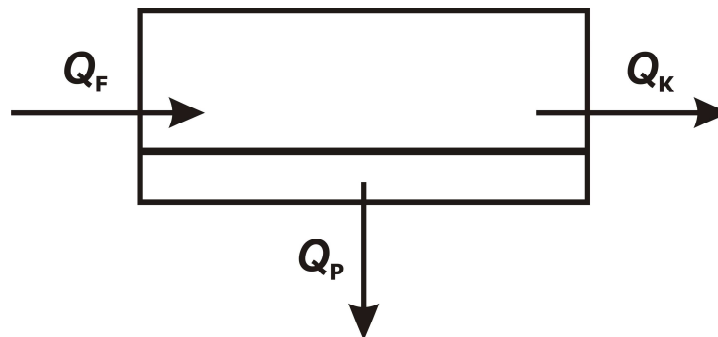


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines cross-flow Membranprozesses. Q_F , Q_P , Q_K : Feed-, Permeat- und Konzentratvolumenstrom.

Durch eine Minimierung der Konzentrationspolarisation (Kap. 2.3.3) können bei höheren Überströmungsgeschwindigkeiten häufig höhere Rückhalte erzielt werden. Ein Querstrom bedeutet für den Prozess im Vergleich zum dead-end Betrieb allerdings auch eine geringere Ausbeute (Gl. (2.1)). und einen höheren spezifischen Energieaufwand (PETERS UND KRAUME 2005).

Die Ausbeute beschreibt das Verhältnis des filtrierten Permeatvolumenstroms zum Feedvolumenstrom in Prozent:

$$\Delta = \frac{Q_P}{Q_F} \cdot 100 \quad (2.1)$$

mit:

- Δ : Ausbeute
 Q_F : Feedvolumenstrom
 Q_P : Permeatvolumenstrom.

Gleichung (2.1) kann sich auf die Ausbeute eines Membranmoduls oder der gesamten Anlage beziehen. Im letzteren Fall entspricht Q_F dem Zulauf der Anlage und Q_P der Summe der Permeatvolumenströme aller Module.

Um die Ausbeute im cross-flow Betrieb zu erhöhen, wird das Konzentrat eines Moduls in der Praxis entweder in einer nächsten Stufe aufbereitet („Tannenbaumschaltung“) oder teilweise zurückgeführt. Während die Ausbeute eines einzelnen Moduls bei der NF oder UO häufig unter 20 % liegt, werden in mehrstufig betriebenen Anlagen meist Ausbeuten über 80 % erreicht.

2.2.1.3 Transmembrane Druckdifferenz, Flux und Permeabilität

Bei der MF, UF, NF und UO stellt eine transmembrane Druckdifferenz die treibende Kraft für den Lösemitteltransport durch die Membran dar. Sie berechnet sich aus den Drücken in Feed, Konzentrat und Permeat:

$$\Delta p = \frac{p_F + p_K}{2} - p_P \quad (2.2)$$

mit:

- Δp : Transmembrane Druckdifferenz
 p_F : Druck im Zulauf
 p_K : Druck im Konzentrat
 p_P : Druck im Permeat.

Der Permeatfluss eines Moduls ist bei der Membranfiltration proportional zur Membranfläche. Um Module verschiedener Membranflächen miteinander vergleichen zu können, wird der Flux des Lösemittels (auch: Flächenbelastung) angegeben:

$$J = \frac{Q_P}{A_M} \quad (2.3)$$

mit:

- J : Flux oder Flächenbelastung
 A_M : Membranfläche.

Wird der Flux auf die transmembrane Druckdifferenz bezogen, spricht man von der Permeabilität P :

$$P = \frac{J}{(|\Delta p| - |\Delta \pi|)} \quad (2.4)$$

mit:

$\Delta \pi = \pi_F - \pi_P$: Differenz des osmotischen Drucks in Feed- und Permeatlösung.

Die Permeabilität ist ein Maß für die Filtrationsleistung einer Membran und hängt in erster Linie von den Membraneigenschaften sowie von der Viskosität und damit der Temperatur des filtrierten Mediums ab.

2.2.1.4 Rückhalt

Eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung der Trennleistung einer Membran ist der Rückhalt (oder das Rückhaltevermögen) R . Er wird häufig in Prozent angegeben und beschreibt, welcher Anteil einer Substanz im Feed die Membran nicht passiert. In der Praxis wird er wie folgt definiert:

$$R_i = \left(1 - \frac{c_{i,P}}{c_{i,F}} \right) \cdot 100 \quad (2.5)$$

mit:

$c_{i,P}$: Konzentration der Substanz i im Permeat

$c_{i,F}$: Konzentration der Substanz i im Feed.

Der Wert für R kann zwischen 0 % (die Substanz passiert die Membran ebenso ungehindert wie das Lösemittel) und 100 % (vollständiger Rückhalt der Substanz, die Membran entspricht in diesem Fall einer ideal semipermeablen Barriere) liegen.

2.2.1.5 Trenngrenze

Während die Trennleistung von MF-Membranen im Allgemeinen über den Porendurchmesser und von UO-Membranen über den Salzurückhalt definiert wird (Bezugssubstanz meist NaCl), wird zur Charakterisierung von UF- und NF-Membranen häufig der MWCO (engl.: *molecular weight cut-off*) herangezogen.

Der MWCO ist definiert als die Molmasse (M) derjenigen Substanz, die von einer Membran zu 90 % zurückgehalten wird. Er lässt sich experimentell und rechnerisch mit Hilfe der Funktion $R = R(M)$ bestimmen. Für die Ermittlung dieser Trennkurve werden häufig ungeladene gelöste Substanzen wie Dextrane, Polyethylenglykole (PEGs), Farbstoffe und Saccharide (z. B. Glucose, Sucrose, Raffinose) herangezogen, deren Rückhalte bei gleichen Filtrationsbedingungen gemessen werden (MULDER ET AL. 2005).

Nach Mulder ET AL. (2005) sollte der MWCO aufgrund verschiedener weiterer Faktoren, die neben der Molmasse der filtrierte Substanz den Rückhalt beeinflussen, nicht als absolut gültiger Parameter angesehen werden. Zu nennen sind hier u. a. Adsorptionseffekte, Konzentrationspolarisation, die Form des Moleküls, die Abhängigkeit des Rückhalts von Druck und Feedkonzentration sowie für NF-Membranen eine möglicherweise unterschiedliche Löslichkeit von Substanzen gleicher Molmasse im Membranpolymer.

Viele Hersteller von NF-Membranen geben für ihre Membranen anstatt des MWCO den Rückhalt zweiwertiger Ionen (z. B. Na_2SO_4 oder MgSO_4) an. Unter Berücksichtigung seiner Aussagekraft bietet der MWCO aber für die Abschätzung des Rückhalts organischer Moleküle bei der NF einen weit besseren Anhaltspunkt.

2.2.2 Membranverfahren in der Trinkwasseraufbereitung

Zu Beginn des kommerziellen Einsatzes von Membranprozessen in der Wasseraufbereitung war die UO zur Trinkwassergewinnung aus Meer- und Brackwasser das am häufigsten eingesetzte Verfahren (PETERS UND KRAUME 2005). Von den ersten erfolgreichen Brackwasserentsalzungsanlagen Ende der 1960er Jahre stieg die weltweite Anzahl an UO-Entsalzungsanlagen bis heute auf über 7500. Große Anlagen (z. B. in Israel oder Saudi-Arabien) produzieren mehrere 100 000 m^3 Frischwasser pro Tag (GREENLEE ET AL. 2009).

Auch der Einsatz von MF- und UF-Anlagen in der Trinkwasseraufbereitung steigt seit den 1990er Jahren weltweit stetig. MF dient hierbei in erster Linie der Partikelentfernung, während UF zusätzlich einen sicheren Rückhalt von Bakterien, Viren und Parasiten bis hin zu Makromolekülen ermöglicht. Ein wichtiges Einsatzgebiet der UF ist, insbesondere seit Inkrafttreten der novellierten TrinkwV 2011 im Jahr 2003, beispielsweise die Aufbereitung von Quellwässern in Karstgebieten, da sporadisch auftretende Trübungen und bakteriologische Belastungen zuverlässig abgetrennt werden können (PETERS UND KRAUME 2005, LIPP 2007). Zudem werden MF und UF zur Vorbehandlung von Wässern bei anschließender NF oder UO eingesetzt. Die Kapazität von MF- und UF-Anlagen in Deutschland stieg nach einer Studie von LIPP (2007) von weniger als 100 m^3/h im Jahr 1998 auf über 10 000 m^3/h im Jahr 2006, wobei sich unter den 2006 gezählten 83 Anlagen 80 UF und lediglich 3 MF-Anlagen befanden. Der größte Teil der Anlagen (89 %) wurde zur Aufbereitung von Quell- und Brunnenwasser verwendet. Allerdings lag die Anlagenkapazität bei der Aufbereitung von Talsperrenwasser (6 Anlagen) mit 60 % der Gesamtkapazität deutlich höher als bei den vergleichsweise kleinen Quell- und Brunnenwasseranlagen (35 %).

Die Phase großtechnischer Anwendung von NF- und Niederdruck-Umkehrosmoseanlagen (LPRO, engl.: *low pressure reverse osmosis*) in der Trinkwasseraufbereitung steht dagegen nach Einschätzung von MÜLLER ET AL. 2009 noch im Anfangsstadium. Bei einer Erhebung in der öffentlichen Trinkwasserversorgung in Deutschland fanden sie 28 NF oder LPRO-Anlagen, die Ende 2008 bereits eingesetzt, in Vergabe oder im Bau waren. Der gesamte Feedvolumenstrom betrug ca. 3100 m^3/h , wobei ca. 50 % der Anlagen im Vollstrom betrieben wurden und bei 50 % der Anlagen ein Teilstrom über dichte NF bzw. über LPRO-Membranen aufbereitet und zur Remineralisierung mit dem unbehandelten Teilstrom verschnitten wurde. Der größte Teil der Anlagen diente dem Ziel der zentralen Enthärtung,

während nur in Einzelfällen die Entsalzung (z. B. Chlorid, Nitrat oder Sulfat) oder die Entfernung organischer Spurenstoffe im Vordergrund stand (MÜLLER ET AL. 2009). Der spezifische Energiebedarf der NF und LPRO-Anlagen wurde mit $0,4 \text{ kWh/m}^3$ abgeschätzt (im Vergleich: $2,5 \text{ kWh/m}^3$ bei UO zur Meerwasserentsalzung).

In Regionen, in denen Trinkwasser überwiegend aus Oberflächenwasser gewonnen wird, steht bei der Aufbereitung häufig die Entfernung organischer Substanzen im Vordergrund. Ein Beispiel ist die Trinkwasseraufbereitung in Mery-sur-Oise im Norden von Paris. Dort wurde aufgrund saisonaler Probleme bei der Wasseraufbereitung (Flusswasser, $\text{TOC} > 6 \text{ mg/L}$ bei Hochwasser) im Jahr 1999 die zu diesem Zeitpunkt größte NF-Anlage zur Aufbereitung von Oberflächenwasser in Betrieb genommen. Die Anlage besitzt eine Kapazität von $140\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ und wird seit 1999 erfolgreich zur Entfernung von NOM, Pestiziden und der Wasserhärte eingesetzt (CYNA ET AL. 2002).

Die zunehmende Belastung von Oberflächen-, aber auch Grundwässern mit anthropogenen Spurenstoffen wie Pestiziden, pharmazeutisch aktiven oder endokrin wirksamen Substanzen (Kap. 2.1.3) stellt die Wasseraufbereitungstechnik vor neue Herausforderungen. Um vorgegebene Grenzwerte einzuhalten, werden in vielen Fällen neben den herkömmlichen bereits zusätzliche Verfahrensschritte zur Aufbereitung angewendet. Für die Entfernung biologisch schlecht abbaubarer Spurenstoffe in der Trinkwasseraufbereitung kommen verschiedene Verfahren wie Adsorption an Aktivkohle, Oxidation oder Membranfiltration (v. a. NF und UO) in Frage. Die NF stellt insbesondere für die Entfernung polarer, schlecht an Aktivkohle adsorbierbarer Stoffe ein vielversprechendes Verfahren dar und bietet gegenüber der UO den Vorteil eines weitaus geringeren Energieverbrauchs bei gleichzeitig guter Reinigungsleistung (VAN DER BRUGGEN UND VANDECASTEELE 2003).

2.2.3 Membranverfahren in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung

In DIN 19643, Teil 2 - 5 werden vier verschiedene Verfahrenskombination zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser behandelt. Alle hier vorgeschlagenen Verfahren basieren auf der Kombination von Flockung, Sandfiltration (SF) und Chlorung und beinhalten zusätzlich weitere Aufbereitungsschritte wie Adsorption oder Ozonung zur erhöhten Entfernung gelöster organischer Substanzen. Nach einer Untersuchung von STAUDER UND BALDAUF (2004) ist die Mehrheit der deutschen Schwimmbäder jedoch auf einem relativ alten technischen Stand und wendet in konventioneller Weise neben Flockung, SF und Desinfektion mittels Chlorung keine weiteren Aufbereitungsschritte an.

Nach FRIMMEL ET AL. (2004) und PETERS (2004) bieten Konzepte auf Basis von UF aus mehreren Gründen eine vielversprechende Alternative zu den konventionellen Sand- und Mehrschichtfiltern:

- Die UF-Membran stellt eine mechanische Barriere für Bakterien und Viren dar und sorgt so für eine höhere hygienische Sicherheit.
- UF-Module weisen im Vergleich zur SF eine geringere Tendenz auf, DNP Vorläuferverbindungen und zurückgehaltene Mikroorganismen zu akkumulieren.
- Die Chlorzehrung liegt bei UF typischerweise deutlich unter der der SF.

- Aufgrund der besseren Aufbereitungsleistung können Einsparungen hinsichtlich der Wasser- und Energiekosten erwartet werden.
- UF-Anlagen haben einen deutlich geringeren Platzbedarf.

Wegen der erforderlichen Investitionen und der relativ geringen praktischen Erfahrung mit UF wird die SF in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung noch deutlich häufiger eingesetzt. Beide Filtrationsverfahren zeigen geringe Rückhalte gegenüber im Wasser gelösten Stoffen. Daher kommt üblicherweise ein zusätzlicher Adsorptions- oder Oxidationsschritt zum Einsatz. Mehrere Untersuchungen zeigen den erfolgreichen Einsatz von UF in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung (z. B. HOBBY ET AL. 2004, PETERS 2004, HAGEN 2007, BARBOT UND MOULIN 2008, MÜLLER ET AL. 2008). Einige Ergebnisse dieser Studien sollen in eine Überarbeitung der DIN 19643 fließen, die aktuell als Normungsantrag vorliegt. Im Zuge dieser Erweiterung wird in Deutschland für die Verfahrenskombination UF/Adsorption an Aktivkohle derzeit eine Reduktion des geforderten Aufbereitungsvolumenstroms Q_{AB} um bis zu 50 % im Vergleich zu sandfilterbasierten Verfahren kontrovers diskutiert. Für eine Reduktion von Q_{AB} spricht aus Sicht der Befürworter die bessere Entfernungsleistung von UF bezüglich Partikeln und Mikroorganismen. Für die Beibehaltung des hohen Volumenstroms spricht, dass für jedes Schwimmbecken

1. eine adäquate Durchmischung für die Verteilung des freien Chlors und
2. ein Austrag der Belastungstoffe aus dem Becken in einer angemessenen Zeit sichergestellt sein muss.

Die UF in Kombination mit UO wird in Schwimmbädern seit mehreren Jahren zur Aufbereitung von Rückspülwasser eingesetzt, um Einsparungen bezüglich der Wasser- und Energiekosten im Betrieb zu erreichen (GEBHARDT 2001, PETERS 2004, REIBMANN ET AL. 2005). Wegen der geringen Chlorbeständigkeit der UO-Membranen muss das im Rückspülwasser verbliebene freie und gebundene Chlor vor der UO entfernt werden.

Das Potenzial der NF bei der Entfernung von DNP und ihrer Vorläuferverbindungen in der Trinkwasseraufbereitung wurde in verschiedenen Arbeiten untersucht (Kap. 2.3.7). Nach NGHIEM UND SCHÄFER (2005) kann die NF häufig Rückhalte zwischen 80 und 95 % für das THM- oder AOX-Bildungspotenzial sowie für verschiedene Einzelsubstanzen erzielen. Bisher existieren abgesehen von Fraktionierungsexperimenten, die von GLAUNER ET AL. (2005) durchgeführt wurden, keine Untersuchungen zur Minimierung von DNP in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung (Kap. 2.3.7), obgleich seit einigen Jahren NF-Membranen mit für Schwimmbeckenwasserbedingungen ausreichender Chlorbeständigkeit hergestellt werden. Die Anwendung chlorbeständiger NF-Membranen erscheint aufgrund folgender Überlegungen für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung interessant:

- Reduzierung der Konzentrationen an DNP und ihrer Vorläuferverbindungen aus dem Wasserkreislauf,
- Reduzierung des Frischwasserverbrauchs durch die Kombination mit einer Rückspülwasseraufbereitung (z. B. UF/NF) bei gleichzeitig relativ geringen Investitionen und sehr geringem Platzbedarf,

- Reduzierung des Chlorverbrauchs aufgrund reduzierter Konzentrationen an DNP Vorläuferverbindungen sowie einer geringen Chlorzehrung während der Membranfiltration im Vergleich zu Sandfiltration oder Adsorption an Aktivkohle,
- geringe Störung des für pH-Einstellung, Flockung und Chlorung essentiellen Puffersystems des Wassers aufgrund des im Vergleich zur UO relativ geringen Rückhalts einwertiger Ionen (v. A. HCO_3^-).

2.3 Nanofiltration

Die NF ist die jüngste Variante druckgetriebener Membranverfahren. Seit den 1960er Jahren wurden „offene UO“- oder „dichte UF“-Membranen entwickelt, um den Anwendungsbereich von Membranprozessen zu erweitern. Die Entdeckung von Dünnschicht-Composite (TFC, engl.: *thin-film-composite*) Membranen mit sehr hohem Flux von John Cadotte am North Star Research Institute führte 1976 zur Einführung des Begriffs der „Nanofiltration“ (LINDER UND KEDEM 2005). Die NF-Membranen wurden seither weiterentwickelt und verschiedenste Anwendungsgebiete erschlossen (CADOTTE ET AL. 1988). NF-Membranen liegen bezüglich ihres Rückhaltevermögen und ihres Flux zwischen UF- und UO-Membranen und zeichnen sich insbesondere durch einen hohen Rückhalt mehrwertiger Ionen sowie organischer Substanzen ab ca. 150 g/mol bei einer moderaten aufzuwendenden transmembranen Druckdifferenz aus.

2.3.1 Membranmaterial und Membranstruktur

Feste synthetische Membranen können aus organischen oder anorganischen Ausgangsstoffen hergestellt werden (Polymere, Metalle, Keramik). Keramische NF-Membranen (z. B. aus Zirkoniumdioxid oder Titandioxid) werden seit einigen Jahren hergestellt und finden in der Praxis immer weitere Verbreitung, werden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher behandelt. Wie bei der UO dominieren auch bei der NF Polyamid (PA) und Celluloseacetat (CA) das Feld kommerzieller, meist wässriger Anwendungen (VANKELECOM ET AL. 2005). Die Membranen werden meist über Grenzflächenpolymerisation (*thin-film-composite* - Membranen, aktive Schicht meist aus PA) oder Phaseninversion (u. a. PA und CA) hergestellt. TFC-Membranen bestehen aus einer ca. 150 µm starken, porösen, nicht selektiven Stützschiicht (z. B. Polysulfon PS), die mittels Grenzflächenpolymerisation mit einer sehr dünnen Schicht (0,1 bis 1 µm, „aktive Schicht“) überzogen wird. Um die Handhabung der Membranen zu vereinfachen, ist die Stützschiicht ihrerseits häufig auf einem *support* aufgebracht (meist aus Polyester PE). Die Trennung erfolgt ausschließlich in der aktiven Schicht, die möglichst dünn sein sollte, um den hydraulischen Widerstand der Membran zu minimieren. Phaseninversionsmembranen bestehen lediglich aus einem Material und werden in einem Schritt hergestellt. Sie sind ebenfalls asymmetrisch aufgebaut und besitzen eine dichte Membranoberfläche auf einer poröseren Schicht. Um Membraneigenschaften wie Hydrophilie oder Chemikalienbeständigkeit zu verändern, bestehen verschiedene Möglichkeiten der Nachbehandlung. Dazu zählen beispielsweise die Plasmabehandlung oder klassische organische Reaktionen (Quervernetzung, Sulfonierung, Nitrierung u. a., VANKELECOM ET AL. 2005).

2.3.2 Stofftransport durch die Membran

NF-Membranen liegen bezüglich ihrer Trenngrenze und ihres Betriebsdrucks zwischen UF- und UO-Membranen. UF-Membranen werden im Allgemeinen als Porenmembranen angesehen, bei welchen der Stofftransport wie bei der Mikrofiltration auf Konvektion beruht und z. B. über die HAGEN-POISEUILLE-Gleichung oder die CARMAN-KOZENY-Beziehung beschrieben werden kann (MULDER 1996, MELIN UND RAUTENBACH 2007). Der Stofftransport bei der Umkehrosmose beruht auf Diffusion und lässt sich beispielsweise mit dem Lösungs-Diffusions-Modell für porenfreie Membranen beschreiben (MELIN UND RAUTENBACH 2007). Beim Transport durch NF-Membranen spielen sowohl konvektive als auch diffusive Kräfte eine Rolle (BOWEN UND WELFOOT 2005, VERLIEFDE ET AL. 2009). Daraus ergibt sich, im Gegensatz zu UO-Membranen, eine Kopplung von Wasser- und Salzfluss (MELIN UND RAUTENBACH 2007). Zudem sind NF-Membranen durch die Dissoziation funktioneller Gruppen in den Polymerketten (z. B. $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) bei neutralem pH-Wert meist negativ geladen, so dass elektrostatische Wechselwirkungen den Stofftransport zusätzlich beeinflussen (DONNAN-Effekt, siehe Kap. 2.3.2.3). In der Literatur finden sich viele Beispiele für Ladungseinflüsse beim Rückhalt anorganischer (HAGMEYER UND GIMBEL 1998) und organischer (BERG ET AL. 1997, VERLIEFDE ET AL. 2008) Substanzen bei der NF.

Ein weit verbreiteter halbempirischer Ansatz zur Modellierung des Stofftransports basiert auf der Theorie der Thermodynamik irreversibler Prozesse und wurde ursprünglich von KEDEM UND KATCHALSKY (1958) und SPIEGLER UND KEDEM (1966) für UO-Membranen entwickelt. In diesem Ansatz wird die Membran als „*black box*“ betrachtet, so dass keine detaillierte Beschreibung des Transports in der Membran gegeben werden kann. Zum Teil um weitere Ansätze erweitert, lieferte diese Methode in verschiedenen Untersuchungen gute Ergebnisse bei der Modellierung des Rückhalts von NF-Membranen (z. B. GUPTA ET AL. 2007, AL-ZOUBI ET AL. 2007, VERLIEFDE ET AL. 2009).

Wie UO-Membranen werden auch NF-Membranen meist der Gruppe der „Lösungs-Diffusions-Membranen“ zugeordnet. Die Transporttheorien für UO lassen sich aber aus den oben genannten Gründen nur bedingt auf die NF übertragen. WIJMANS UND BAKER (1995) ordneten NF in einen Übergangsbereich zwischen Lösungs-Diffusions- und Porenmembranen ein. Nach MELIN UND RAUTENBACH (2007) können Fluss und Rückhalt für wässrige Lösungen elektrisch neutraler, organischer Komponenten auch bei der NF mit dem Lösungs-Diffusions-Modell berechnet werden. Die aus der Membranladung entstehenden elektrostatischen Wechselwirkungen bei der Filtration geladener Substanzen lassen sich mit diesem Modell jedoch nicht beschreiben. Hierfür eignet sich besser die erweiterte NERNST-PLANCK-Gleichung (Gl. (2.13); BOWEN UND WELFOOT 2005, MELIN UND RAUTENBACH 2007). Die Entdeckung poröser NF-Membranstrukturen (BOWEN ET AL. 1997, BOWEN UND DONEVA 2000) führte in den vergangenen Jahren zudem zur Validierung von Modellen, die den Lösemitteltransport bei der NF mit Hilfe einer erweiterten HAGEN-POISEUILLE-Gleichung beschreiben (BOWEN UND WELFOOT 2002, BOWEN UND WELFOOT 2005).

2.3.2.1 Lösemitteltransport nach dem Lösungs-Diffusions-Modell

Das Lösungs-Diffusions-Modell beschreibt den Stofftransport in der aktiven Schicht der Membran, während der Einfluss der porösen Stützschicht im Folgenden vernachlässigt wird. Die Membran wird als reale Flüssigkeit angesehen, in der die zu trennenden Stoffe unterschiedlich gute Löslichkeiten und Diffusionskoeffizienten besitzen. Weiterhin wird die Membran als Kontinuum aufgefasst. Es wird angenommen, dass an den Phasengrenzen zwischen Membranoberfläche und angrenzenden Feed- bzw. Permeatphasen chemisches Gleichgewicht herrscht und dass die Kopplung zwischen den Partialflüssen der permeierenden Substanzen vernachlässigbar ist (MELIN UND RAUTENBACH 2007). Der flächenspezifische molare Fluss ergibt sich dann für rein diffusiven Transport durch die Membran in der allgemeinen Form der Transportgleichung als Produkt aus Konzentration, Beweglichkeit und Triebkraft:

$$\bar{J}_i = -c_{i,M} \cdot b_{i,M} \cdot \frac{\partial \mu_{i,M}}{\partial x} \quad (2.6)$$

mit:

- \bar{J}_i Molarer Flux der Substanz i durch die Membran
- $b_{i,M}$ Beweglichkeit der Substanz i in der Membran
- $\mu_{i,M}$ Triebkraft für den Transport der Substanz i durch die Membran, chemisches Potential
- x Ortskoordinate entlang der Membrandicke.

Mit der NERNST-EINSTEIN-Gleichung für den Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit und dem thermodynamischen Diffusionskoeffizienten sowie mit dem Gradienten des chemischen Potentials folgt nach MELIN UND RAUTENBACH (2007) für die UO:

$$\bar{J}_i = -c_{i,M} \cdot D_{i,M0} \cdot \left(\frac{\partial \ln a_{i,M}}{\partial x} + \frac{\bar{v}_i}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (2.7)$$

mit:

- $D_{i,M0}$ thermodynamischer Diffusionskoeffizient des Stoffes i in der Membran
- $a_{i,M}$ Aktivität des Stoffes i in der Membran
- \bar{v}_i partielles molares Volumen des Stoffes i
- T Temperatur
- \mathfrak{R} Ideale Gaskonstante (8,314 J/(mol K)).

Der Stoffstrom ist demnach sowohl vom Konzentrations- also auch vom Druckgradienten über die Membran abhängig.

Integration und Einsetzen der Randbedingungen führt mit dem VAN 'T HOFFSCHEN Gesetz für den osmotischen Druck im Bereich verdünnter Lösungen zu:

$$\bar{J}_W = L_p \cdot (\Delta p - \Delta \pi) \quad (2.8)$$

mit:

\bar{J}_W : Molarer Lösemittelflux (Wasser)

L_p : Membrankonstante.

Der molare Lösemittelflux steht mit dem in Gleichung (2.3) definierten (volumenbezogenen) Flux J über das molare Volumen des Lösemittels in folgender Beziehung:

$$\bar{J}_W = \frac{J}{\bar{V}_W} \quad (2.9).$$

Gleichung (2.8) wird nach MULDER (1996) sowohl für die UO als auch für die NF angewandt. Die Membrankonstante L_p entspricht der molaren Form der Membranpermeabilität (Gl. (2.4)) und ergibt sich zu:

$$L_p = \frac{D_W \cdot c_W \cdot \bar{V}_W}{\mathfrak{R} \cdot T \cdot x_M} = \frac{P}{\bar{V}_W} \quad (2.10)$$

mit:

x_M : Dicke der aktiven Membranschicht.

Sie kann in der Praxis über die Filtration von reinem Wasser bei unterschiedlichen Drücken und konstanter Temperatur bestimmt werden.

2.3.2.2 Transport ungeladener Substanzen

Der Transport einer gelösten Substanz S nach dem Lösungs-Diffusions-Modell kann ebenfalls von Gleichung (2.7) abgeleitet werden. Für die gelösten Stoffe wird die Triebkraft, d. h. die Differenz des chemischen Potentials in erster Linie durch den Aktivitätsterm verursacht (MELIN UND RAUTENBACH 2007). Damit ergibt sich:

$$\bar{J}_S = B \cdot \Delta c_S \quad (2.11)$$

mit:

B : Membrankonstante.

Die Membrankonstante B hängt nach Gleichung (2.12) vom Verteilungskoeffizienten λ_S , dem Diffusionskoeffizienten des gelösten Stoffes $D_{i,M}$ in der Membranphase und der Dicke der aktiven Membranschicht ab:

$$B = \frac{D_{i,M} \cdot \lambda_S}{x_M} \quad (2.12).$$

2.3.2.3 Donnan-Effekt und Salzurückhalt

Der Salzurückhalt von NF-Membranen wird von einer Überlagerung von konvektivem und diffusivem Transport durch die Membran bestimmt. Daneben spielen die Abschirmung von Festionen auf der Membranoberfläche sowie das DONNAN-Gleichgewicht eine maßgebliche Rolle. Letzteres wurde erstmals von DONNAN (1924) beschrieben. Beide Effekte führen zu einer Konzentrationsabhängigkeit des Ionenrückhalts. Aufgrund der negativen Membranladung (Kap. 2.3.2) werden mehrwertige Anionen wie Sulfat und Carbonat aus der Membran ausgeschlossen und somit in sehr hohem Maß zurückgehalten. Erst bei hohen Ionenkonzentrationen führt die Abschirmung der Membranladung zu einem verstärkten Permeieren dieser Ionen. Mehrwertige Kationen werden ebenfalls stärker zurückgehalten als einwertige, da die zur Abschirmung der Festionen nötige Konzentration der Kationen am Membranmaterial bei höherer Wertigkeit geringer ist (MELIN UND RAUTENBACH 2007). Zudem weisen mehrfach geladene gegenüber einfach geladenen Ionen bei ähnlicher Größe eine deutlich höhere Hydratationsenergie auf. Daraus ergibt sich ein größerer effektiver Durchmesser der hydratisierten Ionen bei mehrfacher Ladung (NIGHTINGALE 1959) und damit eine schlechtere Diffusion durch die Membran. Der hohe Rückhalt mehrwertiger Ionen sowie geladener Makromoleküle kann im Zuge der Elektroneutralitätsbedingung und der Erhaltung des DONNAN-Gleichgewichts zu einem verstärkten Permeieren einfach geladener Ionen führen, die sich unter Umständen sogar entgegen ihrem Konzentrationsgradienten bewegen („negativer Salzurückhalt“, BOWEN UND WELFOOT 2005; MELIN UND RAUTENBACH 2007). Negative Rückhalte werden bei der NF beispielsweise für Cl^- und NO_3^- in Anwesenheit von SO_4^{2-} beobachtet.

Nach MELIN UND RAUTENBACH (2007) lassen sich diese Effekte unter geeigneten Annahmen mit Hilfe der erweiterten NERNST-PLANCK-Gleichung (SCHLÖGL 1966, DRESNER 1972) modellieren, die den Salzfluss wie folgt beschreibt:

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i \cdot F \cdot c_i \cdot D_i}{\mathfrak{R} \cdot T} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + c_i \cdot v_i \quad (2.13)$$

mit:

z_i	Ionenwertigkeit des Stoffes i
φ	elektrochemisches Potential
v_i	Lineargeschwindigkeit des Stoffes i
F	Faradaykonstante (96 485 C/mol).

2.3.3 Konzentrationspolarisation

Durch den Rückhalt bei der Membranfiltration kommt es zu einer Anreicherung zurückgehaltener Substanzen an der Membranoberfläche (SHERWOOD ET AL. 1965) und zur Ausbildung einer sogenannten Konzentrationspolarisationsschicht. Diese verursacht einen Konzentrationsabfall zurückgehaltener Stoffe von der Membranoberfläche zur freien Lösung. Abbildung 2.3 verdeutlicht diesen Effekt schematisch.

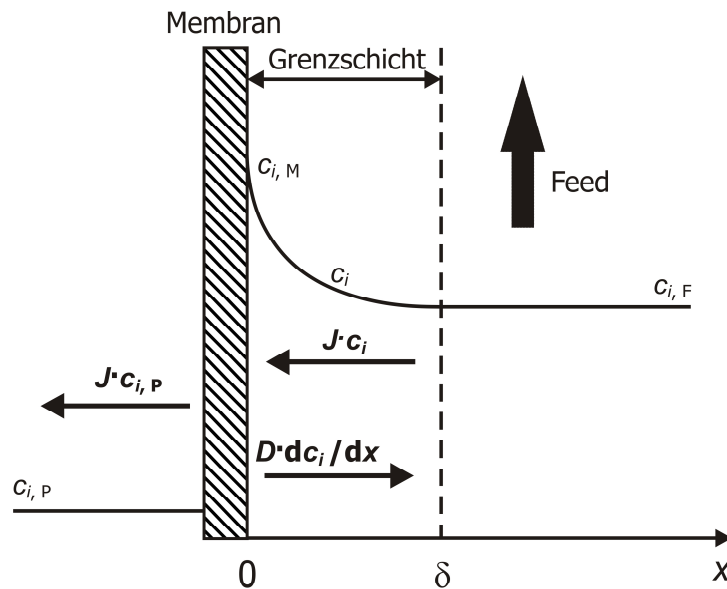


Abbildung 2.3: Konzentrationsprofil einer Substanz i an der Membran unter stationären Bedingungen. δ : Dicke der laminaren Grenzschicht (Verändert nach MULDER 1996, SCHÄFER ET AL. 2005).

Die Komponenten der Feedlösung werden konvektiv in die Grenzschicht transportiert und zurückgehaltene Substanzen über eine langsamere Rückdiffusion wieder daraus entfernt. Konzentrationspolarisation kann sich negativ sowohl auf die Permeabilität als auch auf den Rückhalt auswirken. Eine Erhöhung des osmotischen Drucks durch die zurückgehaltenen Ionen sowie die mögliche Ausbildung einer Gelschicht durch zurückgehaltene organische Moleküle verringern die Permeabilität. Zudem können sich kolloidale Ablagerungen bilden und Salze bei Überschreiten ihres Löslichkeitsprodukts ausfallen („Scaling“), wodurch zusätzliche Transportwiderstände entstehen (Kap. 2.3.5). Durch die Konzentrationsüberhöhung an der Membranoberfläche verringert sich der beobachtete Rückhalt R (Gleichung (2.5)). In Abhängigkeit von der Feedkonzentration an der Membranoberfläche (c_M , Abbildung 2.3) lässt sich der reale Rückhalt R_M nach Gleichung (2.14) definieren.

$$R_{i,M} = \left(1 - \frac{c_{i,P}}{c_{i,M}} \right) \cdot 100 \quad (2.14)$$

mit:

$c_{i,M}$ Konzentration der Substanz i an der Membranoberfläche.

Da c_M eine experimentell nicht direkt zugängliche Größe darstellt, wird zur Beschreibung von Membranprozessen aus praktischen Gründen meist der beobachtete Rückhalt verwendet (Kap. 2.2.1.4). Dieser ist aber stark von den Betriebsparametern abhängig und spiegelt die Membraneigenschaften nur in begrenztem Maß wider.

Mit Hilfe des Filmmodells (SHERWOOD ET AL. 1965, STAUDE 1992) lassen sich die Konzentrationen an der Membranoberfläche berechnen. Es wird davon ausgegangen, dass die Lösung gut durchmischt ist, sich an der Membranoberfläche aber eine laminare Grenzschicht ausbildet (NERNST-Typ). Die Bilanzierung der Stoffströme (Abbildung 2.3) im stationären Zustand führt nach Integration und Einsetzen der Randbedingungen zu:

$$\frac{c_{i,M} - c_{i,P}}{c_{i,F} - c_{i,P}} = \exp\left(\frac{J \cdot \delta}{D_i}\right) \quad (2.15)$$

Für das Verhältnis des Diffusionskoeffizienten zur Grenzschichtdicke wurde von SHERWOOD ET AL. (1965) unter der Annahme, dass sich das System wie beim Stofftransport an Flüssig-Phasengrenzen verhält, der Stoffübergangskoeffizienten k eingeführt (STAUDE 1992):

$$k_i = \frac{D_i}{\delta} \quad (2.16).$$

Die Dicke der laminaren Grenzschicht δ und der Stoffübergangskoeffizient k sind in hohem Maß von den Strömungsverhältnissen in der freien Lösung abhängig. In Abhängigkeit von dem Stoffübergangskoeffizienten lässt sich der Zusammenhang zwischen beobachtetem Rückhalt R und realem Rückhalt R_M wie folgt darstellen:

$$\ln\left(\frac{1-R}{R}\right) = \ln\left(\frac{1-R_M}{R_M}\right) + \frac{J}{k} \quad (2.17).$$

Trotz seiner vereinfachenden Annahmen wird das Filmmodell bis heute für die Berechnung von Phänomenen der Konzentrationspolarisation und zur Beschreibung des Stofftransports an der Membranoberfläche herangezogen (PARK UND CHO 2008, VERLIEFDE 2008a). Die Bestimmung der Grenzschichtdicke bzw. des Stoffübergangskoeffizienten erfolgt in der Literatur häufig über die Analogie zwischen Wärme- und Stoffübertragung. Die SHERWOOD-Zahl (Sh), die das Verhältnis zwischen effektiv übergehender und durch Diffusion transportierter Stoffmenge beschreibt, lässt sich als Funktion der REYNOLDS- und der SCHMIDT-Zahl (Re bzw. Sc) sowie der Kanalgeometrie darstellen:

$$\text{Sh} = \frac{k \cdot d_h}{D} = \alpha \cdot \text{Re}^a \cdot \text{Sc}^b \cdot \left(\frac{d_h}{L}\right)^c \quad (2.18)$$

mit:

d_h hydraulischer Durchmesser

L Modullänge.

α , a , b und c sind empirisch zu bestimmende Variablen, die von der Versuchsanordnung und den Strömungsbedingungen abhängen. Die REYNOLDS- und die SCHMIDT-Zahl sind nach den Gleichungen (2.19) und (2.20) definiert:

$$\text{Re} = \frac{v_{CF} \cdot d_h}{\nu} \quad (2.19)$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D} \quad (2.20)$$

mit:

v_{CF} Überströmungsgeschwindigkeit

ν kinematische Viskosität.

Auch wenn die Stoffübertragungskorrelationen auf der Basis von Wärme- und Stoffübertragungsanalogien sowie die Anwendung des Filmmodells ohne Beachtung des Konzentrationsprofils in der Literatur aufgrund ihrer vereinfachenden Annahmen teilweise kritisch hinterfragt werden (VASAN UND FIELD 2006, GUPTA ET AL. 2007), soll dieser Ansatz im Folgenden vereinfachend für die Beschreibung des Stoffübergangs in cross-flow Modulen herangezogen werden.

2.3.4 Berechnung des Stoffübergangs in Wickel- und Flachkanalmodulen

Tabelle 2.3 zeigt eine Auswahl von in verschiedenen Studien nach Gleichung (2.18) für cross-flow Module experimentell ermittelten oder für eine Berechnung verwendeten Koeffizienten der SHERWOOD-Korrelation.

Tabelle 2.3: Empirisch ermittelte Konstanten zur Berechnung des Stoffübertragungskoeffizienten bei der Konzentrationspolarisation.

Stoff	Versuchsanordnung	α	a	b	c	Quelle
NaCl PhAC	cross-flow Kanal mit Spacer	0,065	0,875	0,25	0	SCHOCK UND MIGUEL 1987, VERLIEFDE 2008a
Salze	cross-flow Kanal (rund)	0,023	0,8	0,33	0	AL-ZOUBI ET AL. 2007
Salze	cross-flow Kanal (rund)	1	0,875	0,25	0	MOHAMMAD ET AL. 2007
NOM	cross-flow Kanal	0,853	0,550	0,363	0	Lee et al. 2004

Die Ausbildung der Konzentrationspolarisationsschicht hängt entscheidend von den Strömungsbedingungen in der Lösung ab. Bis auf einen breiten Übergangsbereich lässt sich mit der REYNOLDS-Zahl (Gleichung (2.19)) zu hoher Wahrscheinlichkeit bestimmen, ob laminare oder turbulente Strömungen vorliegen. Im Feedkanal der in der Praxis häufig verwendeten Wickelmodule (Kap. 3.4.3) befindet sich ein Netzgitter („Spacer“), dessen Dicke an den Verschmutzungsgrad der zu filtrierenden Lösung angepasst werden kann und dessen Struktur von den Membranherstellern im Hinblick auf eine Minimierung der Deckschichtbildung optimiert wird. SCHOCK UND MIGUEL (1987) entwickelten eine Beschreibung der Strömungsbedingungen in spacergefüllten Kanälen. Danach ergibt sich die Überströmungsgeschwindigkeit v_{CF} aus der Leerrohrgeschwindigkeit zu:

$$v_{CF} = \frac{Q_F}{A_{eff}} \quad (2.21)$$

mit:

Q_F Feedvolumenstrom
 A_{eff} effektiver Anströmquerschnitt.

Dabei ist

$$A_{eff} = b_{FK} \cdot h_{FK} \cdot \varepsilon \quad (2.22)$$

mit:

b_{FK} Breite des Feedkanals
 h_{FK} Höhe des Feedkanals
 ε Porosität im Anströmquerschnitt.

Die Porosität im Anströmquerschnitt lässt sich in guter Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten nach folgender Gleichung berechnen (SCHOCK UND MIGUEL 1987):

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{SP}}{V_{tot}} = 1 - \frac{0,5 \cdot \pi \cdot d_F^2}{l_m \cdot h_{SP}} \quad (2.23)$$

mit:

V_{SP} Spacervolumen
 V_{tot} Volumen des Feedkanals
 d_F Dicke eines Spacerfilaments
 l_m Maschenweite des Spacers
 h_{SP} Höhe des Spacers.

Der hydraulische Durchmesser ergibt sich zu :

$$d_h = \frac{4 \cdot \varepsilon}{\frac{2}{h_{FK}} + (1 - \varepsilon) \cdot A_{V,SP}} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{\frac{2}{h_{FK}} + (1 - \varepsilon) \cdot \frac{A_{SP}}{V_{SP}}} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{\frac{2}{h_{FK}} + (1 - \varepsilon) \cdot \frac{4}{d_F}} \quad (2.24)$$

mit:

$A_{V,SP}$ spezifische Spaceroberfläche

A_{SP} Spaceroberfläche

Bei den üblicherweise in Wickelmodulen eingesetzten Überströmungsgeschwindigkeiten ($v_{CF} \approx 0,2 - 0,3$ m/s) ergeben sich REYNOLDS-Zahlen, die auf ein laminares Strömungsverhalten hinweisen (SCHOCK UND MIGUEL 1987, GORENFLO 2003). Dennoch stimmen die von SCHOCK UND MIGUEL 1987 ermittelten Koeffizienten für die Sherwood-Korrelation (Tabelle 2.3) eher mit denen für turbulente Strömung in Rohr- und Flachkanälen überein als mit den für laminare Strömung zu erwartenden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich am Feedspacer lokal turbulente Strömungsbereiche ausbilden.

2.3.5 Fouling

An der Membranoberfläche kann es bei der Membranfiltration zur Ausbildung reversibler oder irreversibler Deckschichten kommen. Verstärkt werden diese Vorgänge durch die Konzentrationspolarisation (Kap. 2.3.3) aufgrund der an der Membran im Vergleich zur freien Lösung erhöhten Konzentrationen an suspendierten oder gelösten Substanzen. Bei Porenmembranen können sich Wasserinhaltsstoffe zudem am Eingang der Poren oder in den Poren ablagern und diese blockieren (*pore blocking*, Porenfouling). Lassen sich die Substanzen durch einen Reinigungsschritt entfernen, spricht man von reversiblen Fouling. Häufig kann nach der Reinigung die ursprüngliche Permeabilität nicht mehr erreicht werden. Dieser dauerhafte Anteil des Permeabilitätsrückgangs wird als irreversibles Fouling bezeichnet. Die unterschiedlichen Varianten der Deckschichtbildung bedeuten in vielen Fällen limitierende Faktoren für den wirtschaftlichen Einsatz der Membranfiltration, da sie

- einen Rückgang der Permeabilität,
- einen Produktionsausfall,
- einen erhöhten Wasser- und Chemikalienverbrauch während der Reinigungszyklen und
- eine Verkürzung der Membranlebensdauer

verursachen. Unter Umständen kann eine Deckschicht wie eine eigene Trennschicht wirken und den Rückhalt einer Membran in positiver oder negativer Weise verändern (Kap. 2.3.6).

Fouling bei der Membranfiltration wurde in verschiedenen Studien mit der Wasserzusammensetzung, den Betriebsbedingungen sowie mit Membraneigenschaften in Verbindung gebracht. In Abhängigkeit von den Stoffen, die einen Rückgang der Permeabilität verursachen, wird zwischen organischem Fouling, (anorganischem) Scaling, kolloidalem Fouling und

Biofouling unterschieden. Im Folgenden werden die jeweiligen Mechanismen sowie der Stand der Forschung erläutert.

2.3.5.1 Organisches Fouling

Bei der NF verursachen Adsorption, die Ausbildung einer Gelschicht, Kuchenbildung oder Porenverblockung organisches Fouling (SCHÄFER ET AL. 2005). Adsorption tritt an der Membranoberfläche oder in der Membranstruktur auf und wird in erster Linie von der Affinität zwischen Membran und gelöster Substanz beeinflusst. Adsorptionsprozesse können Membranporen verengen oder blockieren, tragen aber auch zur Deckschichtbildung bei. Zur Gelschichtbildung kommt es, wenn die Löslichkeit organischer (nicht kristalliner) Substanzen in der Konzentrationspolarisationsschicht überschritten wird. An diesem Punkt erreicht die Permeabilität einen Grenzwert, der von der angelegten transmembranen Druckdifferenz unabhängig ist. Nach ZULARISAM ET AL. (2006) beeinflussen die Rohwasserzusammensetzung und die Membraneigenschaften in erster Linie die Adsorptionsmechanismen, während Ablagerung und Gelschichtbildung hauptsächlich von der Höhe des konvektiven Flux und von der Konzentrationspolarisation abhängen. Im Folgenden werden wichtige Einflussparameter auf die Entwicklung von organischem Fouling bei der NF charakterisiert.

Einfluss der NOM

Natürliche organische Substanz (NOM, Kap. 2.1.1), und insbesondere der gelöste Anteil (DOM), ist in natürlichen Wässern ubiquitär und wird häufig für reversibles und irreversibles Fouling bei der Membranfiltration verantwortlich gemacht (z. B. AMY UND CHO 1999, GWON ET AL. 2003, FRIMMEL ET AL. 2004a). Da viele anorganische Kolloide in natürlicher Umgebung von NOM belegt und wegen der resultierenden negativen Oberflächenladung stabilisiert werden, kann die Anwesenheit von NOM auch kolloidales Membranfouling stark beeinflussen (SCHÄFER ET AL. 2005). Es wurde bereits eine Vielzahl von Studien durchgeführt, um die Prozesse zu klären, die zu organischem Fouling führen (ZULARISAM ET AL. 2006). Aufgrund der Komplexität von NOM und der unterschiedlichen Zusammensetzung natürlicher Wässer lassen sich schwer allgemeingültige Aussagen zum Foulingverhalten treffen.

In verschiedenen Studien wurde gezeigt, dass die Eigenschaften organischer Wasserinhaltsstoffe bezüglich ihrer Tendenz, an der Membranoberfläche abgelagert zu werden, eine zentrale Rolle spielen (SCHÄFER ET AL. 1998, VAN DER BRUGGEN ET AL. 2002, CONTRERAS ET AL. 2009). Zu den NOM-Komponenten, die als starke Foulingbildner (*foulants*) identifiziert wurden, gehören Proteine, Aminozucker, Polysaccharide und Polyhydroxyaromaten (SCHÄFER ET AL. 2005). Die Charakterisierung von Foulingschichten mit Hilfe von ¹³C-NMR (Kernspinresonanzspektroskopie; engl.: *nuclear magnetic resonance*) und FTIR (Fouriertransformations-Infrarot-Spektroskopie) zeigte, dass protein- und polysaccharidähnliche Substanzen bei organischem Fouling während der Filtration natürlicher Wässer eine wichtige Rolle spielen (FRIMMEL ET AL. 2004a und HER ET AL. 2007). In Abhängigkeit von den Membraneigenschaften stellten sich in unterschiedlichen Studien jeweils hydrophobe oder hydrophile organische Substanzen als dominante *foulants* heraus. In AFM-Experimenten (Rasterkraftmikroskopie, engl.: *atomic force microscopy*) fanden YAMAMURA ET AL. (2008) einen

Zusammenhang zwischen der Adsorption von NOM auf Membranoberflächen und funktionellen Gruppen von Membran und *foulant*.

Einfluss der Membraneigenschaften

Verschiedene Untersuchungen der vergangenen Jahre zeigen, dass Membraneigenschaften wie Hydrophobie, Ladung, MWCO und Rauigkeit eine zentrale Rolle bei der Ausbildung organischen Foulings bei der Membranfiltration spielen. NAKATSUKA ET AL. (1996) beobachteten bei der Trinkwasseraufbereitung mit UF ein signifikant höheres Fouling für eine hydrophobere Membran. Ebenso stellten MÄNTTÄRI UND NYSTRÖM (2000) fest, dass aufgrund von Adsorptionsvorgängen für hydrophobe NF-Membranen ein verstärktes irreversibles Fouling während der Filtration hochmolekularer Polysaccharide auftrat. Weiterhin zeigten verschiedene Studien, dass eine Membranoberfläche mit höherer negativer Ladung v. a. für negativ geladene Wasserinhaltsstoffe ein geringeres Foulingpotenzial aufweist (ZULARISAM ET AL. 2006, BOUSSU ET AL. 2008). CHILDRESS UND ELIMELECH (2000) stellten fest, dass die Ladungseigenschaften von NF-Membranen bei verschiedenen pH-Werten einen entscheidenden Einfluss sowohl auf die Abnahme der Permeabilität als auch auf den Rückhalt bestimmter Ionen hatten. Nach SHIM ET AL. (2002) wird die Oberflächenladung der Membranen während der Filtration von adsorbierenden NOM-Molekülen sowie von der Konzentration mehrwertiger Kationen (insbesondere Ca^{2+} , Mg^{2+}) in der Lösung beeinflusst. Demzufolge können Deckschichten die Ladung einer Membran herabsetzen, indem sie negativ geladene funktionelle Gruppen belegen. Basierend auf ihren experimentellen Ergebnissen, quantifizierten LIN ET AL. (2009) die Menge an DOM, die auf UF-Membranen abgelagert wurden und schlugen zwei verschiedene Mechanismen für organisches Fouling aufgrund von DOM vor. Für eine dichtere Membran (MWCO = 10 kDa) ließ sich aus den Ergebnissen schließen, dass der beobachtete Rückgang der Permeabilität von Bindungs- und Aggregationsmechanismen und damit von der Ausbildung einer Gelschicht ausgelöst wurde, während er bei einer weniger dichten Membran (MWCO = 100 kDa) Adsorptionsvorgängen in den Poren und Porenverblockung zugeschrieben wurde. Für die NF könnten Untersuchungen zu Identität, Lokalisierung und Quantifizierung von *foulants* helfen, Fouling-Mechanismen besser zu verstehen und spezifische Vorbehandlungsmethoden und Betriebsbedingungen zu entwickeln und zu verbessern.

Einfluss der Feedzusammensetzung

Die Anwesenheit zweiwertiger Kationen, v. a. Ca^{2+} (HONG UND ELIMELECH 1997, SCHÄFER ET AL. 1998, SEIDEL UND ELIMELECH 2002, SARAVIA ET AL. 2006, DE LA RUBIA ET AL. 2008), eine Erhöhung der Ionenstärke (AMY UND CHO 1999, BRAGHETTA ET AL. 1998) und niedriger (HONG UND ELIMELECH 1997, BRAGHETTA ET AL. 1998) oder hoher (HER ET AL. 2000) pH-Wert verstärken die Tendenz zu organischem Fouling aufgrund von Ladungs-Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen von Membran und NOM sowie wegen Änderungen in der Konfiguration der NOM-Moleküle. LIIKANEN ET AL. (2005) schlossen aus ihren Experimenten, dass eine Anpassung des pH-Werts bis zu einem gewissen Grad zur Optimierung der Membranperformance herangezogen werden könne. AHN ET AL. (2008) untersuchten das Foulingverhalten von NOM bei Zugabe verschiedener Kationen bei gleicher Ionenstärke und stellten fest, dass die Deckschichtbildung in der Reihenfolge $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ zunahm.

Einfluss der Betriebsbedingungen

In Experimenten, die von AMY UND CHO (1999) und SEIDEL UND ELIMELECH (2002) durchgeführt wurden, zeigte sich, dass ein geringer Flux und eine hohe Überströmungsgeschwindigkeit organisches Fouling verringerten. Bei der Optimierung der Betriebsbedingungen müssen auch die Investitionen (größere Membranfläche bei niedrigerem Flux) und Betriebskosten (erhöhte Energiekosten bei höherer Überströmungsgeschwindigkeit) berücksichtigt werden. Nach ZULARISAM ET AL. (2006) unterstützen die Ergebnisse verschiedener Studien die Theorie, dass Konvektion und Diffusion den Rückgang der Permeabilität in stärkerem Maße beeinflussen als Adsorptions- oder Ladungswechselwirkungen zwischen NOM und den Membranen. So identifizierten beispielsweise LEE ET AL. (2002) das Verhältnis des Anfangsfluxes zum Stoffübergangskoeffizienten der Rückdiffusion aus der Konzentrationspolarisationsschicht als maßgeblichen Einflussfaktor auf das Fouling von NF-Membranen mit NOM („ J_0/k ratio“). Diese Aussage unterstützt das Konzept des „critical flux“ (Kap.2.3.5.6). Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Unterscheidung der Einflüsse von Membraneigenschaften und Betriebsbedingungen auf NOM-Fouling von NF-Membranen ermöglicht werden.

2.3.5.2 Fouling durch Kolloide und Partikel

Die Ablagerung zurückgehaltener Partikel oder Kolloide auf einer Membran führt zu einer Kuchenbildung und erhöht dadurch den Widerstand gegenüber dem zu filtrierendem Medium. Da größere Partikel vor der NF meist in einer Vorfiltrationsstufe entfernt werden, soll in diesem Kapitel lediglich auf die Ursachen und Mechanismen kolloidalen Foulings eingegangen werden. Als Kolloide werden sehr kleine suspendierte Partikel bezeichnet (Größenbereich ca. 1 nm bis 10 μm), die in natürlichen Wässern sowie in den meisten Industrie-, Prozess- und Abwässern ubiquitär sind. Sowohl anorganische (z. B. Tone, Metalloxide oder -hydroxide, SiO_2 , CaCO_3) als auch organische und biologische Substanzen (z. B. aggregierte NOM, Mikroorganismen, Polysaccharide, Proteine) können in Wasser in kolloidaler Form vorliegen (HOFMANN ET AL. 2003, SCHÄFER ET AL. 2005).

Ähnlich wie in Kapitel 2.3.5.1 für NOM beschrieben, spielen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide und der Membranoberfläche bei kolloidalem Fouling eine entscheidende Rolle, da sie Adsorption- und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Kolloiden untereinander sowie zwischen Membran und Kolloiden beeinflussen. Beispielsweise korrelierte das kolloidale Fouling verschiedener NF- und UO-Membranen stark mit der Rauigkeit der Membranoberfläche (ELIMELECH ET AL. 1997, VRIJENHOEK ET AL. 2001). Bei BOUSSU ET AL. (2007) zeigte die Hydrophobie von NF-Membranen im Vergleich zu ihrer Rauigkeit einen noch größeren Einfluss auf das Fouling mit größeren Kolloiden.

Kolloide liegen in wässriger Umgebung üblicherweise negativ geladen vor (funktionelle Gruppen, isomorpher Ersatz). Feed-Eigenschaften wie pH-Wert und Ionenstärke können die Ladung beeinflussen und durch eine Herabsetzung elektrostatischer Abstoßungskräfte unter Umständen zu einer verstärkten Aggregation der Kolloide führen. Untersuchungen von BACCHIN ET AL. (1995) und ZHU UND ELIMELECH (1997) zeigten, dass die Oberflächeneigenschaften der Kolloide das Fouling und die Entwicklung des hydraulischen Widerstands bei der Membranfiltration stark beeinflussten.

Auch die Betriebsbedingungen spielen eine entscheidende Rolle, da über die transmembrane Druckdifferenz und die Überströmungsgeschwindigkeit bei der cross-flow Filtration der konvektive Transport der Kolloide zur Membranoberfläche gesteuert werden kann (ZHU UND ELIMELECH 1997).

2.3.5.3 Scaling

Das Ausfallen bei der NF und UO zurückgehaltener anorganischer Substanzen aufgrund einer Überschreitung ihres Löslichkeitsprodukts wird als „Scaling“ bezeichnet und behindert insbesondere die Optimierung der Ausbeute des Filtrationsprozesses (GLOEDE UND MELIN 2008, HEIJMAN ET AL. 2009). Häufig wird der Begriff Scaling für die Ablagerungen von Salzen verwendet. Er bezeichnet aber auch andere harte, festhaftende Ablagerungen anorganischer Wasserinhaltsstoffe, die während des Filtrationsprozesses *in-situ* gebildet wurden. Typische *scalants* bei der NF sind Carbonate, Sulfate und Phosphate zweiwertiger Kationen, sowie Metallhydroxide, Sulfide und Siliciumoxid. Aufgrund der Zusammensetzung vieler natürlicher Wässer, die relativ hohe Calcium, Carbonat und Siliciumkonzentrationen aufweisen, sind die häufigsten Scaling-Bestandteile bei der Filtration von Grund-, Quell-, Brack- und vieler Oberflächenwässer CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und SiO_2 . Wegen der sehr geringen Löslichkeiten von BaSO_4 und SrSO_4 besteht das Risiko ihres Ausfallens bereits bei sehr geringen Barium- und Strontiumkonzentrationen (SCHÄFER ET AL. 2005).

Die Kristallisation von Salzen auf der Membranoberfläche vollzieht sich in den Schritten Keimbildung, Wachstum und Agglomeration, wobei eine Übersättigung der Lösung die thermodynamisch treibende Kraft darstellt (GLOEDE UND MELIN 2008). Ebenso wie bei organischem Fouling treten bei Scaling sowohl Porenverblockung als auch Deckschichtbildung als Ursachen für den Flussrückgang bei der NF auf. LEE UND LEE (2000) unterschieden in einer Untersuchung von CaSO_4 -Scaling bei der NF zwischen der Kristallisation an der Membranoberfläche einerseits und in der Lösung andererseits. Sie stellten fest, dass bei beiden Mechanismen die Betriebsbedingungen eine entscheidende Rolle spielen, wobei ein hoher Druck die Kristallisation in beiden Fällen begünstigte, während niedrige Überströmungsgeschwindigkeiten zu verstärktem Oberflächenscaling und mittlere Überströmungsgeschwindigkeiten zu verstärkter „*bulk*“-Kristallisation und anschließender Ablagerung der gebildeten Kristalle führten. Das höchste Scaling-Risiko trägt bei NF- und UO-Prozessen stets der Konzentratstrom des letzten Systemabschnitts, da dort die höchsten Konzentrationen auftreten.

Aufgrund der feedseitigen Konzentrationsüberhöhung korreliert Scaling stark positiv mit der Konzentrationspolarisation und lässt sich durch eine Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit oder durch eine Absenkung des Betriebsdrucks minimieren. Insbesondere bei Rohwässern mit einem hohen Salzanteil können NF und UO jedoch häufig nur in Verbindung mit einer Vorbehandlung wirtschaftlich eingesetzt werden. Möglichkeiten, Scaling zu verhindern, bieten neben der Optimierung der Betriebsbedingungen unter Anderem eine Reduzierung des pH-Werts, ein vorgeschalteter Ionenaustausch oder der Einsatz sogenannter Antiscalants, die beispielsweise auf der Basis von Phosphonaten oder Polyacrylaten hergestellt werden und deren Zugabe zu einer Verzögerung der Kristallisation führt (HASSON ET AL. 2003, GLOEDE UND MELIN 2008). Polyacrylate wirken als Wachstumshemmer,

indem sie an bereits gebildete Kristallkeime adsorbieren und ein weiteres Wachstum bzw. eine Agglomeration verhindern. Keimbildungshemmende Antiscalants wie Natriumhexameta-phosphat binden Metallionen dauerhaft (Komplexierung), so dass sie nicht über die kritische Größe wachsen, ab der ein stabiler Kristallzustand erreicht wäre (GLOEDE UND MELIN 2006). Eine weitere Technik, die industriell häufig Anwendung findet, ist die Zugabe von Kristallisationskeimen zu einer übersättigten Feedlösung vor der Filtration, um ein Ausfallen und Wachsen der Kristalle auf der Membranoberfläche zu verhindern (*Seeding*).

2.3.5.4 Biofouling

Sind beim Membranfouling biologisch aktive Organismen involviert, spricht man von Biofouling. Nach FLEMMING ET AL. (1997) wird Biofouling in erster Linie von Bakterien und in deutlich geringerem Maße von Pilzen verursacht. Der Unterschied zu anderen Formen der Deckschichtbildung liegt in der Dynamik des aktiven mikrobiellen Wachstums. Biofouling vollzieht sich in den Schritten Anhaftung und Wachstum. Zunächst erfolgt eine Ablagerung und Anhaftung von über den Feed eingetragenen Mikroorganismen auf der Membranoberfläche, die häufig bereits mit organischen und anorganischen Molekülen oder Ionen belegt ist. An der Membranoberfläche haftende Zellen wachsen, indem sie Nährstoffe umsetzen, die in der Feedlösung oder in der Foulingschicht vorliegen. Ferner attackieren und zerstören Mikroorganismen in manchen Fällen direkt das Membranpolymer. Die während des Biofilmwachstums gebildeten extrazellulären Polysaccharide (EPS) sowie lösliche mikrobiologische Produkte (SMP, engl.: *soluble microbiological products*) können bei der NF einen starken Rückgang der Permeabilität verursachen (FONSECA ET AL. 2007). In Versuchen von RIDGWAY ET AL. (1984) erfolgte mikrobiologisches Wachstum auf Celluloseacetat UO-Membranen in drei Schritten: einer anfänglichen exponentiellen Wachstumsphase (5 bis 10 Tage), einem langsameren Anstieg für 35 bis 40 Tage und einem darauffolgenden Rückgang. Studien zur Charakterisierung von Biofilmen, die sich bei der NF zur Trinkwasseraufbereitung (HOERSCH ET AL. 2005) bzw. Abwasserbehandlung (IVNITSKY ET AL. 2007) bildeten, zeigten jeweils eine heterogene Zusammensetzung verschiedener Klassen von Mikroorganismen bei einer Dominanz von γ - bzw. β -Proteobakterien.

Im Gegensatz zu organischem Fouling und Scaling spielen bei der Ausbildung von Biofouling die Konzentrationspolarisation und insbesondere der aufgewendete Betriebsdruck eine untergeordnete Rolle. VROUWENVELDER ET AL. (2009) stellten fest, dass sich Biofouling unabhängig vom Anfangsflux ausbildete und dass das Konzept des *critical flux* (Kap. 2.3.5.6) keine geeignete Methode zur Minimierung von Biofouling in NF- und UO-Wickelmodulen darstellt. Dagegen zeigte der Feedspacer bei VROUWENVELDER ET AL. (2009a) einen deutlichen Einfluss auf die Entwicklung von Biofouling und den daraus resultierenden Druckverlust bei der NF und UO. Auch Membraneigenschaften wie Hydrophobie und Rauigkeit beeinflussen die Ausbildung von Biofouling, da sie sich auf das Anhaften von Mikroorganismen und organischen Substanzen auswirken. Durch eine chemische Modifizierung der Membranoberfläche konnte eine Reduzierung von organischem Fouling und Biofouling erreicht werden (WANG ET AL. 2009).

Der effektivste Weg zur Vermeidung von Biofouling bei der NF ist der Einsatz eines geeigneten Vorfilters (z. B. MF, UF), der Mikroorganismen zuverlässig zurückhält. In

Verbindung mit einer biologischen Aufbereitungsstufe (z. B. Membranbioreaktor, MBR) kann außerdem die Konzentration an assimilierbarem Kohlenstoff im Rohwasser vermindert werden, was das Risiko biologischen Wachstums zusätzlich verringert. Beim Einsatz von Bioziden, Oxidations- oder Desinfektionsmitteln in den Vorbehandlungs- und Reinigungsstufen muss beachtet werden, dass bei einer unvollständigen Entfernung des Biofilms die Mikroorganismen aufgrund der schützenden Biofilmmatrix unter Umständen nicht oder nur teilweise geschädigt werden. Der wiederholte Einsatz von Chemikalien kann zur Entwicklung resistenter Organismen führen (SCHÄFER ET AL. 2005).

2.3.5.5 Widerstandsmodell

Basierend auf der DARCY-Gleichung lässt sich der konvektive Flux durch eine inkompressible poröse barriere mit gewundenen Poren unter laminaren Bedingungen nach CARMAN (1938) beschreiben:

$$J = \frac{\Delta p}{\eta \cdot W} \quad (2.25)$$

mit:

η	dynamische Viskosität
W	Widerstand der porösen barriere.

Unter Berücksichtigung des osmotischen Drucks ergibt sich für die Membranfiltration natürlicher Wässer eine Abhängigkeit des Fluxes von einer Serie von Widerständen (BOWEN UND JENNER 1995, SCHÄFER ET AL. 2005):

$$J = \frac{|\Delta p| - |\Delta \pi|}{\eta \cdot (W_M + W_S)} \quad (2.26)$$

mit:

W_M	Membranwiderstand
W_S	Zusätzlicher Widerstand (aufgrund von Konzentrationspolarisation, Fouling u. a.)

Der zusätzliche Widerstand W_S setzt sich aus der Summe verschiedener reversibler und irreversibler hydraulischer Widerstände zusammen. In der Literatur werden je nach Anwendungsfall verschiedene Darstellungsweisen verwendet. Gebräuchliche Komponenten sind beispielsweise W_{CP} (Konzentrationspolarisation), W_A (Adsorption), W_G (Gelschichtbildung), W_{PF} (Porenfouling), W_C (Oberflächenfouling, Deckschichtbildung) oder W_{rev} (reversibles Fouling) und W_{irr} (irreversibles Fouling).

2.3.5.6 Foulingvermeidung und das Konzept des *critical flux*

Einige Methoden zur Vermeidung unterschiedlicher Formen von Fouling bei der NF wurden bereits in den Kapiteln 2.3.5.1 bis 2.3.5.4 angesprochen. Tabelle 2.4 zeigt eine Übersicht über Strategien zur Verhinderung bestimmter Foulingmechanismen nach SCHÄFER ET AL. 2005.

Die hydrodynamischen Bedingungen und der Betriebsdruck spielen bei fast allen Varianten des Fouling eine zentrale Rolle. Im Jahr 1995 entwickelten FIELD ET AL. (1995) sowie BACCHIN ET AL. (2005) unabhängig voneinander das Konzept des *critical flux* (CF). Es beruht auf der Tatsache, dass mit zunehmendem Flux bei ansonsten gleichen Bedingungen die Konzentrationspolarisation, die konvektive Strömung in Richtung der Membranoberfläche sowie die Kompaktierung der Deckschicht zunehmen. Es wird davon ausgegangen, dass es einen Grenzwert für den Flux gibt, unterhalb dessen keine Abnahme der Permeabilität auftritt. Im Idealfall besteht dann nach Gl (2.26) für einen Flux $J < J_{CF}$ lediglich eine Abhängigkeit von W_M , während zusätzliche Widerstände wegfallen. FIELD ET AL. (1995) entwickelten ihre Hypothese basierend auf Versuchen zur Mikrofiltration von Hefezellen, während das von BACCHIN ET AL. (1995) publizierte Modell auf rein theoretischen Überlegungen basiert.

Tabelle 2.4: Maßnahmen zur Vermeidung von Fouling bei NF und UO nach SCHÄFER ET AL. (2005).

Foulingmechanismus	Maßnahmen
Allgemein	Membran-, Spacer- und Modulauswahl, Optimierung der hydrodynamischen Bedingungen/ Scherströmung, Betrieb unterhalb des <i>critical flux</i> , chemische Reinigung
Scaling (anorganisches Fouling)	Vermeidung einer Überschreitung des Löslichkeitsproduktes im Betrieb, Vorbehandlung (z. B. Ionenaustausch, Oxidation gelöster Metallionen), Absenkung des pH-Werts, Betrieb bei niedriger Ausbeute, Zugabe von Antiscalants
Organisches Fouling	Vorbehandlung mit biologischen Prozessen, Adsorption an Aktivkohle, Ionenaustausch, Ozonung, Flockung
Kolloidales Fouling	Vorbehandlung mit Flockungsfiltration, MF oder UF
Biofouling	Vorbehandlung mit Desinfektionsmitteln (z. B. Chlorung / Entchlorung), Filtration, Flockung, MF oder UF

MÄNTTÄRI UND NYSTRÖM (2000) übertrugen das Konzept des *critical flux* erfolgreich auf die NF von hochmolekularen Polysacchariden und von Abwässern der Papierindustrie, wobei sie zwischen zwei Formen des kritischen Flux unterschieden: dem Wert, bei dem der Flux beginnt, vom *clean water flux* (CWF) der Membran abzuweichen („starke Form“), sowie dem Wert, ab dem die Fluxzunahme nicht mehr linear vom Druck abhängt („schwache Form“). Einflussfaktoren auf den kritischen Flux sind beispielsweise die Überströmungsgeschwindigkeit, die Zusammensetzung der Feedlösung und Wechselwirkungen zwischen der Membran und gelösten Substanzen des Rohwassers. Aufgrund der Komplexität der Einflussfaktoren kann der genaue Wert des kritischen Flux bislang nur mit erheblichem experimentellem Aufwand bestimmt werden. STOLLER UND CHIANESE (2006) entwickelten ein Modell, mit dessen Hilfe der Wert des kritischen Flux für NF- und UF-Prozesse auf Basis zuvor experimentell ermittelter Daten berechnet werden kann. In der Praxis wird meist nicht der exakte Wert des kritischen Flux bestimmt, sondern der Anfangsflux wird, häufig aufgrund von Erfahrungswerten, so gewählt, dass ein stabiler Betrieb über einen gewissen Zeitraum gewährleistet werden kann („*subcritical flux*“, „*sustainable flux*“).

2.3.5.7 Membranreinigung

Da sich Fouling und der damit verbundene Rückgang der Permeabilität über die Zeit in vielen Fällen nicht vermeiden lässt, stellt die Membranreinigung einen essentiellen Schritt im praktischen Betrieb von Membrananlagen dar. Üblicherweise wird die Reinigung einer Membran nach einem bestimmten Fluxverlust eingeleitet (meist < 10 bis 30 %, SCHÄFER ET AL. 2005).

Grundsätzlich bestehen die Möglichkeiten der physikalischen und der chemischen Reinigung entweder einzeln oder in Kombination. Zu den physikalischen Reinigungsmethoden, bei welchen die Entfernung von *foulants* mit Hilfe mechanischer Kräfte erfolgt, gehört die Rückspülung. Diese wird bei symmetrischen oder doppelt-asymmetrischen Membranen meist mit gutem Erfolg zur Beseitigung von Poren- und Oberflächenfouling eingesetzt. Da polymere NF-Membranen sich im Allgemeinen nicht rückspülen lassen, ohne dass eine Beschädigung der dünnen aktiven Schicht eintritt, wird die Rückspülung im Folgenden nicht weiter behandelt. Für cross-flow Systeme gibt es kaum Untersuchungen, die sich mit rein physikalischen Reinigungsprozessen befassen. SHON ET AL. (2007) entwickelten für ein cross-flow UF-System ein Konzept beruhend auf Zyklen von Filtration, Relaxation und Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit. Bei einer optimalen Kombination von Filtrations-, Relaxations- und Reinigungsdauer konnte ohne den Zusatz chemischer Reinigungsmittel eine Steigerung der Ausbeute um 14,8 % erreicht werden. Ebenso wie mit anderen physikalischen Reinigungsverfahren alleine (z. B. Ultraschall, SCHÄFER ET AL. 2005) lassen sich jedoch bei der Entfernung von Porenfouling, Scaling oder adsorbierten Substanzen in der NF nur begrenzte Erfolge erzielen.

Zur Unterstützung einer chemischen Reinigung können verschiedene physikalische Einstellgrößen wie Temperatur, Zeit und Überströmungsgeschwindigkeit optimiert werden (AL-AMOUDI UND LOVITT 2007). Während die verwendeten Reinigungschemikalien in möglichst effektiver Form mit der Deckschicht reagieren sollen, kann durch eine geeignete Wahl der physikalischen Parameter der Stofftransport zur Membran (Chemikalien) bzw. von der

Membran weg (*foulants*) optimiert werden. Beides ist von großer Bedeutung für eine erfolgreiche Membranreinigung (ANG ET AL. 2006).

Je nach Anwendungsfall existieren nach LI UND ELIMELECH (2004) **fünf Kategorien an üblichen chemischen Reinigungsmitteln**: Tenside, Komplexbildner, Basen, Säuren und Enzyme. In verschiedenen Anwendungen spielen auch Oxidations- und Desinfektionsmittel eine wichtige Rolle. Da polymere NF-Membranen von starken Oxidationsmitteln (z. B. H_2O_2 , Cl_2) häufig angegriffen werden und irreversible Schäden erleiden können, wird auf den Einsatz von Oxidationsmitteln zur Regenerierung der Performance bei NF-Membranen im Allgemeinen verzichtet und darauf im Folgenden nicht eingegangen. Beim Einsatz **saurer oder alkalischer Lösungen** muss auf die chemische Beständigkeit der Membran geachtet werden. Kommerziell erhältliche Reinigungsmittel bestehen meist aus Mischungen der oben genannten Komponenten in unbekannter Zusammensetzung. Für bestimmte Anwendungsfälle existieren einzelne Untersuchungen zu weiteren Reinigungsmitteln oder -methoden. So wurden in Experimenten von LEE UND ELIMELECH (2007) UO-Membranen, die mit einer Deckschicht aus gelbildenden Polysacchariden belegt waren, erfolgreich mit **Salzlösungen** gereinigt. In einer Untersuchung von LEE ET AL. (2001) zur Reinigung von mit NOM belegten UF-Membranen erwies sich eine NaCl-Lösung (Konzentration: 0,1 mol/L) bei der Entfernung einer relativ hydrophilen Deckschicht für die Wiederherstellung des Flusses als effektiver als saure oder alkalische Reinigungslösungen ähnlicher Ionenstärke. Als eine mögliche Ursache für die Reinigungswirkung von Salzlösungen wurde eine Ladungsreduzierung an der Membranoberfläche und bei NOM-Säuren vermutet.

Tenside, die bei unterschiedlichen pH-Werten eingesetzt werden, lösen Substanzen mit hydrophobem Charakter und verhindern ein Wiederanhaften gelöster Substanzen an der Membranoberfläche. Dabei spielen die chemischen Eigenschaften der Reinigungslösung eine entscheidende Rolle. Die Effektivität der Entfernung einer Protein-Deckschicht auf einer UF-Membran mit Hilfe des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) wurde in einer Untersuchung von TRAN-HA ET AL. (2005) in der Anwesenheit mehrwertiger Kationen aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen deutlich reduziert.

Komplexbildner werden zur Entfernung mehrwertiger Ionen und zum Lösen von Huminstoffkomplexen eingesetzt (HONG UND ELIMELECH 1997).

Alkalische Lösungen sind die in der Wasseraufbereitung gebräuchlichsten Membranreinigungsmittel, da Foulingbildner häufig organischen Ursprungs sind und anorganische Kolloide in der Natur mit NOM belegt vorliegen können (Kap. 2.3.5.1). Eine Erhöhung des pH-Werts bewirkt bei den organischen Substanzen und bei der Membran eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes funktioneller Gruppen (z. B. $-COOH$). Die Deprotonierung von Carboxylgruppen führt zu einer Erhöhung der Wasserlöslichkeit und Mobilität der NOM-Moleküle. Zusätzlich werden durch den Anstieg der negativen Ladung bei hohem pH-Wert die Abstoßungskräfte zwischen Membran und Molekül sowie zwischen einzelnen Molekülen erhöht. Als Folge lassen sich die angelagerten Moleküle leichter von der Membran entfernen. Die Einstellung des pH-Werts erfolgt meist mit NaOH, $NaHCO_3$ oder Na_2CO_3 . Die Zugabe anionischer oder nichtionischer Tenside sowie von Komplexbildnern kann die Effektivität eines alkalischen Reinigungsschritts steigern (CHEN ET AL. 2006). LI UND ELIMELECH (2004) stellten fest, dass nach dem Fouling einer NF-Membran mit Huminsäure in Anwesenheit von

Ca^{2+} und Mg^{2+} eine alkalische Reinigung nur erfolgreich war, wenn die während der Filtration entstandenen Ca^{2+} -Huminstoff-Brücken durch Zugabe des Komplexbildners EDTA (Ethyldiamintetraacetat; Überführen der Ca^{2+} -Ionen in einen stabileren Komplex) oder des Tensids SDS (Natriumdodecylsulfat, engl.: *sodium dodecyl sulfate*) gelöst wurden.

Mit Hilfe von **sauren Lösungen** lassen sich ausgefallene Salze bis zu einem gewissen Maß von der Membran lösen und entfernen. Die Reinigungswirkung kann durch Zugabe von Tensiden (kationisch oder nichtionisch) und Komplexbildnern erhöht werden.

Enzyme wirken sehr spezifisch und werden aus diesem Grund in speziellen Fällen ausgewählt. Sie liefern gute Reinigungsergebnisse bei Biofouling oder Fouling durch Polysaccharide (WHITTAKER ET AL. 1984, SCHÄFER ET AL. 2005). Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass die Membran selbst von dem Enzym nicht angegriffen wird.

Die Auswahl einer Reinigungsmethode hängt also sowohl von der Natur der *foulants* (d. h. der Zusammensetzung des Rohwassers) als auch von den Membraneigenschaften ab. Die Wirkung eines Reinigungsmittels kann sich jedoch über die Betriebsdauer eines Prozesses ändern. So stellten WEIS ET AL. (2003) in einer Untersuchung mehrfacher Fouling- und Reinigungszyklen bei der Aufbereitung von Ligninsulfonaten mit UF fest, dass sich die Effektivität verschiedener Reinigungsmittel mit zunehmender Anzahl an Reinigungszyklen verschieben kann. Da das Zusammenwirken der Eigenschaften von Membran, *foulants* und Reinigungsmitteln sehr komplex ist, gibt es kaum allgemeine Untersuchungen zu Reinigungsmechanismen. Ein zusätzliches Problem bei der Untersuchung von Membranfouling und -reinigung in der Trinkwasseraufbereitung liegt in den großen Unterschieden in der Wasserzusammensetzung (molekulare und strukturell verschiedene NOM; Art und Konzentration weiterer Wasserinhaltsstoffe wie z. B. zweiwertige Kationen). So widersprechen sich beispielsweise Untersuchungen von LEE ET AL. (2001) sowie LI UND ELIMELECH (2004) bezüglich der Wirksamkeit des Tensids SDS bei der Entfernung von NOM.

In der Praxis erfolgt die Auswahl von Reinigungsmethoden meist empirisch (CHEN ET AL. 2003, AL-AMOUDI UND LOVITT 2007), was sich unter Umständen negativ auf die Membranlebensdauer auswirkt. Kombinationen aus alkalischen und sauren Reinigungszyklen führen häufig zu guten Erfolgen (CYNA ET AL. 2002), wobei die Optimierung üblicherweise über das *trial-and-error* Prinzip erfolgt.

Während der Membranreinigung treten durch physikalische und chemische Interaktion der Reinigungsflüssigkeit mit den *foulants* Veränderungen der Membran- und Deckschichteigenschaften wie Flux, Ladung und Hydrophobie auf (ZHU UND NYSTRÖM 1998, WEIS ET AL. 2003, ANG ET AL. 2006, AL-AMOUDI ET AL. 2007). In einer Untersuchung zur Reinigung einer NF-Membran (aktive Schicht: Polypiperazin, PPI) stellten LIIKANEN ET AL. (2002) fest, dass alkalische Reinigungszyklen zu einer Erhöhung des Fluxes und zu einem deutlichen Rückgang des Rückhalts führten, während saure Reinigungslösungen den Rückhalt erhöhten und auch die Auswirkungen eines alkalischen Reinigungsschritts wieder rückgängig zu machen schienen. Begründet wurden diese Effekte unter anderem mit Ladungsänderungen des Membranmaterials. Nach NGHIEM UND SCHÄFER (2006) ist außerdem zu beachten, dass an der Membran adsorbierte umweltrelevante Substanzen bei einem Reinigungsschritt freigesetzt werden können, was unter Umständen eine Nachbehandlung des Konzentrats erforderlich macht.

2.3.6 Rückhalt anthropogener organischer Spurenstoffe

Mit zunehmendem Bewusstsein für die Problematik potenziell gesundheitsschädlicher und ökologisch bedenklicher Substanzen anthropogenen Ursprungs im Wasserkreislauf (Kap. 2.1.3) wurden seit den 1990er Jahren verstärkt Aufbereitungsverfahren für eine gezielte Entfernung der entsprechenden Stoffe untersucht. Für die Entfernung biologisch schlecht abbaubarer Spurenstoffe in der Trinkwasseraufbereitung oder Abwasserbehandlung kommen verschiedene Verfahren wie Adsorption an Aktivkohle, Oxidation oder Membranfiltration (NF und UO) in Frage. NF stellt insbesondere für die Entfernung polarer, schlecht an Aktivkohle adsorbierbarer Stoffe ein vielversprechendes Verfahren dar und bietet gegenüber der UO den Vorteil eines weitaus geringeren Energieverbrauchs bei gleichzeitig hohem Rückhalt. Aufgrund des relativ geringen Rückhalts einwertiger Ionen muss das Trinkwasser nicht nachträglich aufgesalzt werden. Der relativ hohe Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Rückhalt ermöglicht jedoch im Bedarfsfall eine simultane zentrale Enthärtung.

Die Molmasse der zu entfernenden Moleküle (z. B. Pestizide, pharmazeutisch aktive sowie endokrin wirksame Substanzen) befindet sich häufig im Bereich des MWCO von NF-Membranen (ca. 100 bis 1000 g/mol). Der Rückhalt hängt stark vom untersuchten Molekül sowie von der verwendeten Membran ab. So finden sich nach NGHIEM UND SCHÄFER (2005) in der Literatur beispielsweise Rückhalte zwischen 47 und 100 % für Atrazin. RADJENOVIC ET AL. (2008) berichteten über die Entfernung verschiedener PhAC ähnlicher Molmasse in einer Trinkwasseraufbereitungsanlage (Grundwasser, Spanien). Für neun der 12 untersuchten Substanzen konnten mit NF Rückhalte über 85 % erzielt werden, drei PhAC wurden nur zu 50 % oder weniger entfernt.

Bereits Ende der 1990er Jahre stellten u. a. AGBEKODO ET AL. (1996), BERG ET AL. (1997) und VAN DER BRUGGEN ET AL. (1998) fest, dass die Rückhalte ausgewählter Pestizide bei der NF nicht ausschließlich mit der Molekülgröße und dem MWCO der Membran korrelierten und somit Größenausschluss offensichtlich nicht als einziges Rückhaltekriterium in Frage kam. Seither wurden verschiedene Untersuchungen zum Einfluss von Stoff-, Membran- und Feed-eigenschaften auf den Rückhalt gelöster organischer Substanzen bei der NF durchgeführt (BELLONA ET AL. 2004), deren wichtigste Ergebnisse im Folgenden kurz dargestellt werden.

2.3.6.1 Einfluss physikalischer und chemischer Eigenschaften gelöster Moleküle

Sowohl der konvektive als auch der diffusive Transport einer Substanz durch eine Membran wird von der **Molmasse** beeinflusst. Bei Molekülen, deren Molmasse im Vergleich zum MWCO bzw. zur Porengröße der Membran sehr groß oder sehr klein ist, ist die Molmasse bzw. die Molekülgröße eine dominierende Eigenschaft bezüglich des Rückhalts. Auch für Moleküle, deren Molmasse im Bereich des MWCO der Membran liegt, konnte in verschiedenen Untersuchungen ein signifikanter Einfluss der Größe auf den Rückhalt festgestellt werden. Allerdings korrelierte der Rückhalt stets wesentlich schlechter mit der Molmasse als mit dem effektiven Durchmesser (KISO ET AL. 2001, VAN DER BRUGGEN UND VANDECASTEELE 2002, BRAEKEN ET AL. 2005) bzw. dem molaren Volumen, der Moleküllänge und der äquivalenten Molekülbreite (YANGALI-QUINTANILLA ET AL. 2008). Dies lässt darauf schließen, dass die **Molekülgröße**, die sich aus Molmasse und **Molekülstruktur** ergibt,

gegenüber der Molmasse den geeigneteren Parameter zur Beschreibung des Rückhalts in der NF darstellt.

Die **Hydrophobie** eines Moleküls beeinflusst zum Einen Adsorptionswechselwirkungen mit der Membran, was zu einem höheren (scheinbaren) Rückhalt hydrophober Moleküle zu Filtrationsbeginn führt, wobei jedoch mit einem „Durchbruch“ nach längerer Filtrationszeit gerechnet werden muss (KISO ET AL. 2001, YOON ET AL. 2004, NGHIEM ET AL. 2005a, NGHIEM UND SCHÄFER 2006). Zum Anderen bewirkt eine geringere Hydrophobie eine effektivere Solvatisierung und damit einen größeren effektiven Durchmesser des hydratisierten Moleküls. Dies kann einen erhöhten Rückhalt neutraler hydrophiler Moleküle bewirken, deren Molmassen unterhalb des MWCO der Membran liegen (BRAEKEN ET AL. 2005, BOUSSU ET AL. 2008).

Da NF-Membranen im Allgemeinen negativ geladen sind, wirken sich elektrostatische Wechselwirkungen in hohem Maß auf die Akkumulation organischer und anorganischer Substanzen an der Membranoberfläche aus (Kap. 2.3.2). Dementsprechend wurden in verschiedenen Studien Auswirkungen der **Molekülladung** auf den Rückhalt nachgewiesen. Für negativ geladene Moleküle fanden verschiedene Autoren höhere Rückhalte als für neutrale Moleküle ähnlicher Größe (BELLONA UND DREWES 2005, KIMURA ET AL. 2003, NGHIEM ET AL. 2006a, STEINLE-DARLING UND REINHARD 2008). VERLIEFDE ET AL. (2008) zeigten, dass der Rückhalt positiv geladener Moleküle im Vergleich zu neutralen Substanzen niedriger lag und begründeten dies mit elektrostatischen Anziehungskräften zwischen dem Molekül und der negativ geladenen Membranoberfläche. Diese „Ladungs-Konzentrationspolarisation“ beeinflusst nach VERLIEFDE ET AL. (2008) auch die Adsorptionswechselwirkungen zwischen gelöstem Molekül und Membran, da negativ geladene Moleküle aufgrund der elektrostatischen Abstoßungskräfte nicht mit der Membranoberfläche in Kontakt kämen und somit nur neutrale und positiv geladene Moleküle an der Membran adsorbieren könnten.

2.3.6.2 Einfluss von Membraneigenschaften

Ähnlich wie die Eigenschaften der zurückgehaltenen Substanzen beeinflussen auch das **Material** und die **Struktur der Membran** den Rückhalt organischer Substanzen. Es konnten Einflüsse des **MWCO** (BOUSSU ET AL. 2008), der **Hydrophobie** (SCHÄFER ET AL. 2003) und der **Ladung** (CHILDRESS UND ELIMELECH 2000, BELLONA UND DREWES 2005) der Membran gezeigt werden. Aufgrund der geringeren Auswahl an Membranen im Vergleich zu in Frage kommenden Modellsubstanzen ähnlicher Molekülgröße aber unterschiedlicher chemischer Eigenschaften ist es jedoch in vielen Fällen schwer möglich, zwischen dem Einfluss verschiedener Membraneigenschaften zu trennen. In jedem Fall sind die Ladungswechselwirkungen sowie die Affinität zwischen Membran und zurückzuhaltender Substanz für den Rückhalt eines Moleküls von zentraler Bedeutung (KIMURA ET AL. 2003, NGHIEM UND SCHÄFER 2005, VERLIEFDE ET AL. 2007a).

2.3.6.3 Einfluss der Rohwasserzusammensetzung

Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass sich der **pH-Wert** des Rohwassers auf die Dissoziation funktioneller Gruppen auswirkt und daher die Membran- und Molekülladungen

beeinflusst. Dadurch ergab sich ein Einfluss auf die elektrostatischen Wechselwirkungen und auf den Rückhalt einer Substanz während der NF (CHILDRESS UND ELIMELECH 2000, BELLONA UND DREWES 2005, BOUSSU ET AL. 2008). Neben einer Erhöhung elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Membran und gelösten Molekülen kann ein hoher pH-Wert eine verstärkte Abstoßung funktioneller Gruppen innerhalb der Membran bewirken. Nach BRAGHETTA ET AL. (1997) und FREGER ET AL. (2000) führt dies zu einem Aufquellen der Membran und damit zu höheren Lösemittelflüssen und niedrigeren Rückhalten ungeladener Moleküle (BELLONA UND DREWES 2005). Im Gegensatz dazu fanden CHILDRESS UND ELIMELECH (2000) am isoelektrischen Punkt (IEP) einer TFC NF-Membran den niedrigsten NaCl-Rückhalt und begründeten dies mit einem Schrumpfen der Membranporen aufgrund elektrostatischer Abstoßungskräfte funktioneller Gruppen oberhalb (-COOH) bzw. unterhalb (-NH₂) des IEP. Nach NGHIEM UND SCHÄFER (2005) sollten die Auswirkungen dieser Effekte auf den Rückhalt organischer Mikroverunreinigungen weiter untersucht werden, wobei davon auszugehen ist, dass die Einflüsse des pH-Wertes auf die Moleküleigenschaften einerseits und auf die Porengröße der Membran andererseits nicht leicht voneinander zu trennen sind.

Die **Ionenstärke** (SCHÄFER ET AL. 2003) und die **Härte** (BELLONA UND DREWES 2005, VERLIEFDE ET AL. 2008) des Wassers beeinflussen während der NF die auftretenden Ladungswechselwirkungen zwischen der Membran und den zurückgehaltenen Substanzen. Gegenionen, insbesondere zweiwertige Kationen wie Ca²⁺ und Mg²⁺, schirmen die negative Ladung an funktionellen Gruppen von Membran oder organischem Molekül ab und führen dadurch zu einer Verringerung des Rückhalts organischer Säuren.

In Anwesenheit von **NOM** (Quellen: Huminsäuren, Oberflächenwasser, Kläranlagenablauf) erhöhte sich bei AGBEKODO ET AL. (1996), BOUSSAHEL ET AL. (2002), DUDZIAK UND BODZEK (2009) sowie bei COMERTON ET AL. (2009) der Rückhalt verschiedener Spurenstoffe, da diese an NOM adsorbieren oder mit NOM Komplexe bilden können. Dadurch werden sie von der Membran aufgrund sterischer oder elektrostatischer Effekte in höherem Maß zurückgehalten. Nach COMERTON ET AL. (2009) kann die Anwesenheit höherer Ca²⁺-Konzentrationen jedoch die Wechselwirkungen zwischen NOM und PhAC verringern und dadurch wiederum zu verringerten Rückhalten führen. VERLIEFDE ET AL. (2008) beobachteten für negativ und positiv geladene PhAC einen höheren bzw. niedrigeren Rückhalt in Anwesenheit von NOM (vorbehandeltes Oberflächenwasser) und begründeten dies mit einer Verstärkung der negativen Ladung an der Membranoberfläche.

KIMURA ET AL. (2003) fanden eine **Konzentrationsabhängigkeit** des Rückhalts organischer Spurenstoffe, wobei Versuche mit Konzentrationen im niedrigen ng/L-Bereich deutlich niedrigere Rückhalte zeigten als Versuche, die im µg/L-Bereich durchgeführt wurden. Dagegen ergaben sich bei VAN DER BRUGGEN ET AL. (1998) und SCHÄFER ET AL. (2003) keine signifikanten Auswirkungen der Konzentration auf den Rückhalt von Pestiziden (Konzentrationsbereich: 100 bis 500 µg/L) bzw. des Hormons Östron (1 bis 1000 ng/L).

In einigen der oben genannten Untersuchungen konnten deutliche Einflüsse von Ladungswechselwirkungen auf den Rückhalt nur für Substanzen gezeigt werden, deren Molmasse unterhalb des MWCO der Membran lag. Im Fall sterischen Ausschlusses erhöhten die Abstoßungskräfte zwischen Membran und Molekül den Rückhalt nicht mehr signifikant.

2.3.6.4 Einfluss des Foulings

In den vergangenen Jahren wurde festgestellt, dass Fouling bei der NF in Abhängigkeit von Membran-, Schadstoff- und Feedeigenschaften deutliche Änderungen des Trennverhaltens verursachen kann (SCHÄFER ET AL. 2000, STEINLE-DARLING UND REINHARD 2008, PLAKAS UND KARABELAS 2009, YANGALI-QUINTANILLA ET AL. 2009). COMERTON ET AL. (2009a) beobachteten eine signifikante Abnahme des effektiven MWCO einer TFC NF-Membran nach Fouling-Experimenten mit Kläranlagenablauf, während der MWCO nach Filtration von Oberflächenwasser nur leicht vermindert war. In einer Studie von XU ET AL. (2006) führte die Ausbildung einer negativ geladenen Deckschicht (mikrofiltrierter Kläranlagenablauf) bei verschiedenen NF- und UO-Membranen einerseits zu einer Verstärkung des Donnan-Effektes und damit zu einem höheren Rückhalt negativ geladener Moleküle. Andererseits resultierte aus dem Aufquellen der Membran ein schlechterer Rückhalt ungeladener hydrophiler Moleküle. VERLIEFDE ET AL. (2009a) fanden für verschiedene NF-Membranen und unterschiedliche Deckschichten eine Verstärkung elektrostatischer Wechselwirkungseffekte, sterische Effekte sowie eine Änderung der Hydrophobie an der Membranoberfläche. Daraus ergab sich für eine der beiden untersuchten Membranen eine Verstärkung der Unterschiede in den Rückhalten von Molekülen unterschiedlicher Hydrophobie, für die andere dagegen eine Abschwächung. NGHIEM UND HAWKES (2007) und NGHIEM ET AL. (2008) stellten fest, dass der Einfluss von Fouling auf den Rückhalt von PhAC bzw. Bisphenol A signifikant vom MWCO der Membran abhing und begründeten dies mit den großen Auswirkungen der Porenverblockung auf den Rückhalt bei Membranen mit größerem MWCO. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Fouling deutliche Änderungen des Rückhalts einer Substanz bei der NF bewirken kann. Die Auswirkungen lassen sich jedoch schwer verallgemeinern und hängen stark von den Rohwasser-, Membran- und Moleküleigenschaften des spezifischen Falls ab.

2.3.7 Rückhalt von DNP und ihrer Präkursoren in der Trink- und Schwimmbeckenwasseraufbereitung

In Deutschland wird auf eine Desinfektion des Trinkwassers nach Möglichkeit verzichtet, was aufgrund guter Wasserqualität, sicherer Verteilungsnetze und gemäßigter Temperaturen bei kurzen Verteilungswegen aus hygienischer Sicht unbedenklich ist. Bei Gefahr einer (Wieder-) Verkeimung des Wassers im Verteilungsnetz werden im Ausgang des Wasserwerks geringe Mengen an Chlor zugesetzt („Depotchlorung“). Im Gegensatz dazu stellt in anderen Ländern die Desinfektion einen zentralen Schritt in der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung dar. Wegen des hohen Oxidationspotentials der meisten Desinfektionsmittel und -verfahren entstehen durch Oxidationsreaktionen mit den im Wasser vorhandenen organischen und anorganischen Substanzen DNP, die teilweise als gesundheitsschädlich eingestuft werden (Kap. 2.1.4). Da die akute Gefahr potenziell pathogener Mikroorganismen in jedem Fall als höheres Risiko eingeordnet werden muss als die Langzeitexposition gegenüber DNP, sollte nach NGHIEM UND SCHÄFER (2005) die Minimierung der DNP nicht auf Kosten der Desinfektion gehen. Vielmehr sollten die Bildung und Entfernung von DNP als Teil des Desinfektionsschritts angesehen werden.

Die Entfernung von DNP und ihrer Vorläuferverbindungen mit Hilfe von NF wurde für die Trinkwasseraufbereitung in den vergangenen Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen

untersucht. Für den Rückhalt von Einzelsubstanzen, deren Molekülgrößen im Bereich des MWCO der verwendeten NF-Membran liegen (z. B. Trihalogenmethane oder Halogenessigsäuren), gelten die gleichen Einflüsse von Ladung, Hydrophobie, Struktur, Fouling, etc. wie unter Kap. 2.3.6 beschrieben (KIM ET AL. 2007, XU ET AL. 2006). KIMURA ET AL. (2003) fanden beispielsweise für die bei neutralem pH-Wert negativ geladenen Di- und Trichloressigsäuren Rückhalte, die sowohl für eine NF-Membran (MWCO = 200 g/mol) als auch für eine LPRO-Membran bei über 90 % lagen. Demgegenüber liegen die Rückhalte der neutralen Chloroform- und Bromoform-Moleküle trotz ihrer größeren Molmasse typischerweise deutlich niedriger (KIM ET AL. 2007).

Im Gegensatz zu den in Kap. 2.3.6 beschriebenen anthropogenen Mikroverunreinigungen entstehen DNP zu einem großen Teil erst während oder nach der Wasseraufbereitung. Eine Minimierung ihrer Konzentration im aufbereiteten Wasser kann also über eine effektive Entfernung der Vorläuferverbindungen vor dem Desinfektionsschritt realisiert werden. Da die Bildung von DNP in komplexen Mechanismen abläuft und viele Ausgangssubstanzen zur Bildung halogener Moleküle wie THM führen können, werden für die Quantifizierung von DNP-Präkursoren üblicherweise Summenparameter wie DOC, UV-Absorption bei 254 nm, THM-Bildungspotenzial und AOX-Bildungspotenzial herangezogen (CHELLAM UND KRASNER 2001). DE LA RUBIA ET AL. (2008) untersuchten die Entfernung von NOM und THM-Bildungspotenzialen bei der UF und NF von Oberflächenwasser. Während NOM von den NF-Membranen zu 70 bis 99 % zurückgehalten wurde, war die Entfernung von THM-Vorläuferverbindungen teilweise geringer und hing von Rohwasser- und Membraneigenschaften ab. Ein hoher Anteil hydrophiler NOM im Rohwasser und eine hohe Permeabilität der Membran führten zu erhöhten Bildungspotenzialen in den Permeaten. Bei den zwei NF-Membranen mit dem geringsten MWCO (≈ 200 g/mol) wurden THM-Vorläuferverbindungen jedoch bei einigen Rohwässern vollständig zurückgehalten. In einer Studie von ATES ET AL. (2009) wurde die Entfernung von DNP Präkursoren mit UF- und NF-Membranen in Wässern mit niedrigem spektralen UV-Absorptionskoeffizienten ($SUVA_{254}$) untersucht. Wie erwartet wurde die höhermolekulare NOM-Fraktion von NF-Membranen zu über 90 % zurückgehalten, während für die niedermolekulare Fraktion ($M < 2000$ g/mol) nur Rückhalte ≤ 30 % erzielt wurden. Dennoch konnte die Bildung von THM und Halogenessigsäuren mit den untersuchten NF-Membranen um über 90 % reduziert werden. Dies lässt darauf schließen, dass niedermolekulare DNP wie THM und Halogenessigsäuren in den untersuchten Wässern in erster Linie aus der höhermolekularen DOC-Fraktion gebildet wurden.

Zur Entfernung von DNP in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung mit NF liegen bislang kaum Untersuchungen vor. Es kann erwartet werden, dass sich die Erfahrungen zum Rückhalt von DNP-Präkursoren in der Trinkwasseraufbereitung teilweise auf die Schwimmbeckenwasseraufbereitung übertragen lassen. Folgende Unterschiede in Wasserqualität und Prozessführung können jedoch unter Umständen zu einer signifikanten Abweichung bezüglich der Membranperformance führen:

- **Einsatz chlorbeständiger NF-Membranen**

Während bei der Membranauswahl in der Trinkwasseraufbereitung die Optimierung der Membranperformance bezüglich Permeabilität, Rückhalt und Foulingneigung im Vordergrund steht, muss beim Einsatz von NF in der

Schwimmbeckenwasseraufbereitung zusätzlich auf die Chlorbeständigkeit der Membran geachtet werden, sofern ein Quenchen des Restchlors vor der NF vermieden werden soll. Dementsprechend reduziert sich das Spektrum der in Frage kommenden Membranen und Hersteller und es müssen möglicherweise Membranen eingesetzt werden, die für die Trinkwasseraufbereitung aus verschiedenen Gründen nicht in Frage kämen (z. B. geringere Permeabilität bei niedrigerem Rückhalt, höhere Foulingneigung).

- **Belastungseintrag durch die Badegäste**

DNP entstehen bei der Trinkwasseraufbereitung aus organischen und anorganischen Inhaltsstoffe des, üblicherweise bereits aufbereiteten, Rohwassers. Bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung wird das Spektrum potenzieller DNP-Vorläuferverbindungen um die von den Badegästen eingetragenen Substanzen erweitert. Deren Eintrag erfolgt in Abhängigkeit von der Besucherzahl in ständig wechselnder Größenordnung. Zu den badegastbürtigen Substanzen zählen z. B. Haare, Hautschuppen, Harnstoff (Schweiß, Urin) sowie Sonnenschutzmittel und weitere Kosmetika (KIM ET AL. 2002, ZWIENER ET AL. 2007). Sie können sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften deutlich von den Frischwasserinhaltsstoffen unterscheiden (GLAUNER 2007).

- **Kreislaufführung des Wassers**

Durch die kontinuierliche Kreislaufführung des Wassers und die gleichzeitige belastungsabhängige Chlordosierung kommen Substanzen, die in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung nicht entfernt werden, über einen längeren Zeitraum immer wieder in Kontakt mit Chlor. Dies kann im Vergleich zur Trinkwasseraufbereitung zu einem größeren Spektrum an kleinen DNP-Molekülen einer hohen Oxidationsstufe führen (THM, Trichloramin, Trichloressigsäuren, etc.). Anzustreben wäre in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung eine möglichst direkte Entfernung eingetragener Belastungsstoffe, um eine lange Kontaktzeit mit dem im Wasser vorhandenen Chlor zu vermeiden.

Bei einer zweistufigen Fraktionierung von Wässern jeweils eines öffentlichen Hallen- und Freibads fanden GLAUNER ET AL. (2005) den größten Anteil an AOX jeweils in der Fraktion zwischen 200 und 1000 g/mol. Für das untersuchte Hallenbad lag der größte Teil des DOC ebenfalls zwischen 200 und 1000 g/mol, während er für das Freibad zu einem etwas größeren Teil < 200 g/mol war. Die Gentoxizität lag in der kleinsten Schwimmbeckenwasserfraktion (< 200 g/mol) deutlich höher als in den beiden größeren Fraktionen. Die Ergebnisse von GLAUNER ET AL. (2005) und DE LA RUBIA ET AL. (2008) unterstreichen die Notwendigkeit einer sorgfältigen Membranauswahl für einen bestimmten Anwendungsfall. Um in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung eine effiziente Entfernung reaktiver und gesundheitsschädlicher Substanzen zu erreichen, sollten nach GLAUNER ET AL. (2005) Membranen mit geringer Trenngrenze (≤ 200 g/mol) ausgewählt werden.

2.3.8 Chlorbeständigkeit von Polyamidmembranen

PA-Membranen werden aufgrund ihrer guten Rückhalte- und Fluxeigenschaften in der NF und UO häufig eingesetzt, weisen aber eine sehr geringe Chlortoleranz auf.

Eine Reaktion zwischen Chlor und PA kann nach GLATER ET AL. (1994) z. B. über einen nucleophilen Angriff des Chlors am Stickstoffatom der Amidgruppe oder über eine elektrophile Substitution am aromatischen Ring erfolgen. SOICE ET AL. (2004) stellten fest, dass bei konstanten pH-Werten die Hauptursache für einen Performanceverlust von UO-Membranen aus PA nach Chlorkontakt in einer Desorption der aktiven Schicht von der Stützschrift liegen könnte. Bei einem Wechsel von niedrigen auf hohe pH-Werte wurden Polymerkettenspaltungen beobachtet.

In verschiedenen Studien wurde nach Chlorexposition eine Erhöhung des Fluxes sowie eine erhöhte Durchlässigkeit gegenüber Salzen festgestellt (z. B. WATTERS ET AL. 1986, KANG ET AL. 2007, URASE UND SATO 2007, SIMON ET AL. 2009). URASE UND SATO (2007) und SIMON ET AL. (2009) fanden für NF- und RO-Membranen nach einer Chlorbehandlung eine erhöhte Durchlässigkeit verschiedener pharmazeutisch aktiver Substanzen. Dichtere Membranen zeigten hierbei deutlich weniger Schädigungen als weniger dichte Membranen. Abhängig von der Chlorkonzentration, der Behandlungszeit, dem pH-Wert und dem MWCO der Membran traten in Einzelfällen nach der Chlorung einer Membran auch gegenteilige Effekte auf (niedrigerer Flux oder erhöhte Rückhalte bestimmter Substanzen). Dies lässt sich nach SIMON ET AL. (2009) vermutlich auf elektrostatische Effekte zurückführen. Aufgrund der Ladungsverhältnisse können z. B. Abstoßungseffekte zwischen Membran und gelöster Substanz oder Abstoßungseffekte zwischen funktionellen Membrangruppen auftreten und so die Durchlässigkeit der Membran für verschiedene Substanzen verändern (KWON ET AL. 2006, URASE UND SATO 2007, SIMON ET AL. 2009).

DA SILVA ET AL. (2006) führten Experimente zu den Auswirkungen einer Behandlung von UO-Membranen aus PA mit Monochloramin durch und stellten eine Erhöhung des Fluxes und der Salzdurchlässigkeit fest. In dieser Studie wurde darauf hingewiesen, dass die Effekte der Chlorung einerseits und einer Oxidation des Membranmaterials durch Eisen andererseits schwer zu trennen sind. Eine Freisetzung von Eisen aufgrund der Korrosion von Anlagenbestandteilen durch Chlor oder Chloramin kann nicht vollständig verhindert werden. Nach DA SILVA ET AL. (2006) steigt die Aggressivität chlorhaltiger Chemikalien gegenüber PA-Membranen in der Reihenfolge Chloramin < Chlordioxid < freies (gelöstes) Chlor.

3 Experimentelles

3.1 Untersuchte Rohwässer

Versuche zu Membranfouling und zum Rückhalt anthropogener Spurenstoffe wurden mit zwei Oberflächenwässern (Fluss Alb/Karlsruhe und Hohlohsee/Schwarzwald) sowie mit einem sehr harten Grundwasser (Wasserwerk Sulzfeld) durchgeführt. Zusätzlich wurde in einigen Experimenten aufkonzentriertes Hohlohseewasser (Anreicherungsfaktor 10) als NOM-Quelle verwendet. In drei Schwimmbädern in Karlsruhe und Umgebung wurden Analysen oder Versuche zur Entfernung von DNP mit NF durchgeführt.

3.1.1 Oberflächenwässer

Mit Hilfe der Oberflächenwässer aus Alb und Hohlohsee sollte der Einfluss weitgehend organischer Wassermatrizes auf die Deckschichtbildung, die Reinigung und den Rückhalt anthropogener Spurenstoffe bei der NF untersucht werden.

Der Fluss Alb entspringt im nördlichen Schwarzwald und erreicht nach einer Fließstrecke von ca. 30 km den Rheingraben. Dort mündet er bei Karlsruhe in den Rhein. Das Wasser weist eine geringe Härte (ca. 0,65 mmol/L Erdalkalien, entsprechend ca. 4 °dH) und mit 2 mg/L einen relativ geringen Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff auf. Der pH-Wert liegt bei ca. 7 (20 °C). Die Probenahmen erfolgten an der Appenmühle in Karlsruhe. Vor Beginn der NF-Versuche wurde das Wasser ultrafiltriert (150 kDa, Polyethersulfon, Microdyn-Nadir). Tabelle 3.1 zeigt Analysenergebnisse des Albwassers im Rohzustand sowie nach Filtration (0,45 µm und 150 kDa) für die Probenahme am 27.11.2007. Rohwasserdaten weiterer Probenahmen finden sich in Tabelle 13.1 im Anhang. Die entsprechenden analytischen Methoden sind in Kap. 3.6 beschrieben.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung des Abwassers. Probenahme am 27.11.2007. n.b.: nicht bestimmt. ELF: elektrische Leitfähigkeit.

Parameter	Rohwasser	nach Mikrofiltration (0,45 µm)	nach Ultrafiltration (150 kDa)	Einheit
pH	6,9 (6,5 °C)	n. b.	7,2 (19,4 °C)	
ELF	171	n. b.	n. b.	µS/cm
Redox	213	n. b.	n. b.	mV
Trübung	3,0	n. b.	n. b.	NTU
TOC / DOC	2,7	2,6	2,5	mg/L
Al ⁿ⁺	89	27	38	µg/L
B	15	12	<10	µg/L
Ba ²⁺	107	101	99	µg/L
Ca ²⁺	16,7	16,4	16,5	mg/L
Fe ⁿ⁺	99	42	24	µg/L
K ⁺	3,1	3,0	3,0	mg/L
Mg ²⁺	3,2	3,1	3,2	mg/L
Na ⁺	9,4	9,1	9,4	mg/L
P	140	134	125	µg/L
Si	3,2	3,0	3,0	mg/L
Sr ²⁺	49	47	48	µg/L
Cl ⁻	n.b.	14,4	13,6	mg/L
NO ₃ ⁻	n.b.	8,6	7,8	mg/L
SO ₄ ²⁻	n.b.	12,6	12,3	mg/L
HCO ₃ ⁻	41,7	n. b.	n. b.	mg/L

Der Hohlohsee ist ein Moorsee und befindet sich im Hochmoorgebiet „Kaltenbronn“ zwischen Gernsbach und Bad Wildbad im nördlichen Schwarzwald. Sein Wasser weist einen geringen Gehalt anorganischer Inhaltsstoffe bei gleichzeitig hohem Anteil an NOM auf. Die DOC-Konzentration beträgt ca. 20 mg/L. Der pH-Wert liegt zwischen 4 und 5 (20 °C). Vor Beginn der NF-Versuche wurde das Hohlohseewasser mit einer Trenngrenze von 0,45 µm filtriert. Die Zusammensetzung des Hohlohsees für die Probenahme am 09.06.2009 ist in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: *Zusammensetzung des Hohlohseewassers. Probenahme am 09.06.2009 (HO 26). n.b.: nicht bestimmt.*

Parameter	Rohwasser	nach Mikrofiltration (0,45 µm)	Einheit
pH	4,1 (17,8 °C)	n. b.	
ELF	31,7	n. b.	µS/cm
Redox	543	n. b.	mV
DOC	n. b.	20,2	mg/L
Al ⁿ⁺	89	89,5	µg/L
B	< 10	< 10	µg/L
Ba ²⁺	< 5	< 5	µg/L
Ca ²⁺	675	679	µg/L
Fe ⁿ⁺	221	217	µg/L
K ⁺	72	69	µg/L
Mg ²⁺	116	115	µg/L
Na ⁺	393	399	µg/L
P	23	< 20	µg/L
Si	67	57	µg/L
Sr ²⁺	n. b.	n. b.	µg/L
Cl ⁻	0,7	0,6	mg/L
NO ₃ ⁻	< 0,5	< 0,5	mg/L
SO ₄ ²⁻	< 0,5	< 0,5	mg/L

Um bestimmte Konzentrationen an anorganischen und organischen Wasserinhaltsstoffen einzustellen, wurde Hohlohseewasser im entsprechenden Verhältnis mit demineralisiertem Wasser oder Albwasser vermischt (Kapitel 5.2). Diese Rohwässer werden im Folgenden als „HO“ bzw. „HO+Alb“ bezeichnet.

In einigen Versuchen (Kapitel 5.1) wurde Albwasser mit Hohlohseekonzentrat versetzt. Das Konzentrat entstammte einer Probenahme vom 13.09.2006 (HO 24). Der pH-Wert des Wassers wurde mit NaOH auf pH 7,2 eingestellt. Danach erfolgte eine Mikrofiltration (0,45 µm). Mit Hilfe einer Nanofiltrationsmembran (NF 90, DOW FILMTEC™) wurde das mikrofiltrierte Hohlohseewasser auf 10 % seines ursprünglichen Volumens angereichert. Analyseergebnisse zur Zusammensetzung des Hohlohseekonzentrats finden sich in Tabelle 3.3. Das mit Hohlohseekonzentrat versetzte Albwasser wird in Kapitel 5.1 mit „Alb+NOM“ bezeichnet.

Tabelle 3.3: *Zusammensetzung des Hohlohseekonzentrats.*

Parameter	Rohwasser	Einheit
pH	7,3	
ELF	336	μS/cm
DOC	271	mg/L
SAK (254 nm)	1266	1/m
Al ⁿ⁺	1,0	mg/L
Ba ²⁺	46	μg/L
Ca ²⁺	16,5	mg/L
Fe ⁿ⁺	3,0	mg/L
K ⁺	2,1	mg/L
Mg ²⁺	1,9	mg/L
Na ⁺	81,5	mg/L
P	55	μg/L
Si	1,6	mg/L
Sr ²⁺	51	μg/L
Cl ⁻	8,1	mg/L
NO ₃ ⁻	< 0,5	mg/L
SO ₄ ²⁻	12,3	mg/L

3.1.2 Grundwasser

Für die Untersuchung des Einflusses einer weitgehend anorganischen Wassermatrix auf die Deckschichtbildung, Reinigung und den Rückhalt anthropogener Spurenstoffe bei der NF wurde Wasser aus einem Brunnen des Wasserwerks Sulzfeld der Fernwasserversorgung Franken (Landkreis Bad Kissingen) entnommen. Die Summe der Erdalkalitionen betrug ca. 5 mmol/L, was einem Härtegrad von 28 °dH entspricht (Härtebereich 4, „sehr hart“). Tabelle 3.4 zeigt die Analysenergebnisse der Grundwasseruntersuchungen nach den durchgeführten Probenahmen (28.02.2008 und 04.11.2009).

Tabelle 3.4: Zusammensetzung des Grundwassers. Probenahmen vom 28.02.2008 und vom 04.11.2009. n. b.: nicht bestimmt; n. n.: nicht nachweisbar.

Parameter	28.02.2008	04.11.2009	Einheit
pH	6,9 (12 °C)	7,1 (12,3 °C)	
ELF	1,2	1,1	mS/cm
SAK(254)	1,1	n. b.	1/m
SAK(436)	< 0,1	n. b.	1/m
DOC	0,8	0,7	mg/L
Al ⁿ⁺	< 3	< 5	µg/L
B	82	n. b.	µg/L
Ba ²⁺	30	28	µg/L
Ca ²⁺	165	154	mg/L
Fe ⁿ⁺	< 3	6,0	µg/L
K ⁺	2,8	4,3	mg/L
Mg ²⁺	42	38	mg/L
Na ⁺	25	22	mg/L
P	< 20	< 20	µg/L
Si	4,7	4,8	mg/L
Sr ²⁺	1,6	1,4	mg/L
Cl ⁻	57	78	mg/L
NO ₃ ⁻	41	32	mg/L
NO ₂ ⁻	n. n.	1,2	mg/L
SO ₄ ²⁻	251	208	mg/L

3.1.3 Schwimmbeckenwasser

Aufgrund des ständig wechselnden Belastungseintrags durch die Badegäste einerseits und der belastungsabhängigen Chlordosierung andererseits lässt sich Schwimmbeckenwasser über einen längeren Zeitraum im Labor nicht realitätsnah simulieren (BARBOT UND MOULIN 2008). Aus diesem Grund wurde der Rückhalt von DNP und ihrer Vorläuferverbindungen mit NF in einem Universitätsschwimmbad (Bad 1) über einen Zeitraum von mehreren Wochen vor Ort untersucht. In zwei weiteren Schwimmbädern, dem Kinderbecken eines öffentlichen Hallenbad (Bad 2) sowie einem Schulbad (Bad 3), wurden *on-line* Messungen des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) als stellvertretende Größe für DNP-Präkursoren über einen Zeitraum von mehreren Wochen durchgeführt. Nähere Angaben zu den Schwimmbädern und ihren Aufbereitungsverfahren finden sich in den Kapiteln 3.4.4 und 3.6.3.3. Da die

Konzentrationen an Belastungsstoffen im Beckenwasser in Abhängigkeit von der Besucherzahl schwankten, sind sie bei der Diskussion der Ergebnisse stets mit angegeben.

Die Probenahme im Schwimmbad erfolgte stets in chlorzehrungsfreien Gefäßen. Für die Laboranalysen der Parameter DOC, AOX und THM (Kap. 3.6.3, 3.6.7 und 3.6.8) wurde das im Wasser vorhandene aktive Chlor bei der Probenahme durch Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Natriumthiosulfat) in Überschuss gequenchet, um eine Weiterreaktion und damit eine Veränderung der Probenzusammensetzung zu verhindern. Bei den DOC-Proben wurde das Reduktionsmittel höchstens in zehnfachem stöchiometrischen Überschuss zugegeben, um die nasschemische Oxidation im Messgerät (Sievers, Kap. 3.6.3.1) nicht zu stören. Alle Proben wurden nach der Probenahme gekühlt und möglichst zeitnah analysiert.

3.2 Auswahl der verwendeten Membranen

In den Versuchen kamen Membranen verschiedener Hersteller (DOW Water & Process Solutions, GE/Osmonics, Microdyn-Nadir, TriSep Corporation), Materialien (in der aktiven Schicht: Polyamid PA, Polypiperazin PPI, Celluloseacetat CA, Polyethersulfon PES) und Trenngrenzen zum Einsatz. Bei NF 270, NF, DK, DL, SB 90, XN 45 und NP 030 handelt es sich nach den Herstellerangaben um NF-Membranen, bei CG um eine LPRO-Membran. Die aktive Schicht der FILMTEC™ NF-Membranen (DOW, hier: NF und NF 270) besteht nach Herstellerangaben aus einem aromatisch/aliphatischem Polyamid, welches auch als Polypiperazin bezeichnet wird und von dem vollständig aromatischen Material (FT30) der DOW RO-Membranen unterschieden wird (DOW 2010, siehe auch Kap. 4.6). Sie sind, ebenso wie die PA-Membranen, mehrschichtig aufgebaut (TFC-Membranen). Demgegenüber besitzen die CA- und PES-Membranen einen integral-asymmetrischen Aufbau. Im Folgenden werden NF und NF 270 als PPI-Membranen bezeichnet, sie ähneln jedoch den PA-Membranen DK, DL und XN 45 hinsichtlich des Materials und des Aufbaus stark. Tabelle 3.5 zeigt einen Überblick über relevante Eigenschaften aller untersuchter Membranen. Da sich die Versuchsbedingungen der Hersteller bezüglich Druck, Salzspezies und Salzkonzentrationen unterscheiden, lassen sich die in Tabelle 3.5 angegebenen Permeabilitäten und Salzurückhalte jedoch nur bedingt miteinander vergleichen. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte eine detaillierte Charakterisierung der Membranen, deren Ergebnisse in Kap. 4 aufgeführt sind.

Die Membranen NF 270, DK, DL und CG wurden aufgrund der ähnlichen Trenngrenze (NF 270, DK, CG, Kap. 4.1) bzw. des ähnlichen Materials in der aktiven Schicht (NF 270, DK, DL) ausgewählt und hinsichtlich ihrer Performance bei der Filtration von Oberflächenwasser verglichen. Für die Aufbereitung von Schwimmbadenwasser wurden die Membranen SB 90, XN 45 und NP 030 wegen deren Chlortoleranzen eingesetzt. Zum Vergleich wurde in einem der Versuche mit Schwimmbadenwasser die PPI-Membran NF (DOW) mit einer Chlortoleranz $< 0,1 \text{ mg/L}$ eingesetzt. Diese lässt sich in einem ähnlichen Druckbereich betreiben wie die Membranen SB 90 und NP 030. Sie konnte somit unter realitätsnahen Bedingungen parallel zu den chlortoleranten Membranen eingesetzt werden. Von den TriSep-Membranen SB 90 und XN 45 wurde vom Hersteller in erster Linie die Membran SB 90 für Schwimmbadanwendungen empfohlen (KNAPPE 2008).

Tabelle 3.5: Relevante Herstellerangaben zu den untersuchten Membranen.

	Hersteller	Material	Permeabilität L/(m ² h bar)	Salzrückhalt (Salz)	pH-Wert	Chlor- beständigkeit
NF 270	DOW FILMTEC™	PPI	10,7 – 13,0 (5 bar)	40 – 60 % (0,5 g/L CaCl ₂) > 97 % (2 g/L MgSO ₄)	3 - 10 (Dauer- betrieb); 1 - 12 (Reinigung)	< 0,1 mg/L
NF	DOW FILMTEC™	PPI	6,3 – 7,0 (9 bar)	> 98 % (2 g/L MgSO ₄)	3 - 10 (Dauer- betrieb); 1 - 12 (Reinigung)	< 0,1 mg/L
DK	GE Osmonics	PA	5,4 (7 bar)	98 % (MgSO ₄)	2 - 11	< 0,1 mg/L
DL	GE Osmonics	PA	7,6 (7 bar)	96 % (MgSO ₄)	2 - 11	< 0,1 mg/L
CG	GE Osmonics	CA	1,8 (29 bar)	92 % (NaCl)	5 - 6,5 (Dauer- betrieb); 3 - 8 (Reinigung)	1 mg/L maximal (kontinuierlich)
SB 90	TriSep Corporation	CA	2,6 (16 bar)	85 % (2 g/L NaCl)	4 - 7	0,5 mg/L nominal; 1 mg/L maximal
XN 45	TriSep Corporation	PA	4,6 (8 bar)	95 % (2 g/L MgSO ₄)	2 - 11	0,5 mg/L nominal; 1 mg/L maximal
NP 030	Microdyn- Nadir	PES	> 1 (40 bar)	80 – 95 % (Na ₂ SO ₄)	0 - 14	35 000 ppm h; < 100 mg/L (Dauerbelastung); bis 200 mg/L (Reinigung)

3.3 Modellsubstanzen

Am Beispiel von 15 Pestiziden und PhAC wurde der Einfluss von Substanzeigenschaften, Rohwasserzusammensetzung und Betriebsbedingungen auf den Rückhalt polarer organischer Schadstoffe bei der NF untersucht.

Die Auswahl der Stoffe erfolgte nach den Kriterien

- Umweltrelevanz,
- Molmasse im Bereich des MWCO der verwendeten NF-Membranen,
- unterschiedliche Ladung bei neutralem pH-Wert,
- unterschiedliche Hydrophobie (K_{ow} -Wert) der neutralen Moleküle.

Einige der Substanzen konnten bereits im Wasserkreislauf nachgewiesen werden (Kläranlagenabfluss, Oberflächenwasser, Grundwasser und/oder Trinkwasser). Dazu zählen Atrazin, Bentazon, Isoproturon und MCPA aus der Gruppe der Pestizide sowie Carbamazepin, Clofibrinsäure, Ibuprofen und Primidon aus der Gruppe der PhAC. In Tabelle 13.2 im Anhang findet sich ein Überblick über den Verwendungszweck und die CAS-Nummern der untersuchten Pestizide und PhAC.

Abbildung 3.1 zeigt die entsprechenden Strukturformeln.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Substanzen in einer Literatur- und Datenbankrecherche hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser, der Ladung bei neutralem pH-Wert und ihrer Hydrophobie charakterisiert.

Die Stärke einer Säure wird über die Säure-Dissoziationskonstante pK_a ausgedrückt, die sich aus dem Massenwirkungsgesetz berechnen lässt. Analog lässt sich für Basen die Basen-Dissoziations-Konstante pK_b aufstellen. Allerdings wird hier häufig der pK_a der konjugierten Säure angegeben, für den gilt:

$$pK_a = pK_w - pK_b \quad (3.1)$$

mit:

pK_w Ionenprodukt des Wassers ($pK_w = 14$ bei 25 °C für reines Wasser).

Ein Maß für die Hydrophobie einer Substanz stellt der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{ow} dar. Er beschreibt das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen einer Substanz i in Oktanol (O) und in Wasser (W):

$$K_{ow} = \frac{c_i^O}{c_i^W} \quad (3.2).$$

Die Angabe der Verteilungskoeffizienten erfolgt meist als dekadischer Logarithmus ($\log K_{ow}$). Je hydrophober eine Substanz ist, desto geringer ist ihre Lösungs-Gleichgewichtskonzentration im Wasser und desto größer ist sie in Oktanol, der $\log K_{ow}$ steigt also mit der Hydrophobie. Der K_{ow} -Wert gilt für die undissoziierte Spezies einer Substanz. Für dissoziierbare Substanzen lässt sich der Distributions-Koeffizient D berechnen:

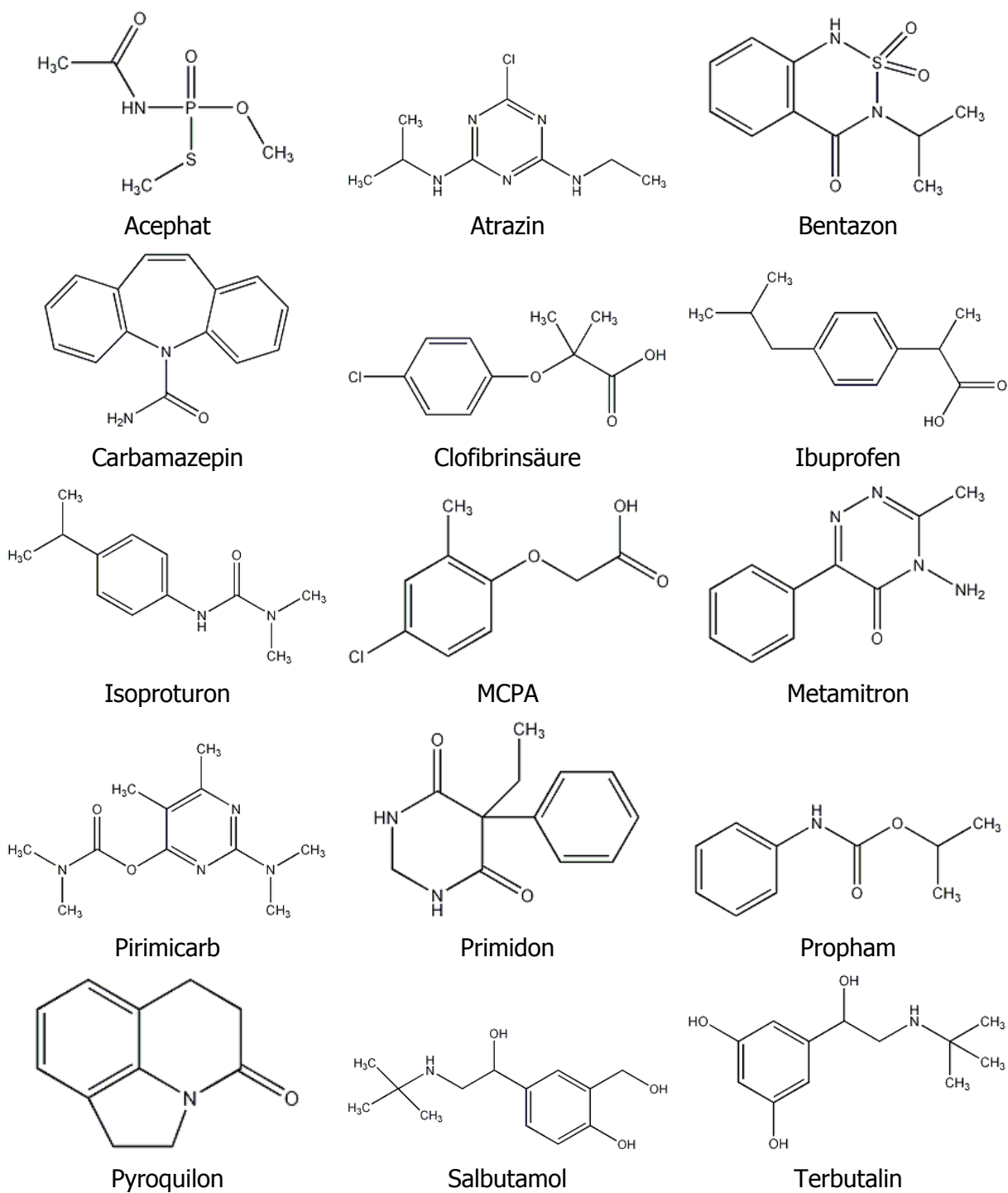


Abbildung 3.1: Strukturformeln der untersuchten Modellsubstanzen in undissoziiertem Zustand.

$$D = \frac{c_{i1}^O + c_{i2}^O + c_{i3}^O + \dots}{c_{i1}^W + c_{i2}^W + c_{i3}^W + \dots} \quad (3.3)$$

mit:

c_{ij} verschiedene Dissoziationsstufen j der Substanz i bei entsprechendem pH-Wert.

Unter der Annahme, dass nur eine ungeladene und eine geladene Spezies der Substanz i auftreten und die geladene Substanz nur in der Wasserphase vorkommt, kann für einen gegebenen pH-Wert mit der Dissoziationskonstanten und dem K_{OW} -Wert der D -Wert berechnet werden. Dabei gilt für Säuren Gleichung (3.4), für Basen Gleichung (3.5):

$$\log D = \log K_{OW} - \log(1 + 10^{(pH - pK_a)}) \quad (3.4)$$

$$\log D = \log K_{OW} - \log(1 + 10^{(pK_a - pH)}) \quad (3.5)$$

Bei schwachen Säuren und Basen ($pK_a \gg 7$ bzw. $pK_a \ll 7$) entspricht der D -Wert näherungsweise dem K_{OW} -Wert.

Für viele der untersuchten Substanzen konnten in der Literatur mehrere Daten ermittelt werden, die nicht immer übereinstimmten. Bei der Datenbankrecherche wurden berechnete und experimentell bestimmte Werte verglichen. Soweit vorhanden, wurden solche experimentellen Werte ausgewählt, für die Originalliteratur zugänglich war. Dabei wurde darauf geachtet, dass die experimentellen Bedingungen (z. B. pH-Wert) darauf schließen lassen, dass der $\log K_{OW}$ für die undissoziierte Spezies bestimmt wurde. Aus den $\log K_{OW}$ - und pK_a -Werten wurden für Substanzen, die bei pH 7 in dissoziierter Form vorliegen, die $\log D$ Werte nach den Gleichungen (3.4) und (3.5) berechnet.

Mit Hilfe einer Molekülmodellierung sollte für jede Substanz der effektive Moleküldurchmesser bestimmt werden. Hierbei wurden die Programme ChemDraw Ultra 8.0 und Chem3D Pro 8.0 der Firma Cambridge Soft verwendet. Die Spezies der Moleküle, die bei pH 7 vorliegen, wurden mit ChemDraw Ultra gezeichnet. Die Bindungen wurden mit den Befehlen „*check structure*“ und „*clean up structure*“ überprüft bzw. korrigiert. Anschließend wurden die Moleküle in das Programm Chem3D Pro eingefügt. Hier wurden mit den Befehlen „*rectify*“ und „*clean up structure*“ die Bindungslängen und -winkel im 3-D-Modell angepasst. Um die energetisch günstigste Konfiguration des Moleküls zu ermitteln, wurde eine Simulation zur Energieminimierung mittels MOPAC (Methode AM1, Wellenfunktion UHF für Pyroquilon und Primidon bzw. Methode PM3, Wellenfunktion UHF für alle anderen Moleküle) durchgeführt (CAMBRIDGE SOFT 2001). Abbildung 13.1 im Anhang zeigt die entsprechenden Molekülkonfigurationen. Es ist zu beachten, dass die Energieminimierung in der Software Chem3D Pro unter Vakuum-Bedingungen erfolgt, so dass gegenüber Molekülen in wässriger Lösung Abweichungen auftreten können. Für die erhaltenen Molekülkonfigurationen wurden die effektiven Moleküldurchmesser d_{eff} ermittelt, wie bei BRAEKEN ET AL. 2005 beschrieben.

Tabelle 3.6 zeigt die so bestimmten Eigenschaften der 15 Modellsubstanzen mit den entsprechenden Quellenangaben.

Tabelle 3.6: Relevante Eigenschaften der untersuchten Pestizide und PhAC. A: pK_a für saure funktionelle Gruppe; B: pK_a für basische funktionelle Gruppe. n. a.: nicht anwendbar. o: neutral, -: negativ, +; positiv.

Substanz	M	d_{eff}	pK_a	$\log K_{\text{ow}}$	$\log D$	Ladung	Löslichkeit
	g/mol	nm			(pH 7)	(pH 7)	in Wasser ⁴⁾
							g/L (T in °C)
Pyroquilon	173	0,93	n. a.	1,57 ⁵⁾	n. a.	o	4 (20)
Propham	179	1,13	n. a.	2,60 ⁶⁾	n. a.	o	0,179 (25)
Acephat	183	1,17	n. a.	-0,85 ⁷⁾	n. a.	o	818 (25)
MCPA	201	1,12	3,13 (A) ⁸⁾	2,75 ⁵⁾	-1,12	-	0,630 (25)
Metamitron	202	1,11	n. a.	0,83 ⁹⁾	n. a.	o	1,8 (20)
Ibuprofen	206	1,13	4,91 (A) ¹⁰⁾	3,50 ¹¹⁾	1,41	-	0,021 (25)
Isoproturon	206	1,24	n. a.	2,87 ¹²⁾	n. a.	o	0,065 (22)
Clofibrinsäure	215	0,99	3,96 (A) ³⁾	2,57 ¹³⁾	-0,47	-	0,583 (25)
Atrazin	216	1,34	1,7 (B) ⁴⁾	2,61 ¹⁴⁾	2,61	o	0,035 (26)
Primidon	218	1,18	n. a.	0,91 ⁷⁾	n. a.	o	0,5 (22)
Terbutalin	225	1,18	9,33 (B) ¹⁾	0,90 ¹⁵⁾	-1,43	+	213 (25)
Carbamazepin	236	1,29	n. a.	2,45 ¹⁶⁾	n. a.	o	0,018 (25)
Pirimicarb	238	1,31	4,54 (B) ¹⁷⁾	1,70 ⁵⁾	1,70	o	2,7 (25)
Salbutamol	239	1,36	9,22 (B) ¹⁾	0,64 ²⁾	-1,58	+	keine Angabe
Bentazon	240	1,05	2,92 (A) ¹⁸⁾	2,80 ¹⁹⁾	-1,28	-	0,5 (20)

¹⁾ Scifinder, berechnet mit Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (1994-2008 ACD/Labs). SCIFINDER SCOLAR (2007).

²⁾ Interactive LogKow (KowWin) Demo, SYRACUSE RESEARCH CORPORATION (SRC 2008).

³⁾ LOGKOW, SANGSTER RESEARCH LAB (2008).

⁴⁾ Interactive PhvsProd Database Demo. Syracuse research corporation (SRC 2008a).

⁵⁾ TOMLIN (1994); ⁶⁾ BRIGGS (1981); ⁷⁾ HANSCH ET AL. (1995); ⁸⁾ CESSNA UND GROVER (1978); ⁹⁾ KAUNE ET AL. (1995);

¹⁰⁾ SANGSTER (1994); ¹¹⁾ LA ROTONDA ET AL. (1983); ¹²⁾ KAKKIS ET AL. (1984); ¹³⁾ NAZARETH ET AL. (1974);

¹⁴⁾ MITSUTAKE ET AL. (1986); ¹⁵⁾ TAKACS-NOVAK ET AL. (1995); ¹⁶⁾ DAL POZZO ET AL. (1989);

¹⁷⁾ CHAMBERLAIN ET AL. (1996); ¹⁸⁾ COMER ET AL. (1995); ¹⁹⁾ SAITO ET AL. (1993).

3.4 Versuchsaufbau und Vorgehensweise

3.4.1 Herstellung der Lösungen mit organischen Spurenstoffen

Die Spurenstoffe wurden den Rohwässern in Konzentrationen zu je 5 oder 100 µg/L zugesetzt. Wegen der geringen Löslichkeit einiger untersuchter Stoffe in Wasser wurden Stammlösungen der Substanzen in Methanol angesetzt ($\rho_i = 1 \text{ g/L}$), die entsprechende Menge der Lösung unter Stickstoff bei Raumtemperatur eingedampft und der Rückstand mit dem jeweiligen Rohwasser aufgenommen. Die Wiederfindung der Spurenstoffe lag bei mindestens 85 %, die über Methanol-Rückstände zusätzlich eingetragene Menge an DOC unter 10 % bezüglich des DOC der zu lösenden Substanz.

Vor Beginn der Versuche wurde die Lösung mit dem zu untersuchenden Rohwasser auf das gewünschte Volumen aufgefüllt, vermischt sowie gegebenenfalls über Zugabe von HCl oder NaOH der pH-Wert eingestellt.

3.4.2 Rührzellenexperimente

Versuche zum Rückhalt polarer organischer Spurenstoffe in verschiedenen Konzentrationen und Wassermatrizes wurden als Doppelbestimmung in zwei parallel betriebenen Rührzellen durchgeführt (Abbildung 3.2; Hersteller: Amicon, $d_{\text{Membran}} = 15 \text{ cm}$). Die Zuführung des Feedstroms erfolgte über einen Druckbehälter mit einem Maximalvolumen von 15 L. Mit Hilfe von Stickstoff wurde im Behälter der entsprechende Vordruck erzeugt. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur ($\leq 22 \text{ °C}$) oder in einem klimatisierten Labor (20 °C) durchgeführt. Die Rührergeschwindigkeit betrug bei den Versuchen zum Rückhalt organischer Spurenstoffe 180 U/min.

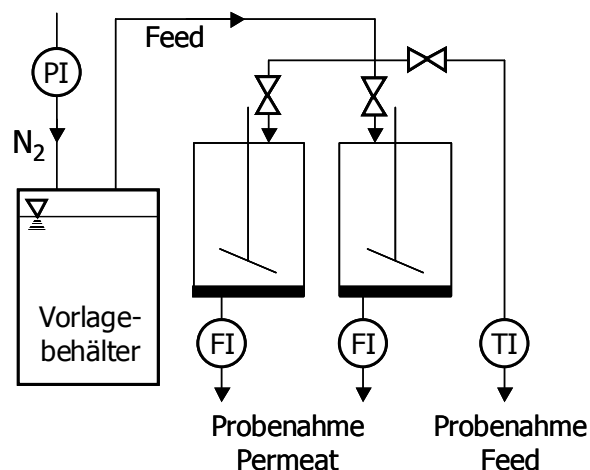


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Rührzellenversuche. PI: Druckanzeige; TI: Temperaturanzeige; FI: Flussmessung; ■ : Membranen.

Vor Beginn jedes Versuchs wurden die Membranen bei 6 bar für mindestens 6 h mit demineralisiertem Wasser (DI) gespült, um das Konservierungsmittel zu entfernen, mit dem die Membranen vom Hersteller gegen Austrocknen geschützt werden (meist basierend auf Glycerin). Die Entfernung des Konservierungsmittels wurde über DOC-Messungen im

Permeat überprüft, wobei eine DOC-Konzentration im Permeat von $\leq 0,1$ mg/L als ausreichend festgelegt wurde (Blindwert DI: 0,06 bis 0,08 mg/L). Zusätzlich diente die Spülung der Stabilisierung des Fluxes. Dieser nimmt direkt nach Inbetriebnahme einer Membran üblicherweise um einige Prozent ab, da

- die Membran nach Entfernung des hydrophilen Konservierungsmittels hydrophobere Eigenschaften aufweist und
- höhere Drücke zu einer Kompaktierung der Membran führen können (LI UND ELIMELECH 2004).

Die Rührzellenexperimente dauerten 3 h. Permeatprobenahme und Flussmessung erfolgten zu Versuchsbeginn sowie nach 1,5 und 3 Stunden. Am Ende des Versuchs wurden aus jeder Zelle zwei Proben des Retentats entnommen (entsprechend dem Feed zum Zeitpunkt der dritten Probenahme). Unter Vernachlässigung verschiedener stoffspezifischer Effekte (z.B. Adsorption an der Membranoberfläche, Änderung des Rückhalts aufgrund der ansteigenden Feedkonzentration) wurde eine lineare Aufkonzentrierung der Flüssigkeit in der Rührzelle über den Versuchszeitraum angenommen. Mit dieser Vereinfachung berechnete sich die Feedkonzentration zum Zeitpunkt der 2. Probenahme für eine Komponente i nach Gleichung (3.1):

$$\rho_{i,F1,5} = \frac{\rho_{i,F0} + \rho_{i,F3}}{2} \quad (3.1)$$

mit:

$\rho_{i,F0}$	Konzentration des Stoffs i in der Rührzelle zu Versuchsbeginn.
$\rho_{i,F1,5}$	Konzentration des Stoffs i in der Rührzelle nach 1,5 Stunden.
$\rho_{i,F3}$	Konzentration des Stoffs i in der Rührzelle nach 3 Stunden.

In weiteren Versuchen wurde die Konzentrierung der verschiedenen Modellsubstanzen in den Rührzellen untersucht. Dafür wurden während des Versuchs nach 40, 70, 100 und 140 Minuten zusätzlich Feedproben genommen. Während dieser Versuchsreihe erfolgte die Permeatprobenahmen nach 10, 40, 70, 100 und 180 Minuten.

3.4.3 Laborversuche an Flachkanalzellen-Anlagen

Für die Durchführung der Versuche zu Deckschichtbildung und Reinigung standen zwei Flachkanalzellenanlagen (FKZA) im Labormaßstab zur Verfügung, die im *batch*-Betrieb eingesetzt wurden. Die Anlagen 1 und 2 konnten mit ein bis acht bzw. ein bis sechs Modulen betrieben werden. Dies ermöglichte die parallele Untersuchung verschiedener Membranen oder Reinigungsmethoden bei identischen Filtrationsbedingungen. Durch einen Spacer im Feedkanal wurden in den Flachkanalzellen Überströmbedingungen von Wickelmodulen simuliert. Die aktive Membranfläche betrug 4 x 20 cm. Die Temperatur wurde während der Versuche über Kühlwendeln konstant gehalten. Sofern nicht anders angegeben, betrug die Temperatur während der Versuche 20 °C. Der Permeatvolumenstrom wurde für Anlage 1

volumetrisch und für Anlage 2 gravimetrisch bestimmt. Bei beiden Anlagen ließ sich der Moduleingangsdruck über ein Bypass-Ventil regeln. Über zwei weitere Ventile auf der Konzentratseite konnte die Überströmungsgeschwindigkeit für jeweils die Hälfte der Module eingestellt werden. Die Anlagen waren für einen Betrieb bei maximal 10 bar (Anlage 1) bzw. 20 bar (Anlage 2) ausgelegt. Detaillierte Angaben zum Aufbau von Anlage 1 und ihren Modulen finden sich bei GORENFLO (2003) sowie in Abbildung 3.4 (Durchlaufbetrieb bei Filtration von Schwimmbeckenwasser). Abbildung 3.3 zeigt ein Fließschema von Anlage 2 im *batch*-Betrieb.

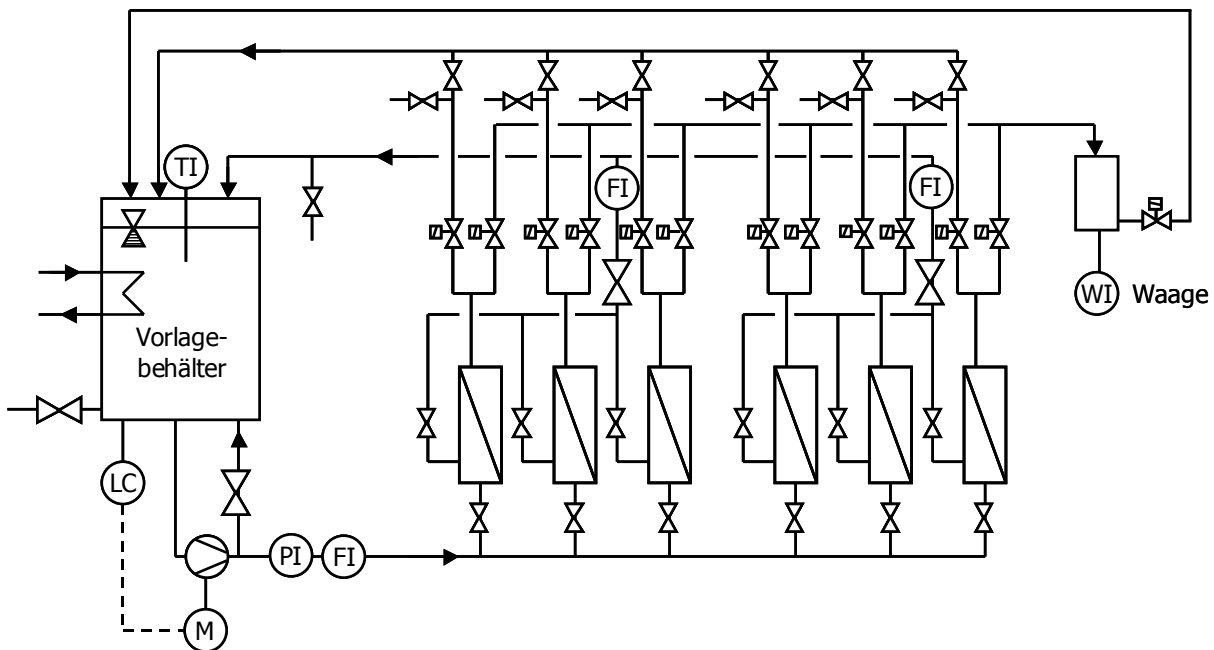


Abbildung 3.3: Fließbild der Anlage 2 im *batch*-Betrieb. LC: Kontrolle des Flüssigkeitsstands im Tank; M: Pumpenmotor; TI: Temperaturanzeige; PI: Druckanzeige; FI: Anzeige des Volumenstroms WI: Anzeige der Masse.

Bauteile und Module der Anlage 2 (Reimelt Guth Engineering, Landau) bestanden vollständig aus Edelstahl. Rechnergesteuerte Magnetventile an den Permeatausgängen der Module ermöglichten die Quantifizierung der Permeatflüsse über eine gemeinsame Waage. Die Permeatströme der einzelnen Module wurden dabei nacheinander für einen festgelegten Zeitraum zur Waage geleitet, wobei die ersten Werte der Messung jeweils verworfen wurden („Einpegelzeit“: Umschalten der Magnetventile, Equilibrierung des Systems). Während der Filtrationsversuche betragen die Einpegelzeit und die anschließende Messdauer jeweils 5 Minuten, so dass sich beim Betrieb von 6 Modulen für jedes Modul eine Messung pro Stunde ergab. Bei kürzeren Versuchen (z. B. Bestimmung des CWF, 60 Minuten) wurden die Einpegel- und Messperioden auf 2 bzw. 3 Minuten verkürzt, um über die Versuchsdauer für jedes Modul zwei Messungen zu ermöglichen. Die Temperatur, der Druck, die Konzentratvolumenströme sowie die aktuelle Permeatmasse wurden mit Hilfe eines LabView-Programms minütlich aufgezeichnet.

Die Filtrationsversuche wurden mit unterschiedlichen Rohwässern bei unterschiedlichen Drücken und Überströmungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Vor Versuchsbeginn wurden

die Membranen bei 10 bar für mindestens 48 Stunden gespült, um das Konservierungsmittel zu entfernen und um die Membranen gegebenenfalls bereits vor Versuchsbeginn zu kompaktieren. Untersuchungen zur Entfernung verschiedener Deckschichten erfolgten mit Hilfe saurer und alkalischer Reinigungszyklen. Diese wurden stets nach dem gleichen Protokoll durchgeführt, das sich aus einer Optimierung der alkalischen Reinigung von Hohlhohseedeckschichten ergab. Tabelle 3.7 fasst die entsprechenden Parameter zusammen.

Tabelle 3.7: Bedingungen während der Reinigungszyklen.

Reinigungsmittel	NaOH oder HCl
Konzentration	0,01 mol/L
$t_{\text{Reinigung}}$	30 min
v_{CF}	0,27 m/s
T	20 °C
p	2 bar

Vor der Reinigung erfolgte stets eine Bestimmung des CWF mit demineralisiertem Wasser (Druck des Filtrationsversuchs). Nach der Reinigung wurde die Anlage zweimal mit demineralisiertem Wasser gespült, um Reste der Reinigungslösung zu entfernen. Während der ersten Spülung (5 Minuten) betrug der Druck 2 bar, die zweite Spülung erfolgte bei dem Druck des Filtrationsversuchs mit Bestimmung des CWF der gereinigten Membranen. Die Dauer der zweiten Spülung richtete sich nach der Dauer der CWF-Messung (meist 20 Minuten).

Zur Vermeidung von Biofouling bei den Langzeitversuchen im Kreislaufbetrieb erfolgte eine Zugabe von 4 mg/L NaN_3 (Natriumazid, GORENFLO 2003).

3.4.4 Versuche zum Verhalten verschiedener NF-Membranen bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser

Um die Performance verschiedener NF-Membranen bei der Entfernung von DNP und ihrer Präkursoren in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung zu vergleichen, wurde Anlage 1 über einen Zeitraum von mehreren Monaten in dem Universitätsschwimmbad (Bad 1) am Ausgang des Sandfilters installiert. Das Schwimmbad besteht aus einem Becken, die Aufbereitung erfolgt in den Schritten Flockung/Sandfiltration/Adsorption (Hydroanthrazitfilter)/Chlorung. Abbildung 3.4 zeigt ein Fließschema der Anlage 1 und ihre Einbindung in den Aufbereitungskreislauf des Schwimmbads.

Die Permeate, die nicht für Flussmessung oder Analyse verwendet wurden, wurden verworfen. Die Konzentratströme (ca. 200 L/h) wurden in den Schwallwasserbehälter zurückgeführt. Aufgrund der geringen aktiven Membranfläche ($0,008 \text{ m}^2$) und des daraus folgenden geringen Permeatvolumenstroms ($\Delta < 5 \%$), konnten die daraus resultierenden Auswirkungen auf die Wasserqualität im Aufbereitungskreislauf als vernachlässigbar angesehen werden.

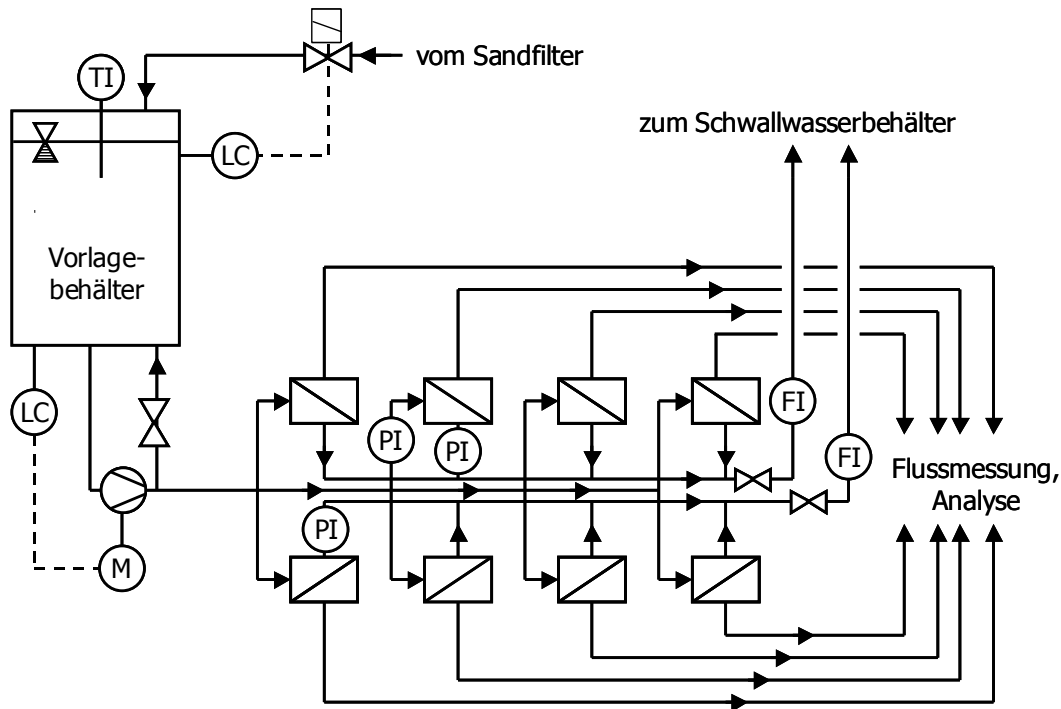


Abbildung 3.4: Fließbild der Anlage 1 im Durchlaufbetrieb (Schwimmbad). TI, PI, FI: Anzeigen von Temperatur, Druck und Fluss; LC: Kontrolle des Flüssigkeitsstandes im Tank; M: Pumpenmotor (verändert nach Gorenflo 2003).

Es wurden zwei mehrwöchige Versuche bei unterschiedlichen Überströmungsgeschwindigkeiten ($v_{CF} = 0,25 \text{ m/s}$ und $v_{CF} = 0,12 \text{ m/s}$) durchgeführt, in denen jeweils drei Membranen in Doppel- oder Dreifachbestimmung miteinander verglichen wurden (Versuch 1: NP 030, SB 90, XN 45; Versuch 2: NP 030, SB 90, NF). Als Feedspacer wurden von den Membranherstellern 31 mil (= 0,787 mm) Spacer der entsprechenden Wickelmodule zur Verfügung gestellt.

Beide Experimente wurden bei einem Betriebsdruck von 10 bar durchgeführt; die Temperatur des Rohwassers (Sandfilterablauf) lag bei $26,7 \pm 0,6 \text{ °C}$. Der maximale Betriebsdruck der Anlage 1 von 10 bar entsprach dem vom Hersteller für die Membran SB 90 empfohlenen Betriebsdruck. Für die Membranen XN 45 und NP 030 lagen die empfohlenen Drücke niedriger (ca. 5 bar) bzw. höher (bis 40 bar). Die NF-Membran NP 030 weist nach Hersteller Auskunft bei einem Druck von 10 bar eher das Verhalten einer dichten UF-Membran auf (RUPPRICHT 2008). Für einen Vergleich der Membranen unter gleichen Bedingungen musste aufgrund der Anlagenkonstruktion jedoch ein gemeinsamer Druck für alle Module gewählt werden. Um den Einfluss des Drucks auf den Rückhalt verschiedener Parameter zu untersuchen, wurden mit Anlage 2 jeweils zweistündige Laborversuche bei 5, 10 und 20 bar durchgeführt ($T = 20 \text{ °C}$, $v_{CF} = 0,25 \text{ m/s}$).

Vor Beginn der Versuche wurden die Membranen bei 10 bar mit DI gespült, um Rückstände der Konservierungsmittel zu entfernen und die Membranen gegebenenfalls bereits vor Versuchsbeginn zu kompaktieren.

3.5 Berechnung

3.5.1 Strömungsverhältnisse in den Flachkanalmodulen

Durch die Verwendung entsprechender Feedspacer und die Anpassung der Überströmungsgeschwindigkeit wurden die Strömungsbedingungen im Feedkanal der Flachkanalmodule an die Bedingungen in den entsprechenden Wickelmodulen angepasst. Um die Maße der verwendeten Feedspacer zu bestimmen, wurden diese mit Hilfe eines Messschiebers (Maschenweite) und eines Lichtmikroskops (Filamentdicke) vermessen. Tabelle 3.8 zeigt die mit Hilfe der Gleichungen (2.19) sowie (2.21) bis (2.24) nach SCHOCK UND MIGUEL (1987) berechneten Überströmungsgeschwindigkeiten und Reynoldszahlen bei gegebenen Spacergeometrien und Konzentratvolumenströmen.

Tabelle 3.8: Überströmungsgeschwindigkeiten (v_{CF}) und Reynoldszahlen (Re) im Feedkanal in Abhängigkeit vom eingestellten Konzentratolumenstrom und vom eingesetzten Feedspacer.

Hersteller	Dicke mil	h_{sp} mm	Konzentratvolumenstrom L/(h Modul)	v_{CF} m/s	Re
DOW	28	0,71	25	0,27	250
			20	0,22	200
			10	0,11	100
Microdyn-Nadir	31	0,79	25	0,25	240
			12,5	0,12	120
TriSep	31	0,79	25	0,25	240
			12,5	0,12	120

3.5.2 Belastungsverlauf im Schwimmbeckenwasser

Da die Performance von NF-Membranen bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung im Rahmen dieser Arbeit lediglich im Labormaßstab untersucht wurde (Kap. 3.4.4), sollte die zu erwartende Akkumulation an Belastungsstoffen im Wasserkreislauf sowie der zu erwartende Wasserverbrauch für verschiedene Aufbereitungsszenarien mit Hilfe von Massenbilanzen abgeschätzt werden. Prinzipiell gelten die im Folgenden entwickelten Gleichungen für jeden Belastungsparameter im Schwimmbeckenwasserkreislauf. Die Berechnungen werden jedoch explizit nur am Beispiel des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) durchgeführt. Der DOC ist ein relativ einfach zu analysierender wasserchemischer Summenparameter, der in der Literatur bereits für die Quantifizierung von DNP-Vorläuferverbindungen im Schwimmbeckenwasser herangezogen wurde (z. B. GLAUNER ET AL. 2004, ZWIENER ET AL. 2007). Zudem konnte auf Literaturangaben bezüglich des Belastungseintrags durch die Badegäste und bezüglich

der Entfernung in der konventionellen Schwimmbeckenwasseraufbereitung zurückgegriffen werden.

Die Modellrechnungen wurden für ein Aufbereitungsverfahren basierend auf UF und NF durchgeführt und vergleichend auf ein Schwimmbecken mit konventioneller Aufbereitung angewendet (Bad 2). Weiterhin wurde der berechnete DOC-Verlauf für das Bad 3 zu Validierungszwecken mit DOC *on-line* Messungen verglichen (Kap. 3.6.3.3).

Abbildung 3.5 zeigt das vereinfachte Schema eines Schwimmbeckens mit konventionellem Aufbereitungsverfahren, wie es in den Berechnungen zur DOC-Akkumulation im Schwimmbecken angewendet wurde. Q_{FW} , Q_{EX} und Q_{AB} bezeichnen jeweils die Volumenströme des Frischwassers, des Wasseraustauschs und der Aufbereitung. L_B steht für den Belastungseintrag durch die Schwimmer.

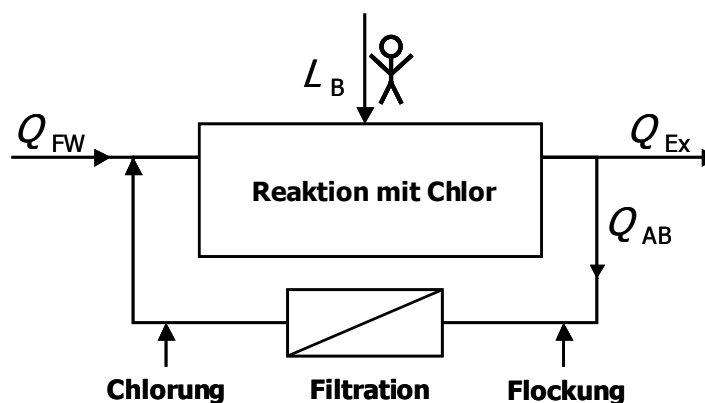


Abbildung 3.5: Vereinfachtes Schema eines Schwimmbeckenwasserkreislaufs mit konventioneller Aufbereitung. Q_{FW} : Frischwasserzufuhr, Q_{EX} : Wasseraustausch, Q_{AB} : Aufbereitungsvolumenstrom, L_B : Belastungseintrag durch die Schwimmer.

Mit Hilfe von Badewannenexperimenten schätzten CARLSON UND HÄSSELBARTH (1972), dass pro Badegast 1,1 g DOC in ein Schwimmbecken eingetragen würden. Ebenso berechnete GLAUNER (2007) auf der Basis von Besucherzahlen und 81 Proben für 2 öffentliche Freibäder einen durchschnittlichen DOC-Eintrag von 1,09 g pro Badegast. Dementsprechend wurde für L_B in den folgenden Berechnungen 1,1 g DOC pro Person angenommen. Die Entfernung des DOC in der Wasseraufbereitung einerseits und durch die Oxidationsreaktionen organischer Wasserinhaltsstoffe mit Chlor andererseits wurden zusammengefasst und in der Massenbilanz als Reaktion erster Ordnung berücksichtigt (GLAUNER ET AL. 2004, GLAUNER 2007):

$$r_{\text{DOC}} = k_r \cdot \rho_{\text{DOC}}(t) \quad (3.2)$$

mit:

k_r Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion erster Ordnung.

Die Geschwindigkeitskonstante k_r lässt sich mit Hilfe von Massenbilanzen aus der Effizienz des Aufbereitungsverfahrens nach Gleichung (3.3) berechnen:

$$k_r = \frac{1}{t} \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{X_{\text{DOC}}}{100} \cdot \frac{Q_{\text{AB}}}{V_{\text{pool}}} \cdot t} \right) \quad (3.3)$$

mit:

V_{pool} Wasservolumen des gesamten Systems
 X_{DOC} prozentuale DOC Entfernungsrates im Aufbereitungsverfahren während eines Durchgangs.

Unter der Annahme, dass das von den Badegästen in den Wasserkreis ein- oder ausgetragene Wasservolumen im Vergleich zur Frischwasserzufuhr vernachlässigbar ist (Frischwasserzufuhr nach DIN 19643 mindestens 30 L pro Badegast) sowie unter Annahme einer konstanten Dichte, ergibt sich aus der Massenbilanz für das Wasser im Schwimmbeckenkreislauf:

$$Q_{\text{FW}} = Q_{\text{Ex}} \quad (3.4).$$

Mit Gleichung (3.2) und (3.4) lässt sich die Massenbilanz für den DOC schreiben als:

$$V_{\text{pool}} \cdot \frac{d\rho_{\text{DOC}}}{dt} = Q_{\text{FW}} \cdot (\rho_{\text{DOC,FW}} - \rho_{\text{DOC}}(t)) + L_{\text{B}} - V_{\text{pool}} \cdot k_r \cdot \rho_{\text{DOC}}(t) \quad (3.5).$$

Nach Integration ergibt sich folgende Zeitabhängigkeit der DOC-Konzentration im Schwimmbecken:

$$\rho_{\text{DOC}}(t) = \exp \left\{ - \left(\frac{Q_{\text{FW}}}{V_{\text{pool}}} + k_r \right) \cdot t \right\} \cdot \left(\rho_{\text{DOC,0}} + \frac{Q_{\text{FW}} \cdot \rho_{\text{DOC,FW}} + L_{\text{B}}(t)}{Q_{\text{FW}} + k_r \cdot V_{\text{pool}}} \cdot \exp \left\{ \left(\frac{Q_{\text{FW}}}{V_{\text{pool}}} + k_r \right) \cdot t - 1 \right\} \right) \quad (3.6)$$

Für die untersuchten Schwimmbäder mit konventionellem Aufbereitungsverfahren (Bad 2 und Bad 3) wurde der Geschwindigkeitskoeffizient k_r über Gleichung (3.7) an die DOC *online* Messungen während der Schließzeiten des jeweiligen Bades angepasst:

$$\rho_{\text{DOC}}(t) = \rho_0 \cdot \exp \{ k_r \cdot t \} \quad (3.7)$$

(Annahme: geschlossenes System, d. h. keine Badegäste und kein Wasseraustausch über Nacht).

Für die Abschätzung des zu erwartenden DOC-Verlaufs verschiedener UF/NF-Aufbereitungs-szenarien wurde k_r nach Gleichung (3.3) berechnet. Hierbei wurde die Annahme getroffen, dass die DOC-Entfernung während der UF sowie in den Oxidationsreaktionen mit dem im Wasser vorhandenen Chlor gegenüber der Entfernung durch die NF-Stufe vernachlässigt werden kann.

Zur Bewertung der Genauigkeit der Rechnung in den Validierungsexperimenten wurde der Fehler ϕ mit Hilfe folgender Gleichung in Abhängigkeit vom Mittelwert der Fehlerquadrate und der durchschnittlichen DOC-Konzentration abgeschätzt:

$$\phi = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_{\text{DOC,gemessen}}(t_i) - \rho_{\text{DOC,berechnet}}(t_i))^2}{n}}}{\rho_{\text{DOC,gemessen,Mittelwert}}} \quad (3.8)$$

mit:

n Anzahl der Messpunkte.

Für eine Anzahl von 100 Messpunkten und eine durchschnittlichen DOC-Konzentration von 3 mg/L entspräche der Fehler ϕ beispielsweise

- 0, falls keine Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Werten aufträten
- 0,07 für eine durchschnittliche quadratische Abweichung von 0,2 mg²/L²
- 0,17 für eine durchschnittliche quadratische Abweichung von 0,5 mg²/L²
- 0,33 für eine durchschnittliche quadratische Abweichung von 1 mg²/L².

3.6 Analytische Methoden

3.6.1 Charakterisierung der Membranen und Deckschichten

3.6.1.1 Trenngrenzenbestimmung (MWCO)

Die Bestimmung der Trenngrenzen erfolgte über Filtration von Alkoholen, Zuckern und Polyethylenglykolen (PEG) verschiedener Kettenlängen. Tabelle 3.9 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Substanzen und deren Molmassen (M).

Die Substanzkonzentrationen entsprachen jeweils einem DOC von 2 mg/L. Während der Filtration (Anlage 1) betrug der Moduleingangsdruck 10 bar, die Überströmungsgeschwindigkeit v_{CF} 0,27 m/s und die Temperatur 25 °C. Die Versuche erfolgten jeweils als Doppelbestimmungen (zwei Module pro Membran). In jedem Versuch wurden 3 Feed- sowie 2 Permeatproben pro Modul mit SEC/OCD analysiert (*size exclusion chromatography with organic carbon detection*, Kap. 3.6.3.2). Um in den SEC/OCD Chromatogrammen basisliniengetrennte Peaks zu erhalten, erfolgte die Trenngrenzenbestimmung in drei Durchgängen (Ethanol - Glucose - PEG 1000, Methanol - Maltose - PEG 1550 und Glycerin - Raffinose - PEG 4000). Eine Anpassung der Trennkurve an die experimentell ermittelten Daten zur Berechnung des MWCO wurde mit Hilfe der Software Origin Pro 8G durchgeführt.

Tabelle 3.9: Referenzsubstanzen zur Trenngrenzenbestimmung.

Substanz	<i>M</i> g/mol
Methanol	32
Ethanol	46
Glycerin	92
Glucose	180
Maltose	342
Raffinose	504
PEG 1000	950 - 1050
PEG 1550	1300 - 1600
PEG 4000	3500 - 4500

3.6.1.2 Entfernung und Aufbereitung der Membrandeckschichten

Zur Charakterisierung der Membrandeckschichten wurde ein Teil der Deckschicht nach einer bei GORENFLO ET AL. (2001) beschriebenen Methode mit Hilfe eines Teflonschabers von der Membran entfernt. Die Membranen der Flachkanalmodule (je Versuch mindestens als Duplikat vorhanden) wurden in vier Bereiche geteilt (Abbildung 3.6), wobei jeder Bereich einer speziellen Analyse zugeführt wurde.

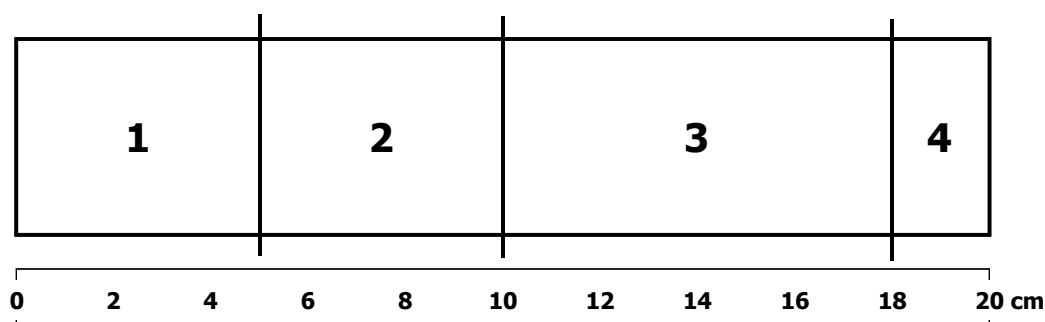


Abbildung 3.6: Einteilung der Membranen für die Charakterisierung des Fouling.

Bei der Untersuchung der einzelnen Bereiche wurde wie folgt vorgegangen:

Bereich 1 (4 x 5 cm), beide Duplikate:

- Abschaben, Trocknen und Wiegen der Deckschicht
- *Charakterisierung des Oberflächenfouling*:
Lösen der Deckschicht in 30 mL NaOH-Lösung (0,01 oder 1 mol/L) für mindestens 48 Stunden;
Homogenisieren mit Ultraschall für mindestens 15 Minuten;

Neutralisation mit HCl, Quantifizierung des organischen Kohlenstoffs (OC, Shimadzu);

Neutralisation mit H_3PO_4 , SEC/OCD-Analyse (nur ausgewählte Proben).

- *Charakterisierung des Porenfoulings:*

Einlegen der Membran ohne Deckschicht in 30 mL NaOH-Lösung (0,01 mol/L) für mindestens 48 Stunden;

Homogenisieren mit Ultraschall für mindestens 15 Minuten;

Neutralisation mit HCl, Quantifizierung des OC (Sievers).

Bereich 2 (4 x 5 cm), beide Duplikate:

- Abschaben und Trocknen der Deckschicht

- *Charakterisierung des Oberflächenfoulings:*

Lösen der Deckschicht in Königswasser (3 mL HNO_3 und 9 mL HCl);

Aufschluss in einem Mikrowellensystem (CEM GmbH, Deutschland) mit Hilfe eines Temperatur-Druckprogramms (von Umgebungsbedingungen auf 5 bar und 100 °C innerhalb von 30 min, 10 min halten, auf 10 bar und 150 °C innerhalb von 10 min, 5 min halten, auf 15 bar und 200 °C innerhalb von 10 min, 10 min halten);

Verdünnung mit MilliQ-Wasser auf 25 mL;

Quantifizierung verschiedener Kationen (ICP-OES, Kap. 3.6.5).

- *Charakterisierung des Porenfoulings:*

Einlegen der Membran ohne Deckschicht in 30 mL HCl-Lösung (0,01 mol/L) für mindestens 48 Stunden;

Homogenisieren in Ultraschall für 15 Minuten;

Quantifizierung verschiedener Kationen (ICP-OES).

Bereich 3 (4 x 8 cm), Duplikat a:

- Abschaben, Trocknen und Wiegen der Deckschicht

- Herstellen eines KBr-Presslings

- FTIR-Analyse des Presslings

- ATR-FTIR-Analyse der Membran.

Bereich 3 (4 x 8 cm), Duplikat b:

- Trocknen der Membran mit Deckschicht

- ATR-FTIR-Analyse.

Bereich 4 (4 x 2 cm), beide Duplikate:

- Trocknen der Membran mit Deckschicht

- Kontaktwinkelanalyse

- REM und EDX-Analyse.

Dabei unterschieden sich die an verschiedenen Membrandeckschichten in den Bereichen 3 und 4 durchgeführten Analysen in Abhängigkeit vom Rohwasser und vom Versuchsziel. Die Ergebnisse der FTIR-Messungen werden im Folgenden nicht diskutiert. Abbildung 3.7 fasst die Vorgehensweise bei der Deckschichtcharakterisierung grafisch zusammen.

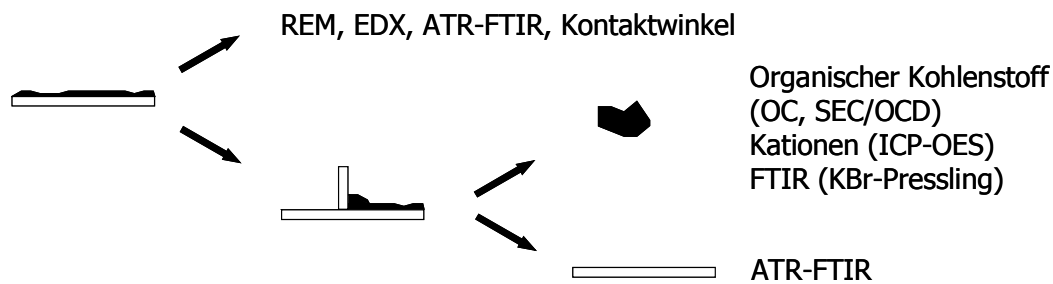


Abbildung 3.7: Vorgehensweise bei der Deckschichtanalyse.

Aus den für Bereich 1 und 2 bestimmten Konzentrationen der Deckschicht-Lösungen wurde mit Hilfe von Gleichung (3.9) für die einzelnen Elemente deren pro Quadratmeter Membranfläche abgelagerte Masse in der Deckschicht ($m_{DS,spez.}$) und in der Membranstruktur ($m_{P,spez.}$) ermittelt.

$$m_{spez.}(i) = \frac{\rho_L(i) \cdot V_L(i)}{A_M} \quad (3.9)$$

mit:

$\rho_L(i)$	Konzentration in der Deckschichtlösung
V_L	Volumen der Deckschichtlösung (25 oder 30 mL)
A_M	Fläche des Membranstücks (0,002 m ²).

Für den Vergleich der Deckschichtbeladung mit den Rohwasserkonzentrationen wurde die pro m² Membranfläche filtrierte Masse der einzelnen Elemente $m_{DS,spez.}(i)$ berechnet:

$$m_{filtriert}(i) = \rho_{Feed}(i) \cdot V_{Permeat} \quad (3.10)$$

mit:

$\rho_{Feed}(i)$	Rohwasserkonzentration der Substanz i
$V_{Permeat}$	bis zum Versuchsende pro m ² Membranfläche fitriertes Permeatvolumen.

3.6.1.3 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) wird zur Aufklärung chemischer Strukturen und funktioneller Gruppen einer Probe eingesetzt. Mit dieser Methode wurden Membranen und Deckschichten vor und nach der Reinigung charakterisiert.

Die Charakterisierung von Membranen erfolgte nach dem Prinzip der ATR-FTIR (abgeschwächte Totalreflexion, engl.: *attenuated total reflection*). Die Membran wurde auf einen ZnSe-Kristall gepresst, durch den der IR-Strahl mehrmals reflektiert und auf diese Weise das Signal verstärkt wurde. Die Messung erfolgte in diesem Fall mit einem MCT-Detektor (Mercury Cadmium Tellurid).

Bei dem Messgerät handelte es sich um ein IFS 55, Equinox der Firma Bruker Optic.

Weiterhin wurden Deckschichtproben von den Membranen abgeschabt, gefriergetrocknet und daraus KBr-Presslinge hergestellt. Diese wurden in einem KBr-Fenster mit Hilfe eines DLATGS-Detektors (*deuterated L-alanine doped triglycine sulphate*) untersucht.

Vor Beginn der Untersuchung wurden neue Membranen für mindestens 72 Stunden in Milli-Q Wasser eingelegt, um das Konservierungsmittel zu entfernen, wobei das Wasser mehrmals gewechselt wurde. Anschließend wurden die Membranen im Trockenschrank bei 30 °C getrocknet.

3.6.1.4 Kontaktwinkelmessung

Als Kontaktwinkel bezeichnet man den Winkel, der sich aufgrund eines Kräftegleichgewichts an der Dreiphasengrenze zwischen Feststoff, Flüssigkeit und Gas ausbildet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der statische Kontaktwinkel nach der *sessile drop* Methode bestimmt. Dabei wird mit Hilfe einer Spritze ein Tropfen (Volumen ca. 1 μL) auf eine Oberfläche (hier: Membran) aufgegeben und der Winkel zwischen der Oberfläche und der Tangente an den tiefsten Punkt des gebildeten Tropfens gemessen. Je größer der Kontaktwinkel ist, um so weniger lässt sich die Probe von Wasser benetzen und umso höher ist ihre Hydrophobie.

Es wurde ein videogestütztes optisches Kontaktwinkelmeßgerät OCA 20 der Firma Dataphysics GmbH verwendet. Das Verhalten des Tropfens ab dem Zeitpunkt der Aufgabe wurde mit Hilfe der in das Gerät integrierten Kamera aufgezeichnet. Die Auswertung der Tropfenkontur erfolgte mit Hilfe der Gerätesoftware nach der Ellipsenmethode.

Um den Einfluss von Inhomogenitäten sowie der Rauigkeit der Membranoberflächen zu minimieren, wurden für jede Membran mindestens 10 Messungen an unterschiedlichen Stellen durchgeführt. Vor der Messung wurden die Membranen für mindestens 72 Stunden in Milli-Q Wasser eingelegt, wobei das Wasser mehrmals getauscht wurde. Anschließend wurden die Membranproben ca. 20 Minuten an der Luft getrocknet, bis der Wasserfilm auf der Membranoberfläche entfernt war. Die Messungen wurden auf der noch feuchten Membranoberflächen durchgeführt, um Veränderungen der Oberflächeneigenschaften durch das Trocknen der Membran auszuschließen.

3.6.1.5 Zetapotenzialmessung

Um die Oberflächenladung der Membranen zu charakterisieren, wurden am Institut Aachener Verfahrenstechnik (AVT) der RWTH Aachen Strömungspotenzialmessungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einem „*streaming potential and zeta potential meter*“ ZetaCAD[®] der Firma CAD Instrumentations. Als Elektrolyt wurde KCl (Konzentration: 1 mmol/L) verwendet. Der pH-Wert wurde über die Zugabe von KOH und HCl eingestellt (pH 3 bis pH 11). Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur (20 ± 2 °C).

Das Zetapotenzial ζ berechnet sich nach der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI-Gleichung mit der Näherung von FAIRBROTHER UND MASTIN (Gleichung (3.11)) aus dem Strömungspotenzial ΔE (SMOLUCHOWSKI 1905, FAIRBROTHER UND MASTIN 1924, NYSTRÖM ET AL. 1989, ELIMELECH ET AL. 1994, CHILDRESS UND ELIMELECH 1996, JACOBASCH ET AL. 1996, FIEVET ET AL. 2003).

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \kappa}{\Delta \rho \cdot \varepsilon_i \cdot \varepsilon_0} \cdot \Delta E \quad (3.11)$$

mit:

η	dynamische Viskosität
κ	spezifische Leitfähigkeit
ε_i	Dielektrizitätskonstante des Mediums
ε_0	Permittivität des Vakuums.

3.6.1.6 Atomic force microscopy (AFM)

Die Topographie der Membranen NF, NP 030, SB 90 und XN 45 wurde am Institut für Nanotechnologie (INT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Campus Nord, mit Hilfe von Atomkraftmikroskopie (AFM, engl.: *atomic force microscopy*) untersucht. Die Messungen erfolgten im Tapping Mode™ mit einem Nanoscope Multimode IIIa AFM (Digital Instruments), das mit einem Ti/Pt gecoateten Silicium-Cantilever ausgestattet war (Mikromasch NSC 15). Im Tapping Mode™ oszilliert der Cantilever senkrecht zur Probe und berührt diese jeweils nur kurz. Dadurch wird eine hochaufgelöste Messung ermöglicht, die nicht durch ein „Hängenbleiben“ des Cantilevers auf der Probe verfälscht wird. Für jede Membran wurden mindestens fünf Wiederholungen an verschiedenen Stellen von gereinigten, luftgetrockneten Membranen durchgeführt. Die abgetastete Oberfläche betrug jeweils 3 µm x 3 µm, die Abtastgeschwindigkeit 3 µm/s.

Eine Auswertung der Scans erfolgte mit der geräteeigenen Software nach der *Planefit*-Methode. Aus den ermittelten Daten für die Auslenkung des Cantilevers in z-Richtung (der Rauigkeit der Probe) wurde für jede Membran nach Gleichung das quadratische Mittel (*RMS*, engl.: *root mean square*) berechnet:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2}{n-1}} \quad (3.12)$$

mit:

<i>RMS</i>	Quadratisches Mittel, hier: Mittelrauwert
n	Anzahl der Messpunkte
z_i	Auslenkung des Cantilevers in z-Richtung zum Zeitpunkt i
\bar{z}	Mittlere Auslenkung des Cantilevers in z-Richtung.

3.6.1.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

In einem Rasterelektronenmikroskop LEO, Typ Gemini 1530 mit Schottky Feldemitter wurden Oberfläche und Querschnitt (Bruchkante) von Membranen mit und ohne Deckschichten auf ihre Oberflächenstruktur untersucht. Mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, ebenfalls LEO, Typ Gemini 1530) wurde qualitativ die elementare Zusammensetzung der Oberflächen oder einzelner Oberflächenstrukturen analysiert. Die Messungen erfolgten im Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT, Campus Süd).

Vor Beginn der Messungen wurden die Proben fixiert, in Hochvakuum gegeben und für einige Minuten mit Platin bedampft.

Für die Untersuchung ihres Querschnitts wurden die Membranen getrocknet, für kurze Zeit in Isopropanol getaucht, in flüssigem Stickstoff mit Hilfe von zwei Pinzetten gebrochen und der Membransupport entfernt (GORENFLO 2003).

3.6.1.8 Fluoreszenzmikroskopie

Zur qualitativen Analyse von Biofouling nach der NF von Schwimmbeckenwasser wurde ein Teil der Deckschichten mit DNA-bindenden Fluoreszenzfarbstoffen markiert und fluoreszenzmikroskopisch analysiert. Die Marker DAPI (4',6-diamidin-2-phenylindol) und SYBR green wurden verwendet, um alle Mikroorganismen einer Probe sichtbar zu machen. Um zwischen lebenden und toten Zellen zu unterscheiden, wurden gleichzeitig SYBR green und PI (Propidium Iodid) als Farbstoffe eingesetzt. SYBR green kann wie DAPI in alle Zellen eindringen, während PI lediglich beschädigte Zellmembranen durchdringen kann. Das Anregungsmaximum von PI liegt nahe dem Emissionsmaximum von SYBR green, so dass bei gleichzeitigem Einsatz von PI und SYBR green durch die Anwesenheit beschädigter Zellen gleichzeitig das rote Fluoreszenzsignal von PI erhöht und das grüne Fluoreszenzsignal von SYBR green herabgesetzt wird.

Die Intensität der einzelnen Farbstoffe in den Proben wurde mit Hilfe eines mit Apotomtechnik ausgestatteten Epifluoreszenzmikroskops Axio Imager Z1 (Zeiss) qualitativ bestimmt.

3.6.2 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Temperatur

Der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit (ELF) wurden mit verschiedenen Elektroden und Messgeräten der Firma WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH) bestimmt. Die Geräte erlaubten jeweils eine gleichzeitige Messung der Temperatur. Die Messwerte der ELF wurden geräteintern auf eine Referenztemperatur von 25 °C korrigiert. Die pH-Werte werden in dieser Arbeit stets mit der Temperatur der Probe zum Messzeitpunkt angegeben.

3.6.3 Organischer Kohlenstoff

3.6.3.1 Quantifizierung des gelösten (DOC) und gesamten (TOC) organischen Kohlenstoffs (*off-line*)

In Abhängigkeit von der erwarteten Konzentration erfolgte die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mit einem Organic Carbon Analyzer 820 PMT der Firma Sievers (Ionic Instruments) oder mit einem Shimadzu TOC-Analyzer TOC-V_{CSN} (Shimadzu Scientific Instruments).

Der Sievers TOC Analyzer arbeitet nach dem Prinzip der nasschemischen Oxidation. Bei dieser Messmethode werden die Proben automatisch mit Phosphorsäure angesäuert ($\text{pH} < 2$) und mit Ammoniumperoxodisulfat als Oxidationsmittel versetzt. Von einem Teil der Probe wird das entstandene CO_2 , das in Wasser gelöst als HCO_3^- vorliegt, konduktometrisch bestimmt (gesamter anorganischer Kohlenstoff TIC). Für den anderen Teil der Probe erfolgt eine Oxidation des organischen Kohlenstoffs bei 40 °C unter UV-Bestrahlung. Das für diesen Teilstrom entstandene CO_2 (gesamter Kohlenstoff TC) wird in einer zweiten Leitfähigkeitsmesszelle quantifiziert und aus der Differenz mit dem TIC der TOC-Gehalt der Probe errechnet. Das Messgerät war in einem Konzentrationsbereich bis 5 mg/L OC kalibriert (Referenzsubstanz: Kaliumhydrogenphthalat KHP).

Proben mit einem sehr hohen Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (Grundwasser) wurden vor der Analyse extern mit Phosphorsäure auf einen $\text{pH-Wert} \leq 3$ angesäuert und für mindestens 5 Minuten mit Stickstoff begast. Auf diese Weise wurde der TIC in Form von gasförmigem CO_2 bereits vor der Messung aus der Probe entfernt, da eine vollständige Umwandlung des TIC zu CO_2 im Gerät bei sehr hohen TIC-Konzentrationen nicht gewährleistet werden konnte.

Schwimmbeckenwasserproben wurden direkt nach der Probenahme mit Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) versetzt, um das noch vorhandene freie Chlor zu reduzieren und eine Weiterreaktion mit dem TOC im Zeitraum zwischen Probenahme und Messung zu verhindern. Die Dosierung erfolgte im 5- bis 10-fachem stöchiometrischen Überschuss. Dadurch ließ sich einerseits eine vollständige Reduktion des aktiven Chlors gewährleisten und andererseits eine negative Beeinflussung der nasschemischen Oxidation im Messgerät durch zu hohe Konzentrationen an Reduktionsmittel in der Probe ausschließen.

Die Analyse von Proben mit höheren OC-Gehalten ($\rho(\text{DOC}) > 5\text{ mg/L}$) erfolgte mit einem Shimadzu TOC-Analyzer, der nach der thermischen Oxidationsmethode arbeitet. Zur Entfernung des anorganischen und des flüchtigen Kohlenstoffs wird die Probe angesäuert und entgast. Anschließend erfolgt die Oxidation in einem Verbrennungsrohr bei 680 °C . Das entstandene CO_2 wird in einem IR-Detektor quantifiziert.

Für die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) wurden die Proben vor der Messung über einen $0,4\text{ }\mu\text{m}$ Polycarbonatfilter filtriert. In den ultra- und nanofiltrierten Proben entspricht der DOC dem TOC und wird im Folgenden als DOC bezeichnet. Da eine $0,4\text{ }\mu\text{m}$ Filtration von Schwimmbeckenwasser in wiederholten Überprüfungen keine signifikante Änderung der TOC-Konzentration verursachte, kann davon ausgegangen werden, dass der im Schwimmbeckenwasser vorliegende organische Kohlenstoff zum

überwiegenden Teil in gelöster Form vorlag. Aus diesem Grund wird die gemessene TOC-Konzentration der Schwimmbeckenwasserproben im Folgenden als DOC bezeichnet.

3.6.3.2 SEC-OCD/UV

Zur Charakterisierung der Größenverteilung der organischen Substanzen in einigen Rohwasser-, Permeat- und Deckschichtproben wurde die Kopplung von Größenausschlusschromatographie und DOC-Detektion (SEC/OCD, engl.: *size exclusion chromatography organic carbon detection*) eingesetzt (HUBER UND FRIMMEL 1992).

Das Gerät kann im Bypass- und im Säulen-Betrieb gefahren werden, wobei der Bypass-Betrieb eine Quantifizierung des gesamten DOC ermöglicht. Im Säulenbetrieb findet eine gelchromatographische Auftrennung der DOC-Fractionen vor allem nach der Molekülgröße statt. Größere Moleküle, die nicht in kleine Poren des Gels eindringen können, treten aufgrund des kürzeren zurückgelegten Weges zuerst aus der Säule aus. Allerdings können Sekundäreffekte wie hydrophobe oder elektrostatische Wechselwirkungen den Transport durch die Säule beeinflussen (HUBER UND FRIMMEL 1996). Nach der Säule erfolgt die Detektion der UV-Absorption, der Fluoreszenz und der elektrischen Leitfähigkeit. Anschließend wird die Probe in einem Dünnfilmreaktor nasschemisch oxidiert und das gebildete CO₂ über Infrarot-Absorption quantifiziert.

Als Trennsäule wurde eine TSK HW 50S mit den Abmaßen 250 x 20 mm eingesetzt. Eine Lösung mit 1,5 g/L Na₂HPO₄ · 2 H₂O und 2,5 g/L KH₂PO₄ diente als Eluent. Die Flussrate betrug 1 mL/min.

Proben mit geringer elektrischer Leitfähigkeit wurden vor der Messung durch Zugabe von Phosphatpuffer gepuffert. Die Leitfähigkeit der gepufferten Proben entsprach mit 2,8 mS/cm der des Eluenten.

3.6.3.3 On-line Messungen des DOC-Belastungsverlaufs im Schwimmbad

Ein TOC-Analysegerät 820 PMT der Firma Sievers (Ionics instruments) wurde am Kinderbecken ($V = 9 \text{ m}^3$) eines öffentlichen Hallenbades (Bad 2) installiert, um den Belastungsverlauf kontinuierlich über einen Zeitraum von mehreren Wochen zu verfolgen. Das Aufbereitungsverfahren bestand aus den Verfahrensschritten Flockung/Sandfiltration/Chlorung und war mit dem Nichtschwimmerbecken ($V = 150 \text{ m}^3$) gekoppelt. Die jeweiligen Aufbereitungsvolumenströme (Q_{AB}) betragen 40 und 150 m³/h, die Becken wurden in Übereinstimmung mit DIN 19643 von unten nach oben durchströmt. Vor der Messung wurde das Wasser ultrafiltriert (150 kDa, PES, Microdyn-Nadir). Da die OC-Konzentrationen vor und nach der UF-Membran in mehrmaligen Überprüfungen keine signifikanten Unterschiede aufwiesen, werden die Messwerte im Folgenden als DOC-Konzentrationen des Kinderbeckens bezeichnet. Die Messungen sollten der Bestandsaufnahme für die Planung möglicher Verbesserungen des Aufbereitungsprozesses dienen. Aufgrund der Kopplung zweier Kreisläufe konnten die Modellrechnungen zum Belastungsverlauf in Schwimmbädern (Kap. 3.5.2) anhand dieser Messungen nicht validiert werden.

Für die Validierung des Berechnungsmodells wurde das Messgerät in einem Schulbad (Bad 3) installiert, das lediglich aus einem Becken bestand ($V = 240 \text{ m}^3$; $Q_{AB} = 100 \text{ m}^3/\text{h}$). Das Becken war längs durchströmt, das Aufbereitungsverfahren bestand ebenfalls aus den Verfahrensschritten Flockung/Sandfiltration/Chlorung. Als Füllwasser diente Leitungswasser, das täglich nach Schließung des Bades zugegeben wurde. Während des Messzeitraums wurde die jeweils zugegebene Füllwassermenge aufgezeichnet. Die Zahl der Schwimmer (Schulklassen, Vereine und Badegäste) wurde vom zuständigen Lehrer, Trainer oder Bademeister in Zeitintervallen $\leq 2 \text{ h}$ notiert. Am Eingang des Messgeräts befand sich ein Filter ($5 \mu\text{m}$), um ein Verstopfen der geräteinternen Kapillaren während der Messung zu vermeiden.

Die TOC-Konzentrationen wurden im 6-Minuten Intervall gemessen und für die Berechnung des Belastungsverlaufs über 30 Minuten gemittelt.

3.6.4 Anionen (Ionenchromatographie)

Die Konzentration der Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat in wässrigen Proben wurde ionenchromatographisch (IC) mit einem IC 790 (Methrom) bestimmt. Dieser arbeitet nach dem Prinzip der Einsäulentechnik mit einer Anionenaustauscher-Säule als stationärer Phase (Metrosep Anion Dual 2; $75 \times 4,6 \text{ mm}$; Polymethacrylat mit quarternären Ammoniumgruppen). Die Trennung erfolgte isokratisch. Als Eluent diente eine Lösung mit 2 % Acetonitril in 5 mmol/L Phthalsäure. Nach der Trennung wurden die Anionen konduktometrisch detektiert.

3.6.5 Kationen (ICP-OES)

Die Quantifizierung verschiedener Kationen und Elemente in wässrigen Proben sowie in Deckschichtproben nach Königswasseraufschluss und Verdünnung erfolgte mittels ICP-OES (Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Anregungsquelle) mit einem Vista-PRO CCD Simultaneous ICP-OES der Firma Varian. Bei dieser Technik wird die Probe in einem Trägergas (Argon) zerstäubt und als Aerosol in ein Argon-Plasma eingetragen ($T \approx 6800 \text{ °C}$), wo die Atome der Probe atomisiert sowie angeregt werden. Nach der Anregung sendet jedes Element magnetische Wellen charakteristischer Wellenlänge aus, die mit Hilfe des CCD-Detektors (engl.: *charge-coupled device*) quantifiziert werden können. Vor der Messung wurden die wässrigen Proben mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert, um sicherzustellen, dass alle Metalle in Lösung bleiben (1 % HNO_3). Die Bestimmungsgrenzen lagen je nach Element zwischen 3 und $20 \mu\text{g/L}$.

3.6.6 Organische Spurenstoffe

Pestizide und pharmazeutisch aktive Substanzen im Rohwasser und in den NF-Permeaten wurden über HPLC-MS/MS identifiziert und quantifiziert (Kopplung von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion). Das System bestand aus einem HP 1100 Chromatographiesystem (Agilent Technologies) und einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer API 3000 (Applied Biosystems/MDS Sciex).

Die unter pH-Neutralbedingungen neutralen und negativ geladenen Moleküle wurden mit Hilfe einer Säule Synergi 4u Polar RP 80Å der Firma Phenomenex getrennt, während bei den positiv geladenen Substanzen Terbutalin und Salbutamol eine Säule Nucleodur C18 Pyramid von Macherey-Nagel zum Einsatz kam. Tabelle 3.10 zeigt die wichtigsten Bedingungen der HPLC-Methoden.

Tabelle 3.10: HPLC-Bedingungen bei der Quantifizierung der Pestizide und pharmazeutisch aktiven Substanzen (PhAC).

	neutrale und negativ geladene Moleküle	positiv geladene Moleküle
HPLC		
Säule	Synergi Polar RP 80 Å; 250 x 4,6 mm, $d_p = 4\mu\text{m}$, (Phenomenex)	Nucleodur C18 Pyramid; 250 x 3,0 mm, $d_p = 5\mu\text{m}$, (Macherey-Nagel)
Eluenten	A: MilliQ + 2 mm NH ₄ -Acetat B: Acetonitril + 2 mm NH ₄ -Acetat	A: MilliQ + 2 mm NH ₄ -Acetat B: Acetonitril + 2 mm NH ₄ -Acetat
Fluss	1 mL/min	0,6 mL/min
Injektionsvolumen	20 μL	20 μL
Gradientenprogramm	in 10 min von 10 % B auf 100 % B 5 min isokratisch bei 100 % B Post-Time: 5 min bei 10 % B	in 10 min von 10 % B auf 100 % B 5 min isokratisch bei 100 % B Post-Time: 5 min bei 10 % B

Nach der Trennung wurden die Analyten mit Hilfe einer Elektrospray-Ionenquelle (TurbolonSpray™, Applied Biosystems / MDS Sciex) ionisiert. Die anschließende Quantifizierung erfolgte über eine MRM-Methode (engl.: *multiple reaction monitoring*) mit jeweils zwei Massenübergängen. Die Bedingungen während der Elektrospray-Ionisation (ESI) und der Massenspektrometrie sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst.

Um den Einfluss von Matrixeffekten auf die Quantifizierung der organischen Spurenstoffe zu minimieren, wurden die Kalibrierungen in den jeweiligen Rohwässern durchgeführt.

Die Bestimmungsgrenzen des Messgeräts lagen je nach Analyt und Wassermatrix zwischen 5 und 20 $\mu\text{g/L}$. Bei Rohwasserkonzentrationen der einzelnen Substanzen von 100 $\mu\text{g/L}$ konnten in den meisten Fällen auch die Permeatkonzentrationen direkt analysiert werden. In Versuchen mit geringerer Feedkonzentration (5 $\mu\text{g/L}$ je Substanz) lagen insbesondere die Konzentrationen der Permeate unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Alle Proben dieser Versuche wurden über Festphasenextraktion (SPE, engl.: *solid phase extraction*) mit Chromabond HR-X Säulen (Macherey-Nagel) angereichert (Säulenmaterial: hydrophobes Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer, $d_p = 85\mu\text{m}$, Porenweite: 55 bis 60 Å). Die Konditionierung der Säulen erfolgte nacheinander mit 5 mL Aceton, 5 mL Acetonitril, 5 mL Methanol und 2 x 5 mL Milli-Q-Wasser (pH 3). Das für den gewünschten Anreicherungsfaktor benötigte Volumen der Probe wurde nach und nach auf die Säule gegeben. Anschließend wurden die Säulen im Stickstoffstrom getrocknet.

Tabelle 3.11: ESI- und MS-Bedingungen bei der Quantifizierung der Pestizide und pharmazeutisch aktiven Substanzen. (A): HPLC-Methode für neutrale und negativ geladene Moleküle; (B): HPLC-Methode für positiv geladene Moleküle.

ESI					
Ionisierungs- spannung					- 5000 V
Zerstäuber- gasfluss					1,31 L/min
Turbo- Gasfluss					6 L/min
Gas- temperatur					450 °C
Curtain- gasfluss					0,95 L/min
MS/MS					
Kollisions- gasdichte					$2,19 \times 10^{17}$ N ₂ -Moleküle cm ⁻²
Massen- übergänge	Acephat	[M+H ⁺] ⁺	184,0	→ 143,0; 125,0	(A)
	Atrazin	[M+H ⁺] ⁺	216,1	→ 174,3; 104,3	(A)
	Bentazon	[M-H ⁺] ⁻	239,0	→ 132,3; 197,2	(A)
	Carbamazepin	[M+H ⁺] ⁺	237,0	→ 194,3; 165,4	(A)
	Clofibrinsäure	[M-H ⁺] ⁻	213,0	→ 126,9; 85,0	(A)
	Ibuprofen	[M-H ⁺] ⁻	205,0	→ 158,9; 161,1	(A)
	Isoproturon	[M+H ⁺] ⁺	207,3	→ 72,1; 165,5	(A)
	MCPA	[M-H ⁺] ⁻	199,0	→ 141,2; 155,0	(A)
	Metamitron	[M+H ⁺] ⁺	203,2	→ 104,1; 175,2	(A)
	Pirimicarb	[M+H ⁺] ⁺	239,1	→ 72,2; 182,4	(A)
	Primidon	[M+H ⁺] ⁺	219,2	→ 162,2; 119,3	(A)
	Propham	[M+H ⁺] ⁺	180,1	→ 138,2; 120,4	(A)
	Pyroquilon	[M+H ⁺] ⁺	174,1	→ 117,1; 132,2	(A)
	Salbutamol	[M+H ⁺] ⁺	240,2	→ 148,1; 166,4	(B)
	Terbutalin	[M+H ⁺] ⁺	226,2	→ 152,1; 170,3	(B)
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.					

Zur Elution wurden 5 mL Acetonitril und 5 mL Aceton auf die Säule gegeben. Das Eluat wurde bei 41 °C im Stickstoffstrom vollständig eingedampft. Zur Aufnahme dienten Acetonitril und Milli-Q-Wasser (pH 3) im Verhältnis 40 : 60. Das für den jeweiligen Anreicherungsfaktor benötigte Volumen wurde zugegeben, die Probe auf einem Vortex-Mischer gemischt und für die HPLC-MS/MS-Messung abgefüllt. Auch bei der Festphasenextraktion wurde die Kalibrierung mit der Feedmatrix des jeweiligen Versuchs angesetzt.

3.6.7 An Aktivkohle adsorbierbare, organisch gebundene Halogene (AOX)

AOX-Werte wurden mit Hilfe eines TOX Analyzer Euroglas ECS 1200 (Thermo Electron GmbH) nach EN ISO 9562 (2005) bestimmt. 100 mL einer Probe wurden mit HNO₃ angesäuert (pH < 2) und mit 5 mL einer Natriumnitrat-Salpetersäure Lösung (0,2 mol/L NaNO₃ und 0,02 mol/L HNO₃) versetzt. Nach Zugabe von 50 mg Pulveraktivkohle wurden die Proben in einem geschlossenen 250 mL Erlmeyerkolben für mindestens 24 h horizontal geschüttelt. Anschließend wurde die beladene Aktivkohle über eine Glasfritte abfiltriert, zur Entfernung von adsorbierten Halogenidionen mehrmals mit einer Nitratwaschlösung (0,01 mol/L, pH ≈ 1,7) gewaschen und in dem TOX Analyzer bei 1000 °C verbrannt. Dabei bildeten die organisch gebundenen Halogene Halogenwasserstoffe, die über eine microcoulometrische Titration quantifiziert wurden.

Bei der Bestimmung des AOX-Bildungspotenzials (Kap. 3.6.9) wurden die Proben vor der AOX-Messung für mindestens 5 Minuten im Stickstoffstrom begast, um flüchtige Verbindungen wie THM aus der Probe zu entfernen. Vor der Detektion des AOX in Feed- und Permeatproben der NF-Versuche im Schwimmbad wurden die Proben nicht begast. Tabelle 13.3 im Anhang zeigt eine Gegenüberstellung von AOX-Messungen für verschiedene Proben des untersuchten Schwimmbeckens mit und ohne Begasung. Der Anteil an flüchtigen Verbindungen lag zwischen 5 und 16 %.

3.6.8 Trihalogenmethane

Die Analyse der THM erfolgte gaschromatographisch (HP 6890 Agilent Technologies). Die Analyten wurden über die *headspace*-Methode in die Gasphase überführt, indem 10 mL der Wasserprobe in einem 20 mL Probengefäß erhitzt und geschüttelt wurden. Mit einer Spritze wurde 1 mL der Gasphase entnommen. Anschließend erfolgte eine Kryofokussierung durch Abkühlen in der Injektoreinheit (Temperatur: -40 °C), die mit einem glasfasergefüllten *liner* bestückt war. Nach Abschluss der Probenaufgabe wurde die Injektionseinheit mit einer Geschwindigkeit von 12 °C/s von -40 °C auf 250 °C aufgeheizt und die Probe gelangte zusammen mit dem Trägergas (N₂, 1 mL/min) auf die Säule (DB-5MS, Agilent Technologies; 30 m x 0,25 mm; stationäre Phase: 5 % Phenylmethylsiloxan, Filmdicke 0,25 µm). Während der Säulenpassage erfolgte die Trennung der Analyten unterstützt durch ein Temperaturprogramm (6 Minuten 40 °C; 30 °C/Minute bis 175 °C; 1 Minute 175 °C). Anschließend wurden die halogenierten Substanzen mit Hilfe eines Elektroneneinfangdetektors quantifiziert.

Die Konzentrationen der verschiedenen detektierten THM wurden auf die Molmasse von Chloroform umgerechnet und summiert. Die Summe der Chloroformäquivalente wird im Folgenden als THM angegeben.

Bei der Probenahme wurden die verwendeten Glasgefäße luftblasenfrei befüllt und mit einem Teflonseptum verschlossen, um einen Verlust der leichtflüchtigen Verbindungen vor der Messung zu verhindern. In den Gefäßen wurde zur Elimination des freien Chlors vor der Probenahme das Reduktionsmittel Natriumthiosulfat im Überschuss vorgelegt.

3.6.9 AOX- und THM-Bildungspotenziale

AOX- und THM Bildungspotenziale in Füllwasser-, Feed- und Permeatproben wurden nach DVGW-ARBEITSBLATT W 295 (1997) bestimmt. Die Probenahme erfolgte ohne Zugabe von Natriumthiosulfat in chlorzehrungsfreien Gefäßen. Die Proben wurden jeweils als Doppelbestimmung in braune Steilbrustflaschen gefüllt und 20 mg/L freies Chlor aus konzentrierter NaOCl-Lösung (ca. 12 % freies Chlor) zugegeben. Durch Zugabe einiger Glasperlen wurde eine gute Durchmischung der Lösungen sichergestellt. Die Flaschen wurden luftblasenfrei verschlossen und für 46 h auf einem Laborschüttler bei Raumtemperatur über Kopf durchmischt. Nach dem Ende der Reaktionszeit wurde der Restchlorgehalt bestimmt und die Chlorungsreaktion durch Zugabe einer überstöchiometrischen Menge an Natriumthiosulfat gestoppt. Für die Bestimmung der gebildeten THM wurden die Proben luftblasenfrei in Glasgefäße gefüllt und mit Teflonsepten verschlossen. Die Quantifizierung von THM und AOX erfolgte nach Kap. 3.6.7 und 3.6.8.

4 Ergebnisse der Membrancharakterisierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen Charakterisierungsverfahren detailliert vorgestellt. Tabelle 13.5 im Anhang zeigt einen Überblick über alle untersuchten Membraneigenschaften.

4.1 *Molecular weight cut-off (MWCO)*

Über Filtration von Polyethylenglykolen, Zuckern und Alkoholen in einer Flachkanalzellenanlage (Anlage 1) wurden die Trennkurven der acht untersuchten Membranen aufgenommen und daraus der MWCO bestimmt. Abbildung 4.1 zeigt die Trennkurven einer Membran mit scharfer (DK, a) und einer Membran mit diffuser Trenngrenze (NP 030, b). Die Trennkurven der übrigen Membranen befinden sich im Anhang (Abbildung 13.2). Die Membranen CG, DL, NF, NF 270, SB 90 und XN 45 weisen ähnlich wie DK scharfe Trenngrenzen auf.

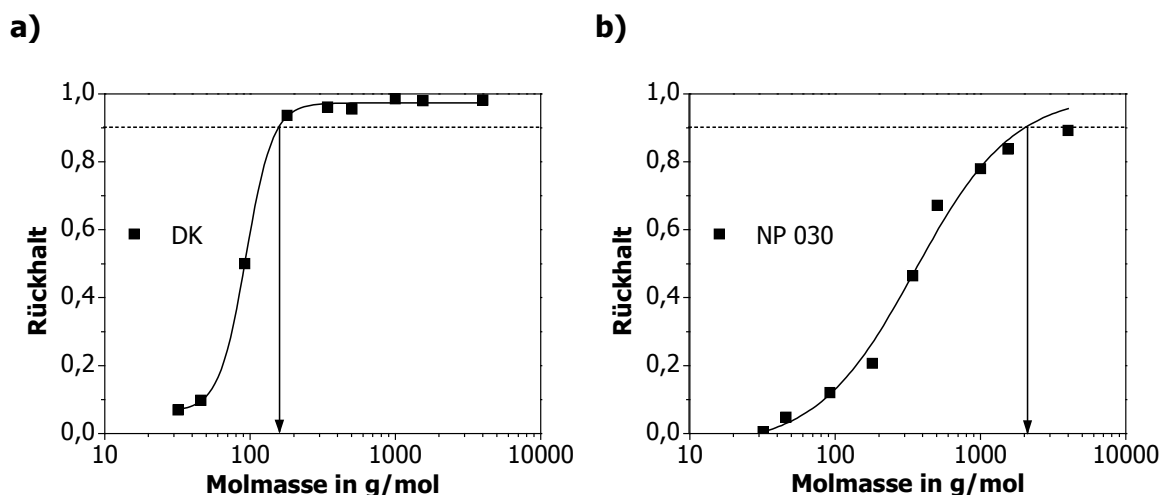


Abbildung 4.1: Bestimmung des MWCO der Membranen DK (a) und NP 030 (b). Symbole: Messwerte; durchgezogene Linien: Anpassung der experimentellen Daten; gestrichelte Linie: 90 % Rückhalt; Pfeil: ermittelter MWCO der Membran.

Zur Berechnung des MWCO erfolgte mit Hilfe von Gleichung (4.1) eine sigmoidale Anpassung an die experimentell ermittelten Rückhalte (Origin Pro 8G, Modell: Logistic).

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p} \quad (4.1)$$

Für die Membranen CG, DK, DL, NF, NF 270, SB 90 und XN 45 wurden bei der Anpassung die vier Parameter A_1 , A_2 , x_0 und p variiert. Tabelle 13.4 im Anhang fasst die entsprechenden Werte zusammen. Da die Membran NP 030 unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine diffuse Trenngrenze aufwies und bei dem größten eingesetzten Molekül (PEG 4000) lediglich einen Rückhalt von 89,2 % erreichte, führte in diesem Fall eine Anpassung bei freier Wahl aller Parameter zu einer Asymptote bei 0,88. Dadurch ergab sich kein Schnittpunkt zwischen der Funktion und der Geraden $y = 0,9$, welcher dem MWCO entspräche. Bei NP 030 wurde aus diesem Grund $A_2 = 1$ gewählt (Abbildung 4.1 und Tabelle 13.4). Der sich so ergebende MWCO liegt bei 2016 g/mol. Tabelle 4.1 zeigt den MWCO, der für die unterschiedlichen Membranen ermittelt wurde.

Tabelle 4.1: Ermittelter MWCO der untersuchten Membranen (10 bar, 25 °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s).

MWCO	
g/mol	
CG	234
DK	157
DL	321
NF	227
NF 270	167
NP 030	2016
SB 90	311
XN 45	410

Die Trenngrenzen der Membranen CG, DK, NF und NF 270 liegen im Bereich von 200 g/mol. Wie nach den Herstellerangaben für den MgSO₄-Rückhalt zu erwarten (Tabelle 3.5), liegt der MWCO bei DL und XN 45 jeweils etwas höher. Für NP 030 wird vom Hersteller ein MWCO von 400 g/mol angegeben, der bei einer transmembranen Druckdifferenz von 40 bar erreicht wird. Die große Differenz lässt sich mit den unterschiedlichen Betriebsbedingungen erklären und verdeutlicht die Notwendigkeit von Versuchen unter gleichen Bedingungen für den Vergleich unterschiedlicher Membranen. Nach RUPPRICHT (2008) verhält sich NP 030 bei

Drücken unterhalb von 10 bar eher wie eine dichte Ultrafiltrationsmembran. Nach dem Lösungs-Diffusionsmodell steigt bei der NF der Rückhalt mit zunehmendem Druck aufgrund eines steigenden Lösemittelflusses durch die Membran (Gl. (2.8)). Es kann davon ausgegangen werden, dass bei NP 030 bei höheren Drücken zusätzlich eine Kompaktierung der Membran erfolgt, welche die Membranstruktur für gelöste Substanzen undurchlässiger macht. (siehe auch Kap. 7.2.3).

4.2 Clean water flux (CWF) und Membranwiderstand

Um die Permeabilität der Membranen ohne den Einfluss von osmotischem Druck und Konzentrationspolarisation zu untersuchen, wurde der CWF in Filtrationsversuchen mit demineralisiertem Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken bestimmt (Tabelle 4.2 für 10 bar und 20 °C).

Tabelle 4.2: Clean water flux, Permeabilität (P) und intrinsischer Widerstand (W_M) der untersuchten Membranen (10 bar, 20 ± 0,5 °C).

	J(CWF) L/(m ² h)	P L/(m ² h bar)	W_M 10 ¹³ ·1/m
CG	24,0 ± 0,2	2,4 ± 0,0	15,0
DK	30,3 ± 1,7	3,0 ± 0,2	11,9
DL	41,7 ± 2,8	4,2 ± 0,3	8,6
NF	68,1 ± 1	6,8 ± 0,1	5,3
NF 270	134,5 ± 1,8	13,5 ± 0,2	2,7
NP 030	21,3 ± 1,3	2,1 ± 0,1	16,9
SB 90	22,0 ± 8,7	2,2 ± 0,9	16,4
XN 45	49,1 ± 3,1	4,9 ± 0,3	7,3

Aufgrund von Unregelmäßigkeiten im Herstellungs- und Verarbeitungsprozess können Schwankungen in der Permeabilität der Membranen auftreten. So geben beispielsweise die Firmen DOW und TriSep in Datenblättern zu Modulen der Membranen NF 270 bzw. XN 45 mögliche Schwankungen des Permeatflusses von bis zu 15 % an. Für die meisten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Membranen wurde in den Versuchen eine gute Reproduzierbarkeit des CWF festgestellt. Die größten Differenzen zeigte SB 90. Für diese Membran liegt der Variationskoeffizient mit 0,4 um eine Größenordnung über dem der anderen Membranen.

Die höchsten Permeabilitäten weisen die PA- und PPI-Membranen NF 270, DK, DL, XN 45 und NF auf. Dies lässt sich unter anderem auf die höhere Hydrophilie dieser Membranen zurückführen (Kap. 4.3). Die relativ hydrophobe Membrane NP 030 hat die niedrigste Permeabilität. Im Vergleich mit den Daten in Tabelle 4.1 zeigt sich, dass bei den untersuchten Membranen der Einfluss des MWCO auf die Permeabilität als deutlich geringer einzuschätzen ist als der Einfluss von Membranmaterial und Herstellungsprozess. Lediglich

bei den beiden PA-Membranen des Herstellers Osmonics, die vermutlich auf ähnliche Weise hergestellt wurden, lassen sich Flux und MWCO positiv korrelieren. Die Abweichung zu den anderen PA-/PPI-Membranen (NF, NF 270 und XN 45) lassen sich durch Unterschiede in der Membranstruktur (Dicke, Stützschiicht) sowie mit einer unterschiedlichen Funktionalisierung der Membranoberfläche erklären (NAYLOR 1996).

Abbildung 13.3 und Abbildung 13.4 im Anhang zeigen den Einfluss von Druck bzw. Temperatur auf Flux und Permeabilität exemplarisch für die Membranen NF 270, DK und DL. Die Abhängigkeit des Fluxes vom Druck wurde herangezogen, um geeignete Drücke für die Untersuchung des Foulings verschiedener Membranen bei gleichem Anfangsflux zu finden (Kap. 5.1.2). Über den untersuchten Druckbereich (2 bis 20 bar) blieb die Permeabilität relativ konstant. Wie erwartet nahm die Permeabilität aller Membranen mit steigender Temperatur zu. Dieser Effekt ist auf die niedrigere Viskosität des Wassers bei höheren Temperaturen zurückzuführen. Die Steigung der Permeabilität mit der Temperatur nahm mit zunehmendem CWF der Membran zu und mit zunehmendem Betriebsdruck ab.

4.3 Hydrophobie

Die Hydrophobie von Membranoberflächen kann deren Flux-, Fouling- und Rückhalteeigenschaften beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Hydrophobie der untersuchten Membranen über die Messung des Kontaktwinkels zwischen Milli-Q Wasser, Luft und noch feuchter Membranoberfläche bestimmt (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Kontaktwinkel θ der untersuchten Membranen ($n=10$).

	Mittelwert	Standardabweichung
	grad	grad
CG	65	4
DK	29	3
DL	36	7
NF	29	2
NF 270	32	4
NP 030	71	4
SB 90	65	1
XN 45	33	4

Die PPI- und PA-Membranen NF, NF 270, DK, DL und XN 45 (TriSep) zeigen den geringsten Kontaktwinkel und damit die größte Hydrophilie. Dies korrespondiert mit den relativ hohen Permeabilitäten dieser Membranen (Tabelle 4.2). Die Kontaktwinkel der CA-Membranen CG und SB 90 liegen deutlich höher. Die hydrophobsten Eigenschaften weist nach den Kontaktwinkelmessungen die PES-Membran NP 030 auf. Dies korreliert mit deren niedriger Permeabilität trotz ihres relativ hohen MWCO.

4.4 Zetapotenzial

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zetapotenzialmessungen zur Abschätzung der Oberflächenladung der Membranen NF, NP 030, SB 90 und XN 45 durchgeführt. Werte für das Zetapotenzial der Membranen CG, DK, DL und NF 270 wurden der Literatur entnommen (NORBERG 2003, NORBERG ET AL. 2007).

Neben der Oberflächenladung und dem pH-Wert beeinflussen verschiedene weitere Faktoren das Ergebnis von Zetapotenzialmessungen. Zu nennen sind hier unter anderem das verwendete Messgerät, die Dimensionen des Strömungskanal sowie die Art und Konzentration des Elektrolyten (JACOBASCH UND SCHURZ 1988, FIEVET ET AL. 2003, ARTUG ET AL. 2007). Dies führt dazu, dass in der Literatur teilweise unterschiedliche Werte für das Zetapotenzial einer Membran bei gleichem pH-Wert angegeben werden (z. B. BOUSSU ET AL. 2006 (ca. -13 mV), ARTUG ET AL. 2007 (≤ -30 mV), SIMON ET AL. 2009 (ca. -5 mV) für NF 270 bei pH = 6). Aus diesem Grund sollten für einen Vergleich verschiedener Membranen nur Werte aus einer Quelle herangezogen werden. Die gemessenen Werte der Membranen NF, NP 030, SB 90 und XN 45 sind mit den Daten für CG, DK, DL und NF 270 von NORBERG (2003) also quantitativ nicht vergleichbar. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit lediglich getrennt diskutiert, da beide Gruppen für unterschiedliche Anwendungen eingesetzt wurden (NF, NP 030, SB 90 und XN 45: Filtration von Schwimmbeckenwasser; CG, DK, DL, NF 270: Filtration von Grund- und Oberflächenwasser).

Abbildung 4.2 zeigt das Zetapotenzial der Membranen NF, NP 030, SB 90 und XN 45 in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die PPI-Membran NF und die PA-Membran XN 45 zeigen die größte Abhängigkeit des Zetapotenzial vom pH-Wert; die CA-Membran SB 90 die geringste. Die negative Oberflächenladung wird bei **PPI- und PA-Membranen** durch **Carboxylgruppen** hervorgerufen, bei **PES-Membranen** (NP 030) durch **Sulfongruppen**, die jeweils bei höheren pH-Werten zunehmend in dissoziierter Form vorliegen. Bei **PPI- und PA-Membranen** verursachen **Aminogruppen**, die bei niedrigen pH-Werten positiv geladen sind, eine zusätzliche Abhängigkeit der Oberflächenladung vom pH-Wert. Neben der Art der funktionellen Gruppen entscheidet deren Anzahl (Ladungsdichte) über den Wert des Zetapotenzials bei einem bestimmten pH-Wert (SCHAEP UND VANDECASTEELE 2001, BOUSSU ET AL. 2006, ARTUG ET AL. 2007). Weiterhin kann eine negative Ladung durch Adsorption von Anionen an die Membranoberfläche verursacht werden (ELIMELECH ET AL. 1994).

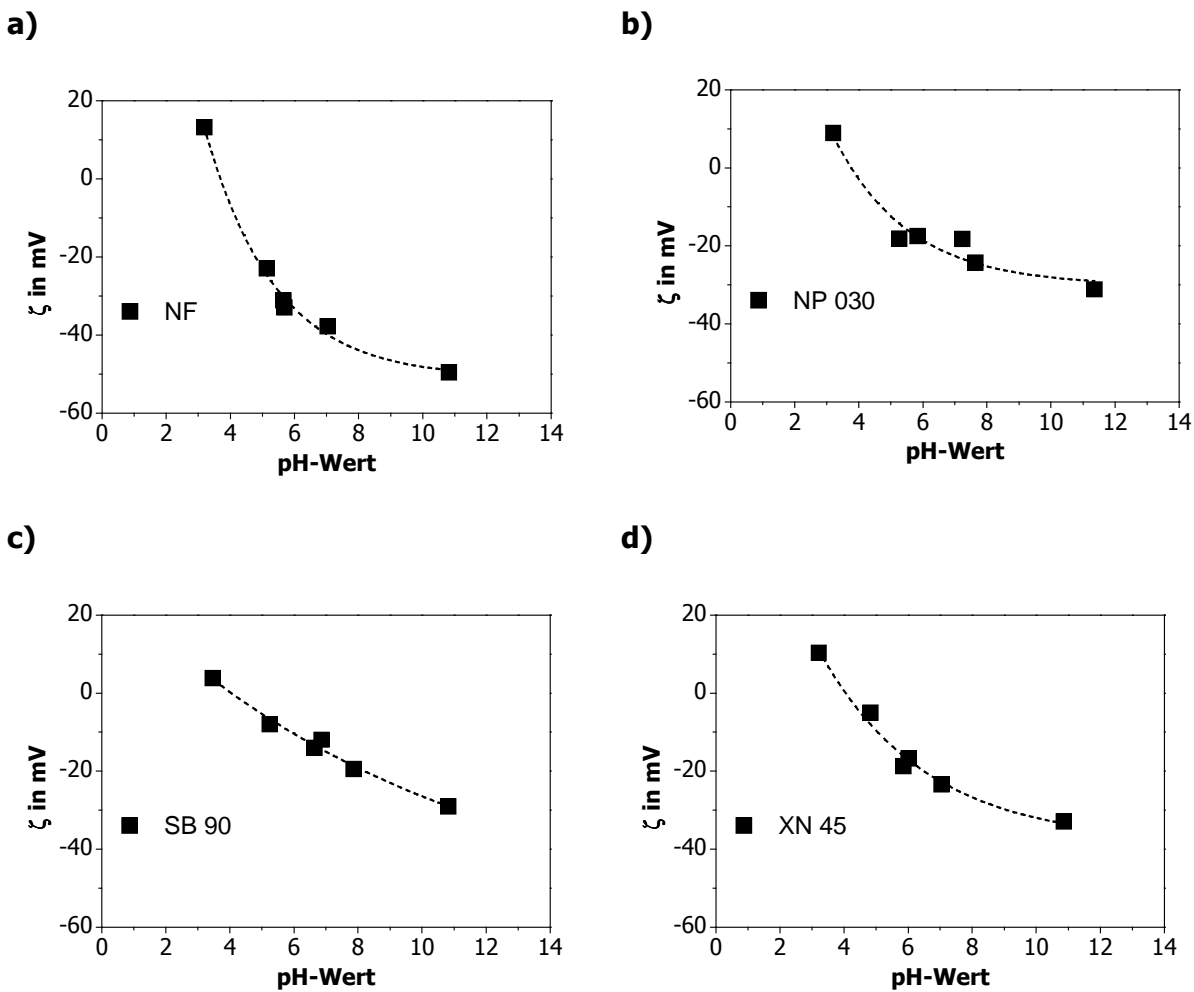


Abbildung 4.2: Zetapotenzial der Membranen a) NF, b) NP 030, c) SB 90 und d) XN 45 bei verschiedenen pH-Werten ($c(\text{KCl}) = 0,001 \text{ mol/L}$, Raumtemperatur). Symbole: Messwerte; Linien: Anpassung der experimentellen Daten

Mit Hilfe eines exponentiellen Fits (Gleichung (4.2)) erfolgte eine Anpassung der experimentellen Daten (gestrichelte Linien in Abbildung 4.2). Die Werte der Anpassungsparameter A_1 , t_1 und y_0 für die vier Membranen können Tabelle 13.6 im Anhang entnommen werden.

$$y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{x}{t_1}\right) + y_0 \quad (4.2)$$

Tabelle 4.4 fasst das für $\text{pH} = 7$ berechnete Zetapotenzial der Membranen NF, NP 030, SB 90 und XN 45 sowie die der Literatur entnommenen Daten für CG, DK, DL und NF 270 zusammen.

Tabelle 4.4: Zetapotenzial der Membranen bei pH = 7. ¹⁾Messung am AVT, RWTH Aachen (KCl, 0,001 mol/L, Zeta-Cad, CAD Instruments), ²⁾NORBERG 2003 (NaCl, 0,02 mol/L, BI-EKA, Brookhaven Instruments Co).

Membran Zetapotenzial (pH 7) ¹⁾ mV		Membran Zetapotenzial (pH 7) ²⁾ mV	
NF	- 39,7	CG	- 4,0
NP 030	- 22,6	DK	- 4,7
SB 90	- 15,0	DL	- 7,6
XN 45	- 22,6	NF 270	- 18,3

Sowohl in der ersten als auch in der zweiten Gruppe weisen jeweils die CA-Membranen (SB 90 und CG) den höchsten Wert des Zetapotenzials bei pH 7 auf. Die Membranen der Firma DOW (NF und NF 270, PPI) zeigen jeweils den niedrigsten Wert. Die relativ großen Unterschiede zwischen beiden Gruppen lassen sich auf unterschiedliche Versuchsbedingungen zurückführen (siehe oben).

4.5 Oberflächenrauigkeit

Die Oberflächenrauigkeiten der Membranen NF, NP 030, SB 90 und XN 45 wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von AFM-Messungen bestimmt. Werte für die Membranen CG, DK, DL und NF 270 wurden der Literatur entnommen (NORBERG 2003, NORBERG ET AL. 2007). Ähnlich wie beim Zetapotenzial (Kap. 4.4), sollten auch die Rauigkeiten unterschiedlicher Literaturquellen als Absolutwerte nur bedingt miteinander verglichen werden, da Faktoren wie das verwendete Messgerät, die Betriebsweise oder die Dimension der untersuchten Fläche maßgeblichen Einfluss auf das Ergebnis haben können (BOUSSU ET AL. 2005).

Abbildung 4.3 zeigt die Topografien der Membranen NF, XN 45, SB 90 und NP 030 (Fläche: 3 µm x 3 µm). Die Membran NF weist die glatteste Oberfläche auf, wohingegen XN 45 die höchste Oberflächenrauigkeit zeigt. Das quadratische Mittel der Rauigkeit (RMS nach Gleichung (3.12), Tabelle 4.5) steigt in der Reihenfolge NF < NP 030 < SB 90 < XN 45. In Übereinstimmung mit den AMF-Abbildungen der Topografien (Abbildung 4.3) unterscheidet sich die Membran XN 45 deutlich von den anderen Membranen. Sie zeigt eine Oberflächenstruktur mit sich regelmäßig wiederholenden Erhebungen mit Höhen von ca. 30 bis 40 nm. Entlang einer Linie von 1 µm sind 10 bis 15 Erhebungen mit Höhenunterschieden von ca. 100 nm zu erkennen. NF, SB 90 und NP 030 weisen auf dieser Skala deutlich regelmäßiger Strukturen auf. Ähnliche Tendenzen für die Oberflächenstrukturen der Membranen NF und XN 45 lassen sich auch auf REM-Aufnahmen erkennen (Abbildung 13.5 im Anhang).

SB 90 und NP 030, die mittlere Rauigkeitswerte aufwiesen, zeigen quervernetzte Strukturen.

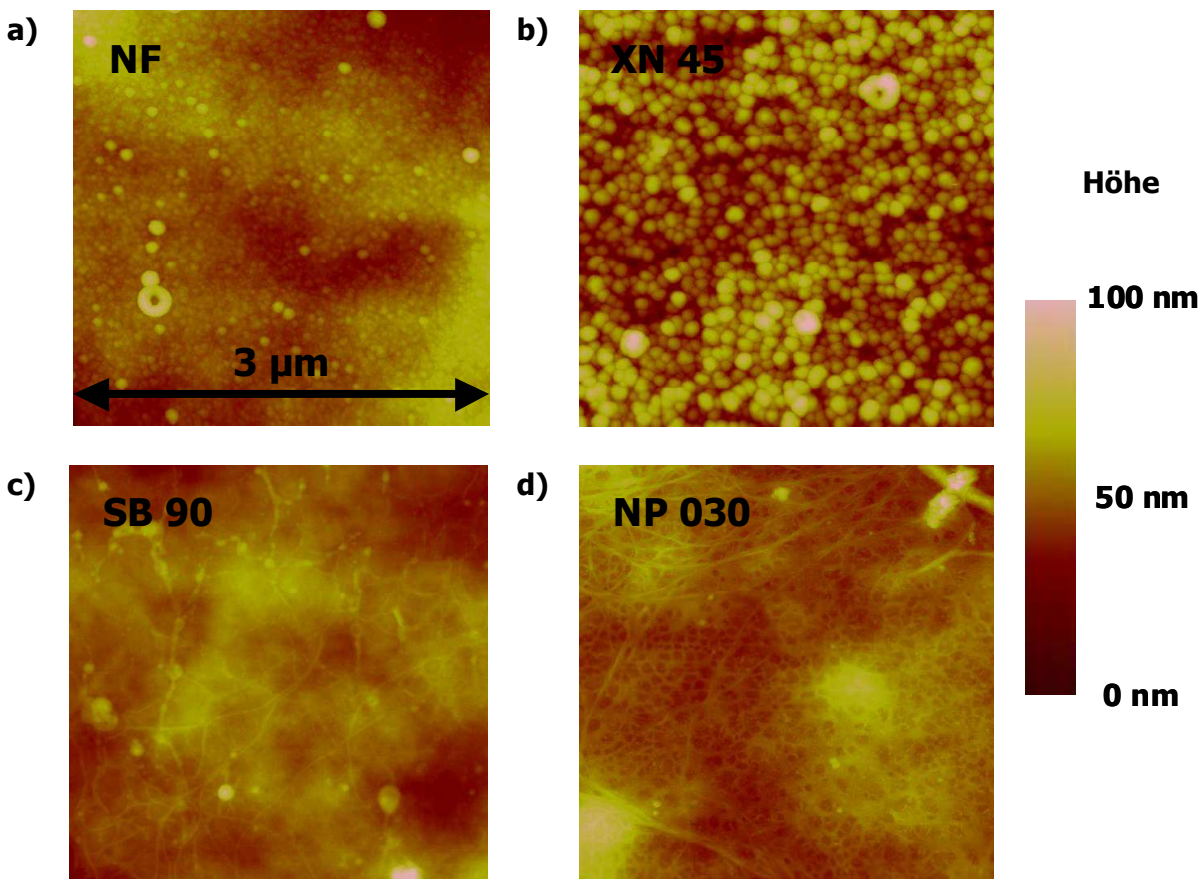


Abbildung 4.3: Topografien der Membranen a) NF, b) XN 45, c) SB 90 und d) NP 030 (AFM-Analyse im Tapping ModeTM; Kantenlänge: 3 μm).

Tabelle 4.5 zeigt die ermittelten **Rauigkeitswerte** für die Membranen NF, NP 030, SB 90 und XN 45 sowie die Werte für die Membranen CG, DK, DL und NF 270 nach NORBERG ET AL. (2007). Abgesehen von der Membran NF, die den geringsten Rauigkeitswert aufweist, wurden für die PA und PPI-Membranen im Vergleich zu den CA- und PES-Membranen höhere Oberflächenrauigkeiten ermittelt. Dies stimmt mit einer Untersuchung von ELIMELECH ET AL. (1997) überein, die für CA-Umkehrosmosemembranen relativ glatte Oberflächen fanden, wohingegen TFC PA-Membranen eine Struktur von großflächiger Oberflächenrauigkeit mit Erhebungen und Tälern aufwiesen.

Tabelle 4.5: Rauigkeit der untersuchten Membranen im Tapping ModeTM. ¹⁾Messung am INT, KIT Campus Nord: Nanoscope Multimode IIIa; gescannte Fläche: 3 μm x 3 μm , ²⁾ NORBERG ET AL. (2007): Nanoscope, gescannte Fläche: 10 μm x 10 μm .

Membran	RMS ¹⁾	Membran	RMS ²⁾
	nm		nm
NF	6,5	CG	7,9
NP 030	8,0	DK	10,2
SB 90	9,8	DL	13,2
XN 45	13,2	NF 270	14,6

4.6 Membranmaterial

Die Charakterisierung des Membranmaterials mit Hilfe von ATR-FTIR sollte in erster Linie dazu dienen, Unterschiede und Gemeinsamkeiten in der Struktur der PA- und PPI-Membranen zu detektieren. Da der IR-Strahl stets eine gewisse Strecke in eine Probe eindringt, enthalten die ATR-FTIR-Spektren neuer Membranen üblicherweise Informationen über die aktive Schicht und über die Stützschrift (FREGER ET AL. 2002, BOUSSU ET AL. 2007a). Die Eindringtiefe liegt in der Regel im Bereich von 1 μm und ist abhängig von der Wellenzahl, vom Einfallswinkel der IR-Strahlung auf den Kristall und vom Brechungsindex des verwendeten Kristalls. Sie nimmt mit zunehmender Wellenzahl ab (STUART 2004). Nach DOW (2010) beträgt beispielsweise für die FILMTEC™ TFC-Membranen, zu denen NF und NF 270 gehören, die Dicke der aktiven Schicht ca. 0,2 μm , die Dicke der mikroporösen PS-Stützschrift 40 μm und die Dicke des darunter liegenden PE-*supports* 120 μm .

Abbildung 4.4 zeigt für die entsprechenden Membranmaterialien typische Molekülstrukturen der aktiven Schicht und der Stützschrift nach DOW (2010) und NAYLOR (1996). Dabei ist zu beachten, dass die genaue Zusammensetzung und Struktur der Materialien (z. B. Monomerkonzentration, Additive) von den Herstellern nicht bekannt gegeben wird. Die Strukturen können Hinweise auf vorhandene funktionelle Gruppen, aber keine quantitativen Aussagen liefern.

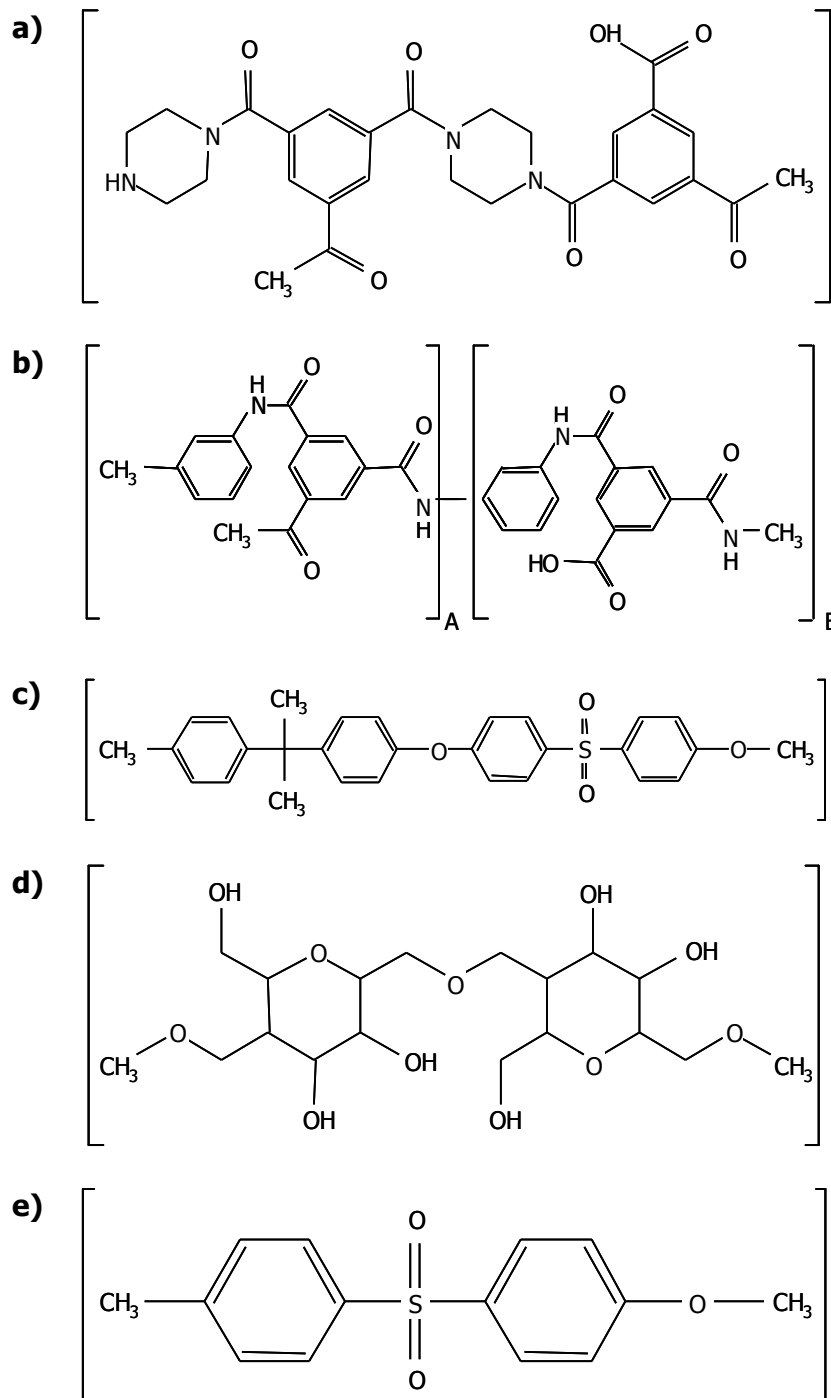


Abbildung 4.4: Strukturformeln von Monomeren, die bei der Herstellung verschiedener NF-Membranen eingesetzt werden: a) aliphatisch/aromatische FILMTEC™ Polyamid NF-Membran, auch als Polypiperazinmembran bezeichnet (DOW 2010); b) quervernetztes, vollaromatisches Polyamid nach NAYLOR (1996); c) Polysulfon (Stützschiicht) nach NAYLOR (1996); d) Celluloseacetat (NAYLOR 1996); e) Polyethersulfon (NAYLOR 1996).

Abbildung 4.5 zeigt die Spektren der PA- und PPI-Membranen NF 270, DK, DL, XN 45 und NF.

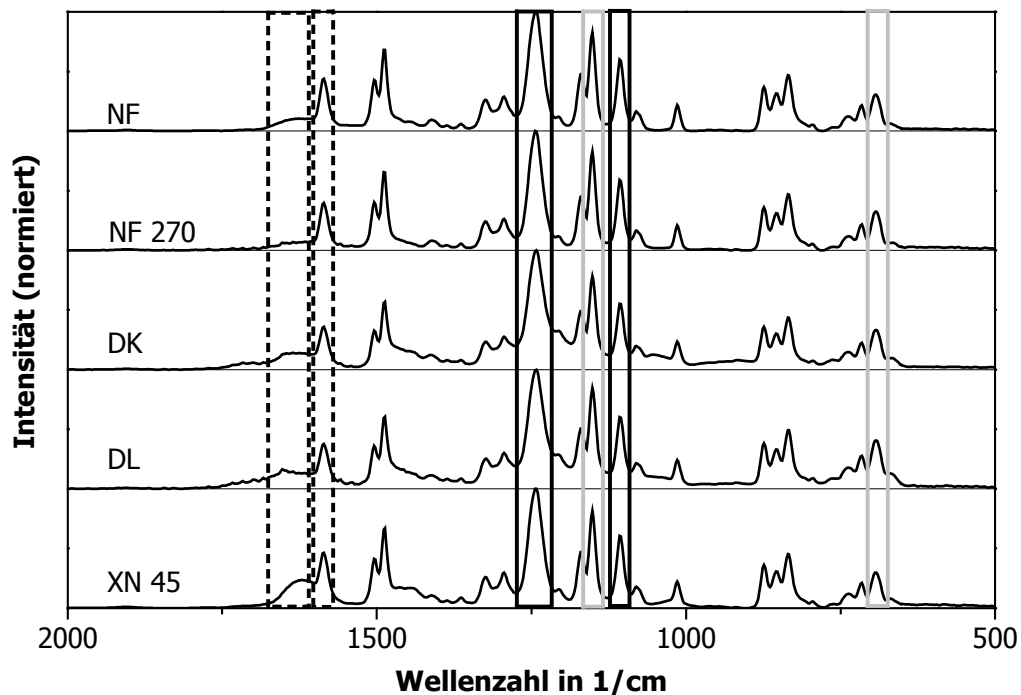


Abbildung 4.5: ATR-FTIR Spektren der PPI- und PA-Membranen NF, NF 270, DK, DL, XN 45.

Alle fünf Membranen zeigen die gleichen Absorptionsbanden, wobei die Spektren der Membranen DK und DL (beide GE Osmonics) identisch sind. Die Spektren der Membranen NF 270, NF und XN 45 weisen im Vergleich dazu in den Bereichen 950 bis 1100 1/cm, 1350 bis 1450 1/cm und 1600 bis 1750 1/cm geringe Unterschiede in den Intensitäten auf.

In den Spektren aller PA/PPI-Membranen sind u.a. Hinweise auf Peptid-Bindungen zu finden, die charakteristisch für PA und PPI sind, die jedoch aufgrund der geringen Dicke der aktiven Polyamidschicht sehr gering ausgeprägt sind (gestrichelte Umrandung in Abbildung 4.5):

- 1680 bis 1640 1/cm: Amid I-Banden (C = O) primärer und sekundärer Amidgruppen;
- 1600 bis 1560 1/cm: Amid II-Banden (NH₂) primärer Amidgruppen sowie Ringschwingungen (STUART 2004).

Die intensivsten Signale werden von der darunter liegenden Polysulfon-Schicht erzeugt:

- um 1100 und 1250 1/cm: aromatische C-O-C Schwingungen (Ethergruppen, schwarz, durchgezogen);
- 690 und 1150 1/cm: Sulfon-Gruppen (grau, durchgezogen).

Mit Hilfe der FTIR-Spektren konnte bestätigt werden, dass die PA- und PPI-Membranen der unterschiedlichen Hersteller in ihrer aktiven Schicht und der Stützschiicht aus sehr ähnlichen Materialien bestehen. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass Unterschiede

bezüglich der Dicke und Zusammensetzung der aktiven Schicht bestehen, die aufgrund ihrer geringen Stärke ($\ll 1 \mu\text{m}$) sowie der Eindringtiefe des IR-Strahls (ca. $1 \mu\text{m}$) nicht erkannt werden.

Ähnliches gilt für die CA-Membranen SB 90 und CG (Abbildung 4.6).

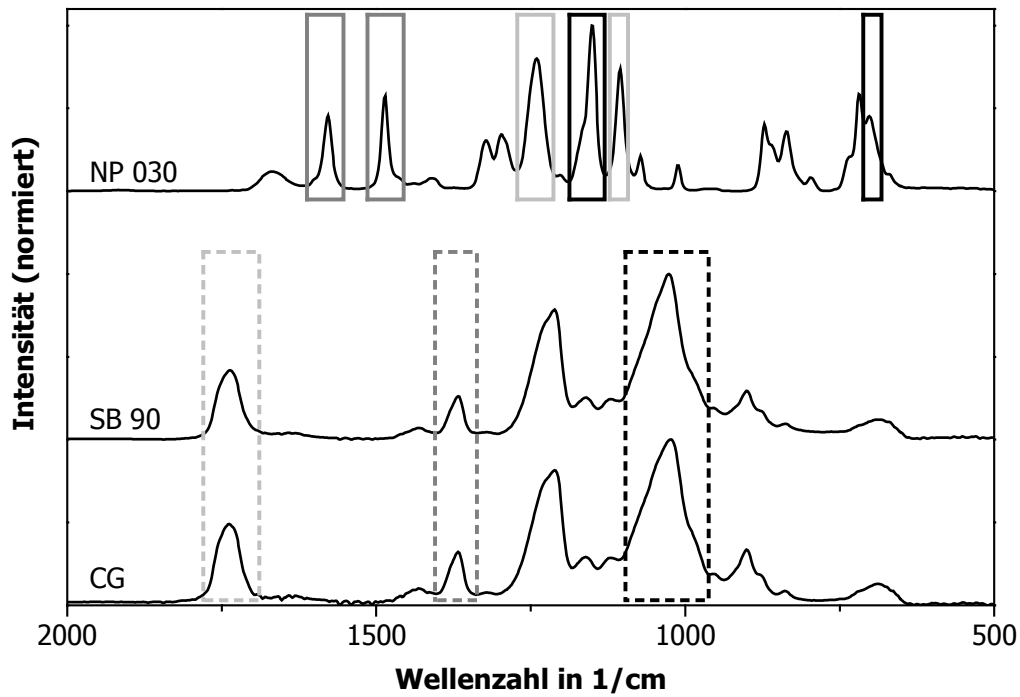


Abbildung 4.6: ATR-FTIR Spektren der PES- und CA-Membranen NP 030, SB 90, CG.

Deren Spektren weisen die gleichen Banden auf, wobei die Anzahl der auftretenden Banden deutlich geringer ist als für die übrigen untersuchten Membranen. Charakteristische Banden für Celluloseacetat (gestrichelte Umrandungen) finden sich bei

- 1020 $1/\text{cm}$ (Ethergruppen, schwarz);
- 1730 $1/\text{cm}$ (Carbonylgruppen, hellgrau);
- 1365 $1/\text{cm}$ (Methylgruppen, dunkelgrau).

Das ebenfalls in Abbildung 4.6 dargestellte Spektrum der PES-Membran NP 030 weist unter anderem folgende typische Absorptionsbanden auf (durchgezogene Umrandungen):

- um 700 und 1150 $1/\text{cm}$ (Sulfongruppen, schwarz);
- 1100 und 1238 $1/\text{cm}$ (aromatische Ethergruppen, hellgrau);
- 1485 $1/\text{cm}$ (Methylgruppen, dunkelgrau);
- 1580 $1/\text{cm}$ (Ringschwingungen, dunkelgrau).

5 Foulingmechanismen bei der NF verschiedener Rohwässer

Beim Betrieb einer NF kann grundsätzlich zwischen Filtration bei konstantem Druck oder bei konstantem Flux unterschieden werden. Im Folgenden wird lediglich die Betriebsweise bei konstantem Druck diskutiert, bei der durch Fouling ein Rückgang des Fluxes verursacht wird. In bislang durchgeführten Untersuchungen erfolgte ein Vergleich mehrerer Membranen für diese Betriebsweise entweder bei einem gemeinsamen Betriebsdruck (XU UND DREWES 2006, BOUSSU ET AL. 2008) oder bei gleichem Anfangsflux (VRIJENHOEK ET AL. 2001, HOBBS ET AL. 2006). Foulingmechanismen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen oder in Anwesenheit verschiedener Rohwasserkomponenten wurden häufig lediglich am Beispiel einzelner Membranen untersucht (SEIDEL UND ELIMELECH 2002, LEE ET AL. 2005). Ein Vergleich der Performance verschiedener NF-Membranen nicht nur bei gleichem Betriebsdruck, sondern auch bei gleichem Anfangsflux kann

1. zu einer Aufklärung grundlegender Foulingmechanismen bei der NF und
2. zu einer Empfehlung für die Wahl geeigneter Betriebszustände für den Vergleich mehrerer NF-Membranen beitragen.

Im **ersten Teil dieses Kapitels** werden anhand systematischer Untersuchungen des NOM-Fouling bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen am Beispiel von drei TFC-Membranen Zusammenhänge zwischen dem Fluxrückgang, den Membraneigenschaften, den Betriebsbedingungen, der abgelagerten Deckschichtmasse und dem über die Filtrationszeit entstandenen Foulingwiderstand aufgezeigt. In einem **zweiten Teil** erfolgt am Beispiel einer ausgewählten Membran (NF 270) eine umfangreiche Charakterisierung und Quantifizierung der Substanzen, die bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen und Feedmatrices während der Filtration auf der Membran abgelagert oder in einem alkalischen Reinigungsschritt von der Membran entfernt wurden. Ergänzend werden Ergebnisse zur Entfernung anorganischer Grundwasser-Deckschichten mit Hilfe alkalischer und saurer Reinigungszyklen vorgestellt. Im **dritten Teil** des Kapitels wird das Fouling bei der NF von Schwimmbeckenwasser im Labormaßstab in Langzeitversuchen qualitativ und quantitativ beschrieben und auf der Basis der vorher dargestellten Untersuchungen interpretiert. Diese Ergebnisse sollen als Grundlage für die Planung zukünftiger Pilotversuche dienen, in welchen die Schwimmbeckenwasseraufbereitung als neues Applikationsfeld für die NF erschlossen werden könnte.

5.1 Vergleich verschiedener Einflussfaktoren auf das NOM-Fouling bei der NF von Oberflächenwasser

Um den Einfluss der Betriebsbedingungen auf das Fouling bei der NF zu untersuchen, wurden drei TFC-Membranen ausgewählt, die sich bezüglich des Materials ihrer aktiven Schicht, ihrer Hydrophilie und ihrer Rauigkeit ähneln (Kapitel 4 und Tabelle 5.1). NF 270 und DK besitzen einen MWCO um 160 g/mol, während dieser bei DL ungefähr den doppelten Wert aufweist. Das Zetapotenzial der Membranen DL und DK liegt bei neutralem pH-Wert in einem sehr ähnlichen Bereich, NF 270 weist dagegen einen deutlich negativeren Wert auf. Weiterhin unterscheidet sich der Widerstand der Membranen stark, was zu deutlichen Unterschieden im Flux bei gleicher transmembraner Druckdifferenz führt (Kapitel 4.2).

Tabelle 5.1: Eigenschaften der Membranen DK, DL und NF 270.

		DK	DL	NF 270
Hersteller	Einheit	Osmonics	Osmonics	DOW
Material		PA	PA	PPI
CWF	L/(h m ²)	30	42	135
W_M	10 ¹³ 1/m	12	9	3
MWCO	g/mol	157	321	167
RMS	nm	10	13	15
θ	°	29	36	32
ζ (pH = 6,5)	mV	- 4,7	- 7,6	- 18,3

5.1.1 Unterscheidung zwischen organischem Fouling und Gelschichtbildung

Eine Abnahme des Fluxes bei der NF und damit eine Zunahme des Widerstands nach Gleichung (2.26) kann durch unterschiedliche Ursachen hervorgerufen werden (Kapitel 2.3.5.5). Aufgrund der sehr geringen Ionenstärke der verwendeten Wässer ($\mu < 3$ mmol/L) und der geringen Ausbeuten der verwendeten Flachkanalmodule, war nach Berechnungen mit der Software ROSA (2006) eine Scalingbildung für die Versuche zur NF von Oberflächenwasser nicht zu erwarten.

Im Folgenden soll der Einfluss des osmotischen Drucks auf den Flux abgeschätzt werden. Abbildung 5.1 zeigt die Druckabhängigkeit des CWF im Vergleich zum Anfangsflux J_0 , der in der ersten Betriebsstunde der Experimente mit NOM-reichem Oberflächenwasser (Alb+NOM) gemessen wurde. Der lineare Verlauf des CWF für alle Membranen spricht dafür, dass nach der Spülung bei 10 bar in dem gegebenen Druckbereich keine zusätzliche Kompaktierung der Membranen stattfand. Für die Membranen DK und DL wurde mit zunehmendem Druck keine zunehmende Differenz zwischen CWF und J_0 festgestellt, so dass eine signifikante Erhöhung des osmotischen Drucks aufgrund der Feedmatrix des Rohwassers Alb+NOM ausgeschlossen werden kann. Bei NF 270 wich J_0 für höhere Drücke zunehmend vom CWF ab.

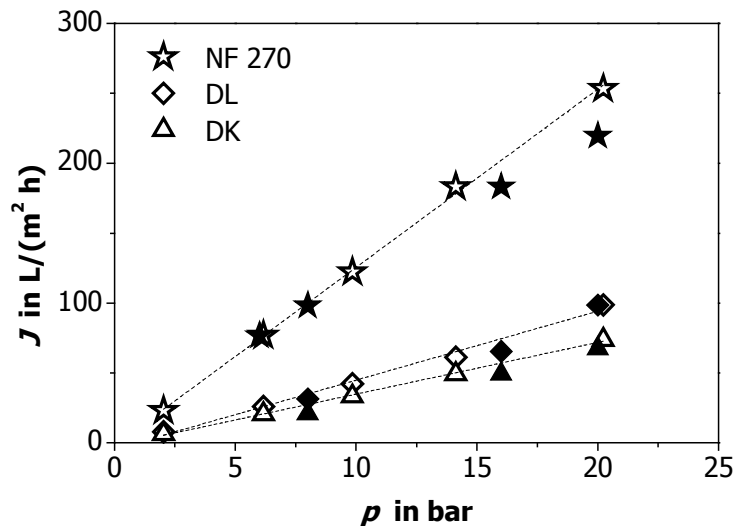


Abbildung 5.1: Anfangsflux J_0 (gefüllte Symbole) der Membranen NF 270, DL und DK bei Filtration von mit Huminstoffen versetztem Abwasser ($v_{CF} = 0,22$ m/s; $\rho(DOC) = 14$ mg/L) und unterschiedlichen Betriebsdrücken im Vergleich zum CWF (leere Symbole mit Trendlinie).

Durch den höheren Flux dieser Membran und der dadurch auftretenden höheren konvektiven Strömung zur Membran trat hier bereits zu Versuchsbeginn ein zusätzlicher Widerstand auf. Er kann durch die Konzentrationspolarisation, durch einsetzende Gelschichtbildung oder durch Fouling verursacht worden sein. Dies wurde für verschiedene Überströmungsgeschwindigkeiten anhand eines Filtrationsstops näher untersucht (Abbildung 5.2).

Nach dem Aussetzen der Filtration für einen Zeitraum von ca. 8 Stunden lässt sich eine teilweise Regenerierung des Fluxes erkennen, die für die geringere Überströmungsgeschwindigkeit deutlicher ausgeprägt ist. Diese Fluxänderung lässt sich zum Einen auf die Auflösung einer gebildeten Gelschicht zurückführen, die nicht Teil des organischen Foulings war. Zum Anderen könnten auch die Konzentrationspolarisation und eine Komprimierung bzw. Dekomprimierung der bereits gebildeten Deckschicht zu den Unterschieden im Flux vor und nach dem Filtrationsstop beitragen. Der Anteil der Gelschichtbildung und/oder Deckschichtkomprimierung am gesamten Fluxrückgang betrug 20 % für $v_{CF} = 0,11$ m/s und 10 % für $v_{CF} = 0,27$ m/s.

GOENFLO (2003) stellte dagegen fest, dass für eine UF-Membran bei Filtration eines huminstoffreichen Oberflächenwassers (Hohlohsee) der Fluxrückgang nach einem Filtrationsstop von ca. 12 Stunden vollständig reversibel war und somit ausschließlich auf eine reversible Gelschichtbildung und nicht auf organisches Fouling zurückzuführen war.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde zusätzlich der CWF zu Beginn des Versuchs, vor dem Filtrationsstop und am Ende des Versuchs bestimmt. Durch die Fluxmessung mit demineralisiertem Wasser wurden Einflüsse der Konzentrationspolarisation und der Gelschichtbildung ausgeschlossen. Dadurch lassen sich auftretende Unterschiede im Flux eindeutig dem Widerstand der Foulingschicht zuordnen. Der CWF lag für $v_{CF} = 0,11$ m/s vor dem Filtrationsstop bei 37 % und bei Versuchsende bei 34 % des

Ausgangswerts („HO+Alb“, Abbildung 5.2: 49 bzw. 43 %). Für $v_{CF} = 0,27$ m/s lag der CWF bei 68 bzw. 59 % („HO+Alb“: 72 bzw. 64 %).

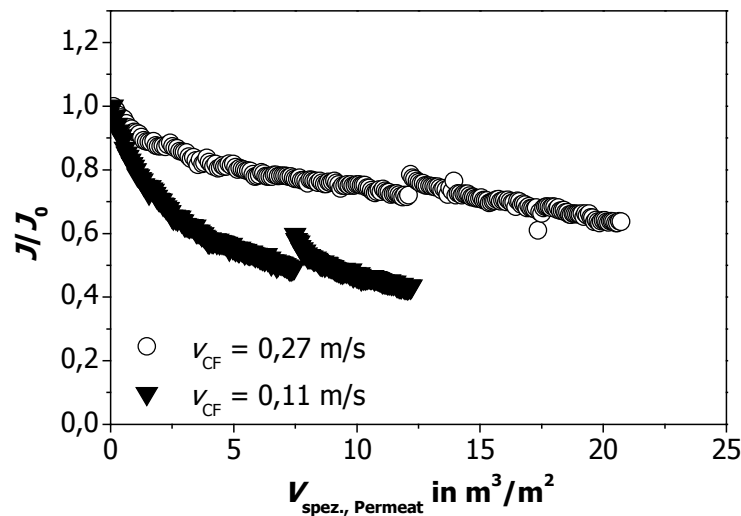


Abbildung 5.2: Einfluss eines Filtrationsstops auf den relativen Flux bei der NF von Oberflächenwasser (Membran: NF 270; $\rho(\text{DOC}) = 10$ mg/L; $p = 10$ bar; $T = 20$ °C; $\text{pH} = 7$). Dauer des Filtrationsstops: ca. 8 Stunden.

Es kann also insgesamt davon ausgegangen werden, dass der Rückgang des Fluxes in den im folgenden dargestellten Untersuchungen, die mit einer ähnlichen Feedmatrix und unter ähnlichen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden, in erster Linie durch organisches Fouling verursacht wurde. Dies deckt sich auch mit den Beobachtungen, die für den Zusammenhang zwischen dem während der Filtration zusätzlich entstandenen Widerstand und der Deckschichtmasse gemacht wurden (Abbildung 5.8). Aus diesem Grund wird die Fluxabnahme im Folgenden begrifflich mit „Fouling“ gleichgesetzt.

5.1.2 NOM-Fouling verschiedener TFC-Membranen in Abhängigkeit von Anfangsflux und Druck

Versuche zur Untersuchung des NOM-Foulings bei der NF wurden bei Drücken von 6 (nur NF 270), 8, 16 und 20 bar (NF 270, DL, DK) durchgeführt. Dabei waren die CWF von DK bei 20 bar, DL bei 16 bar und NF 270 bei 6 bar sowie von DL bei 20 bar und NF 270 bei 8 bar identisch (Abbildung 5.1). Als Rohwasser diente ein Flusswasser mit relativ geringem Gehalt an organischen und anorganischen Inhaltsstoffen (Alb), das zur Erhöhung der NOM-Konzentration mit dem Konzentrat eines huminstoffreichen Mooreeses (Hohlohsee) versetzt wurde (Alb+NOM, Kapitel 3.1.1). Abbildung 5.3 zeigt den Flux der Membranen über dem pro Quadratmeter Membranoberfläche filtrierte Permeatvolumen ($V_{\text{spez., Permeat}}$) für Drücke von 8 bar (a), 16 bar (b) und 20 bar (c).

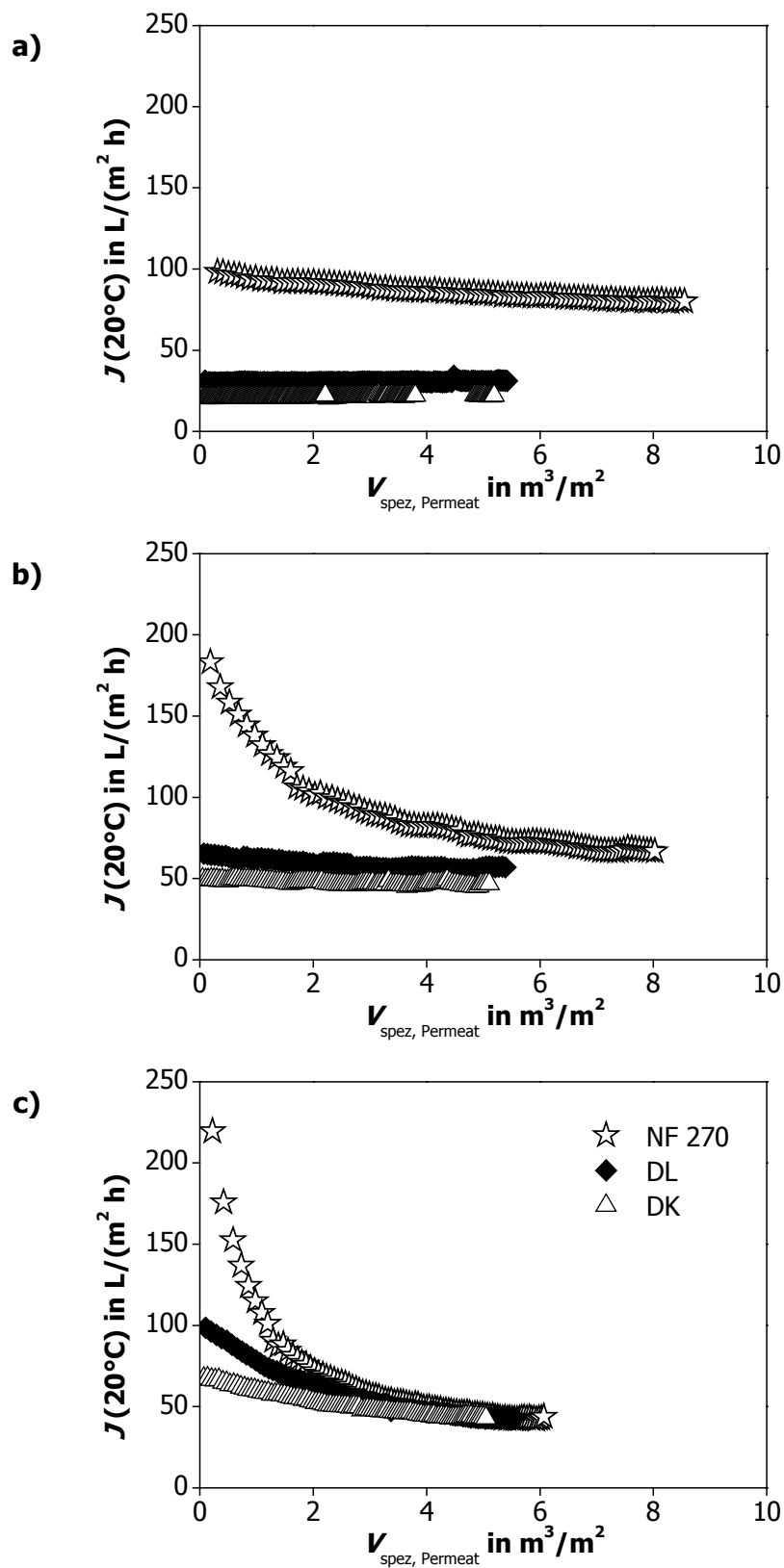


Abbildung 5.3: Flux der Membranen NF 270, DL und DK bei Filtration von mit NOM versetztem Abwasser. $v_{\text{CF}} = 0,22 \text{ m/s}$; $\rho(\text{DOC}) = 14 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$. a) $p = 8 \text{ bar}$; b) $p = 16 \text{ bar}$; c) $p = 20 \text{ bar}$.

Aufgrund zeitweise auftretender Temperaturschwankungen ($\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) wurde der Flux mit Hilfe der Temperaturfunktionen (Abbildung 13.4 im Anhang) auf den entsprechenden Wert bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ korrigiert.

Bei jedem Druck zeigte die Membran mit dem geringsten Widerstand (NF 270) aufgrund des höheren Anfangsfluxes und des daraus resultierenden höheren konvektiven Fluxes zur Membranoberfläche die größte Fluxabnahme. Für 20 bar erreichten alle Membranen bereits nach ca. $4 \text{ m}^3/\text{m}^2$ filtriertem Permeatvolumen das gleiche Fluxniveau.

Bei einem Druck von 16 bar näherten sich die Fluxverläufe langsamer, aber ebenfalls asymptotisch und auf ein ähnliches Niveau wie bei 20 bar an. Ähnliches wurde von GORENFLO (2003) bei Filtration von Hohlohseewasser für eine NF- und eine UF-Membran beobachtet. Bei 8 bar wiesen die Membranen DK und DL während des gegebenen Versuchszeitraums keinen signifikanten Fluxrückgang auf. Für die gegebenen Versuchsbedingungen wurden diese Membranen bei dem geringsten Druck also unterhalb ihres kritischen Fluxes betrieben (MÄNTTÄRI UND NYSTRÖM 2000). Der Flux der Membran NF 270 nahm auch bei 6 bar leicht ab, woraus sich schließen lässt, dass der kritische Flux dieser Membran für die gegebenen Bedingungen unterhalb von 6 bar lag.

Trat eine Fluxabnahme auf, verlangsamte sich diese mit zunehmendem filtriertem Permeatvolumen. Die Rezirkulationsversuche wurden mit einem relativ großen Wasservolumen (ca. 130 L) durchgeführt, dessen DOC-Konzentration sich über die Dauer der einzelnen Versuche nicht signifikant änderte. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die langsamere Fluxabnahme durch ein geringeres Dargebot an Foulants aufgrund von Adsorption und Ablagerung organischer Wasserinhaltsstoffe auf den Membranen und an Anlagenbestandteilen verursacht wurde. Die langsamere Abnahme des Fluxes mit zunehmendem filtriertem Permeatvolumen lässt sich vielmehr mit der geringeren konvektiven Strömung zur Membranoberfläche bei geringerem Flux erklären, der durch das Fouling verursacht wurde. Dadurch sinkt die Konzentrationspolarisation und der diffusive Rücktransport gewinnt verhältnismäßig an Bedeutung (Abbildung 2.3). Dies ist ebenso die Ursache dafür, dass für jede Membran die Foulingneigung bei ansonsten gleichen experimentellen Bedingungen mit zunehmendem Druck steigt.

Bei einem Vergleich verschiedener Membranen bei gleichem Anfangsflux herrscht ein ähnliches Verhältnis der konvektiven Strömungen parallel (Konzentrat) und senkrecht (Permeat) zur Membran. Dadurch kann der Einfluss der hydrodynamischen Bedingungen auf das Membranfouling vernachlässigt werden (J_0/k -ratio, Kap. 2.3.5.1).

Abbildung 5.4 zeigt den Flux der Membranen DK, DL und NF 270 über dem pro Quadratmeter Membranfläche filtrierten Permeatvolumen für den jeweils gleichen Anfangsflux. Die Foulingneigung steigt bei dieser Betrachtungsweise gegenüber dem Vergleich bei gleichem Druck in der umgekehrten Reihenfolge: $\text{NF 270} < \text{DL} < \text{DK}$, wobei sich der Unterschied zwischen den Membranen mit steigendem Anfangsflux vergrößert (Abbildung 5.4 b).

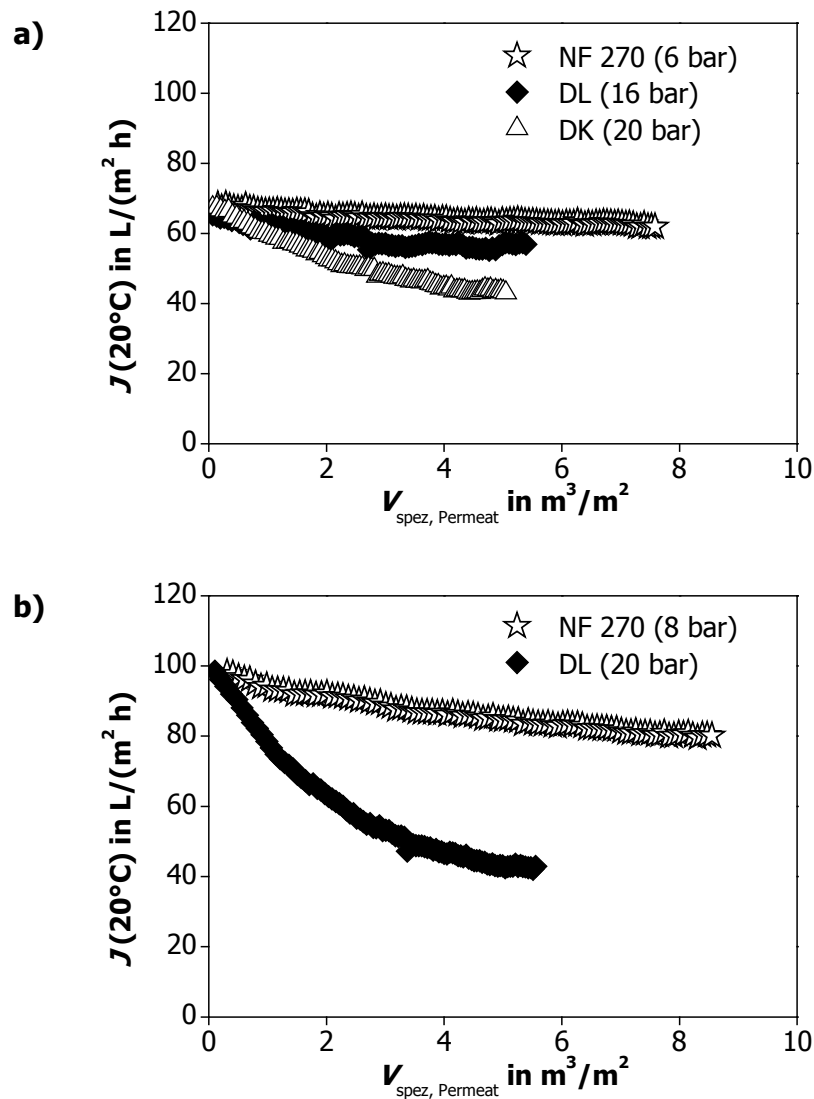


Abbildung 5.4: Flux der Membranen NF 270, DL und DK bei Filtration von mit NOM versetztem Albwasser. $v_{CF} = 0,22 \text{ m/s}$; $\rho(\text{DOC}) = 14 \text{ mg/L}$.
 a) $J_0 = 70 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$; b) $J_0 = 100 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$.

In Abbildung 5.5 sind die Einflüsse des Drucks und des Anfangsfluxes auf den relativen Flux nach einem filtrierten Permeatvolumen von 5 m^3 pro m^2 Membranoberfläche $J(5 \text{ m}^3/\text{m}^2)/J_0$ zusammengefasst. Bei konstantem Druck nimmt der relative Flux mit zunehmendem Anfangsflux ab. Ebenso sinkt der relative Flux bei konstantem Anfangsflux mit zunehmendem Betriebsdruck. Die gleichen Tendenzen ergaben sich bei Betrachtung des relativen Fluxes nach Ablauf einer bestimmten Betriebszeit.

Während sich das Verhalten der einzelnen Membranen bei unterschiedlichen Drücken mit dem Verhältnis zwischen konvektiver Strömung zur Membranoberfläche und diffuser Strömung in die entgegengesetzte Richtung erklären lässt, lässt sich die Foulingneigung unterschiedlicher Membranen bei gleichem Anfangsflux möglicherweise auf bestimmte Membraneigenschaften zurückführen. Dies soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

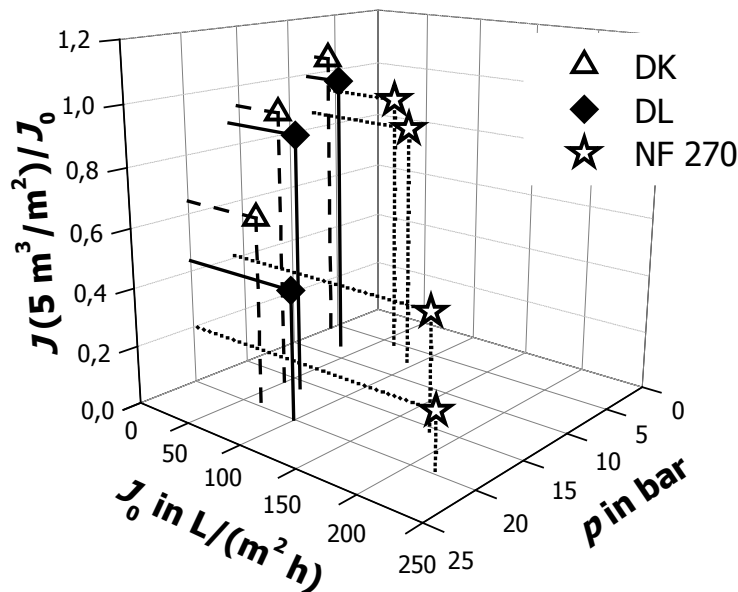


Abbildung 5.5: Einfluss des Anfangsfluxes J_0 und des Drucks p auf den relativen Flux der Membranen NF 270, DK und DL nach Filtration von 5 m^3 Permeatvolumen pro m^2 Membranfläche (Rohwasser: mit NOM versetztes Albwasser; $v_{CF} = 0,2 \text{ m/s}$; $\rho(\text{DOC}) = 14 \text{ mg/L}$).

5.1.3 Einfluss verschiedener Membraneigenschaften auf den Fluxrückgang bei gleichem Anfangsflux

Das Primärziel dieser Untersuchungen bestand darin, den Einfluss der hydrodynamischen Bedingungen auf das Fouling bei Membranen mit unterschiedlichem intrinsischem Widerstand zu untersuchen, während sich verschiedene Studien in der Literatur mit dem Einfluss verschiedener Membraneigenschaften auf das Fouling beschäftigten (Kap. 2.3.5). Nach VAN DER BRUGGEN ET AL. (2008) stellt eine zunehmende Hydrophobie den größten Einflussfaktor auf eine Zunahme von organischem Fouling dar, während kolloidales Fouling sich in erster Linie mit zunehmender Rauigkeit korrelieren lässt. Zudem könne bei ausreichend großer Differenz des Zetapotenzials eine geringere Neigung zu organischem Fouling bei negativerem Zetapotenzial auftreten.

Eine mögliche Beeinflussung der Versuchsergebnisse durch charakteristische Membraneigenschaften musste auch in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt werden. Für diese Diskussion wurde mit Hilfe des Widerstandmodells (Gleichung (2.26) der während des Filtrationszyklus zusätzlich entstandene Widerstand W_s berechnet. Dabei wurde den in Kapitel 5.1.1 dargestellten Überlegungen zufolge der osmotische Druck π vernachlässigt. W_s wird im Folgenden als Foulingwiderstand W_F bezeichnet.

Abbildung 5.6 stellt den Einfluss des Membranwiderstands und des Zetapotenzials auf W_F nach Filtration von 5 m^3 Permeatvolumen pro m^2 Membranfläche für den Vergleich bei einem gemeinsamen Betriebsdruck (linke Spalte) und einem gemeinsamen Anfangsflux (rechte Spalte) gegenüber. Entsprechende Diagramme für die Hydrophobie, den MWCO und die Rauigkeit finden sich in Abbildung 13.7 im Anhang.

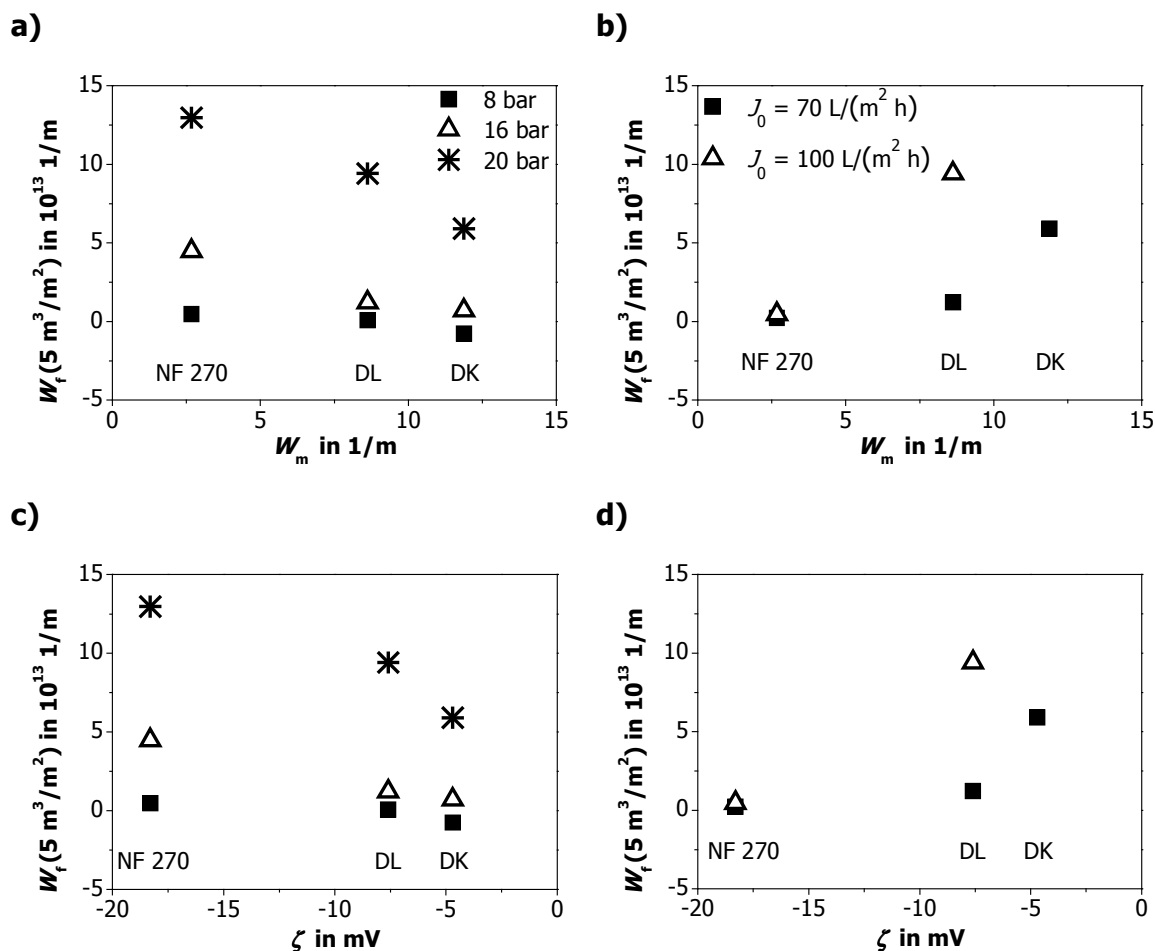


Abbildung 5.6: Einfluss des Membranwiderstands (a, b) und des Zetapotenzials (c, d) auf den Foulingwiderstand der Membranen NF 270, DK und DL nach Filtration von 5 m^3 Permeatvolumen pro m^2 Membranfläche (Rohwasser: Alb+NOM; $v_{CF} = 0,22 \text{ m/s}$; $\rho(\text{DOC}) = 14 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 7$). Linke Spalte: Vergleich bei gleichem Druck; rechte Spalte: Vergleich bei gleichem Anfangsflux.

Es wird deutlich, dass die Vergleiche bei gleichem Druck und bei gleichem Flux für alle untersuchten Parameter gegensätzliche Trends bezüglich ihres Einflusses auf das Fouling lieferten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass jeweils unterschiedliche Parameter die dominanten Einflussfaktoren darstellen, die sich für die untersuchten Membranen NF 270, DL und DK in entgegengesetzter Reihenfolge auswirken. Diese Hypothese wird dadurch unterstützt, dass ein Einfluss auf den Foulingwiderstand genau für diejenigen Membraneigenschaften beobachtet wird, deren Werte in der Reihenfolge NF 270 - DL - DK entweder zu- oder abnehmen (vgl. Tabelle 5.1).

Beim Vergleich der Membranen bei gleichem Druck zeigt sich eine höhere Foulingneigung für die Membranen mit niedrigerem Membranwiderstand (Abbildung 5.6 a), da dieser bei gleichem Druck einen höheren Anfangsflux und damit eine höhere konvektive Strömung zur Membranoberfläche verursacht. Beim Vergleich bei gleichem Anfangsflux weisen die Membranen mit negativerem Zetapotenzial eine geringere Fouling-Neigung auf (Abbildung 5.6 d). Dies wird durch höhere Abstoßungskräfte zwischen der negativ geladenen Membranoberfläche und negativ geladenen NOM-Molekülen verursacht.

Für steigenden Kontaktwinkel, MWCO und Rauigkeit zeigte sich bei gleichem Anfangsflux keine Zunahme des Foulingwiderstands (Abbildung 13.7 im Anhang). Daraus lässt sich schließen, dass diese Parameter, die für die untersuchten Membranen in einem sehr ähnlichen Bereich lagen, unter den gegebenen Versuchsbedingungen im Vergleich zu Membranwiderstand und Zetapotenzial keinen signifikanten Einfluss auf das Fouling besaßen.

Bei der Interpretation muss beachtet werden, dass eine statistische Auswertung der Daten nur begrenzte Aussagekraft hat, da

- verschiedene Membraneigenschaften eine wechselseitige Abhängigkeit aufweisen können (z. B. Widerstand/MWCO oder Widerstand/Hydrophilie) und
- die relativ geringe Menge von drei untersuchten Membranen keine statistisch gesicherten Aussagen erlaubt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für Membranen mit ähnlichen Oberflächeneigenschaften aber mit starken Unterschieden bezüglich ihres intrinsischen Widerstands bei **gleichem Betriebsdruck** der Einfluss des **Membranwiderstands** auf die Foulingneigung dominiert. Bei **gleichem Anfangsflux** wirken sich die **Oberflächeneigenschaften** der Membranen stärker auf deren Foulingneigung aus.

Abbildung 5.7 verdeutlicht dies in der Darstellung des Foulingwiderstands in Abhängigkeit vom Betriebsdruck (a) und vom Anfangsflux (b). In dem gegebenen Druck- bzw. Fluxbereich stieg der Foulingwiderstand nach Filtration von 5 m^3 Permeatvolumen pro m^2 Membranfläche für jede Membran sowohl mit zunehmendem Druck als auch mit zunehmendem Anfangsflux exponentiell an. Dabei stiegen die Foulingwiderstände bei gleichem Druck in der Reihenfolge $\text{DK} < \text{DL} < \text{NF 270}$ (sinkender Membranwiderstand) und bei gleichem Anfangsflux in der umgekehrten Reihenfolge (zunehmendes negatives Zetapotenzial).

An den Steigungen lässt sich erkennen, dass die Abhängigkeit des Foulings sowohl vom Druck als auch vom Anfangsflux in der Reihenfolge $\text{NF 270} \ll \text{DL} < \text{DK}$ steigt. Insbesondere zeigen sich deutliche Unterschiede im Verhalten der Membranen DK und DL einerseits und der NF 270 andererseits. Daraus lässt sich schließen, dass die Abhängigkeit der Foulingneigung vom Druck bzw. Flux in erster Linie von den Oberflächeneigenschaften beeinflusst wird (hier v. a. Zetapotenzial).

Aus praktischen Gründen werden Parallelversuche zum Vergleich verschiedener Membranen häufig bei einem gemeinsamen Betriebsdruck durchgeführt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der Membranwiderstand dabei unbedingt in die Auswertung miteinbezogen werden sollte. Dies gilt insbesondere, weil Membranen mit niedrigerem intrinsischen Widerstand einen geringeren Energieverbrauch aufweisen, da sie bei niedrigen Drücken die gleiche Menge an Permeat pro Zeiteinheit und Fläche produzieren können wie Membranen mit höherem Widerstand bei höheren Drücken.

Die exponentielle Zunahme der Foulingneigung mit dem Anfangsflux bzw. dem Betriebsdruck für alle untersuchten Membranen unterstreicht die Bedeutung der Wahl eines geeigneten Betriebszustandes für den kontinuierlichen Betrieb von NF-Anlagen entsprechend dem Konzept des *critical flux* oder *sustainable flux* (Kapitel 2.3.5.6).

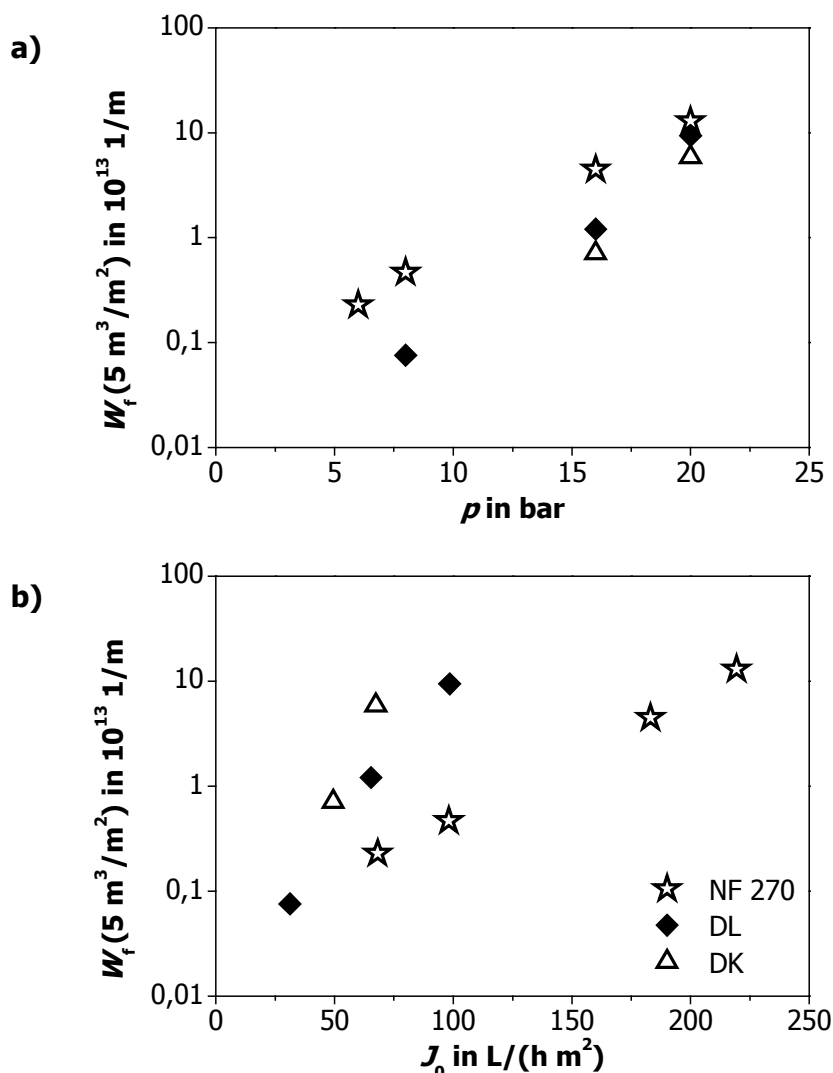


Abbildung 5.7: Einfluss von a) Anfangsflux und b) Druck auf den Foulingwiderstand der Membranen NF 270, DK und DL nach Filtration von 5 m^3 Permeatvolumen pro m^2 Membranfläche (Rohwasser: Alb+NOM; $v_{CF} = 0,22 \text{ m/s}$; $\rho(\text{DOC}) = 14 \text{ mg/L}$).

5.1.4 Zusammenhang zwischen zusätzlichem Widerstand und abgelagerten Deckschichtbestandteilen

Der größte Teil der Deckschichten bestand aus organischem Kohlenstoff, während die Massen anorganischer Deckschichtbestandteile um mehrere Größenordnungen niedriger lagen. Hier stellten Calcium, Silicium und Eisen den größten Anteil dar. In sehr geringen Mengen ließen sich in den Deckschichten außerdem Aluminium, Barium, Magnesium, Phosphor und Strontium nachweisen. Abbildung 5.8 zeigt den Zusammenhang des bis zum Ende der Filtrationsversuche gebildeten Widerstands $W_{f,\text{end}}$ mit der pro Quadratmeter auf der Membranoberfläche akkumulierten Masse ($m_{\text{DS, spez. } (i)}$, Gl. (3.9)) an Deckschicht (a), Calcium (b), Eisen (c) und Silicium (d). Die Rohwasserkonzentrationen der einzelnen Versuche können Tabelle 13.7 im Anhang entnommen werden.

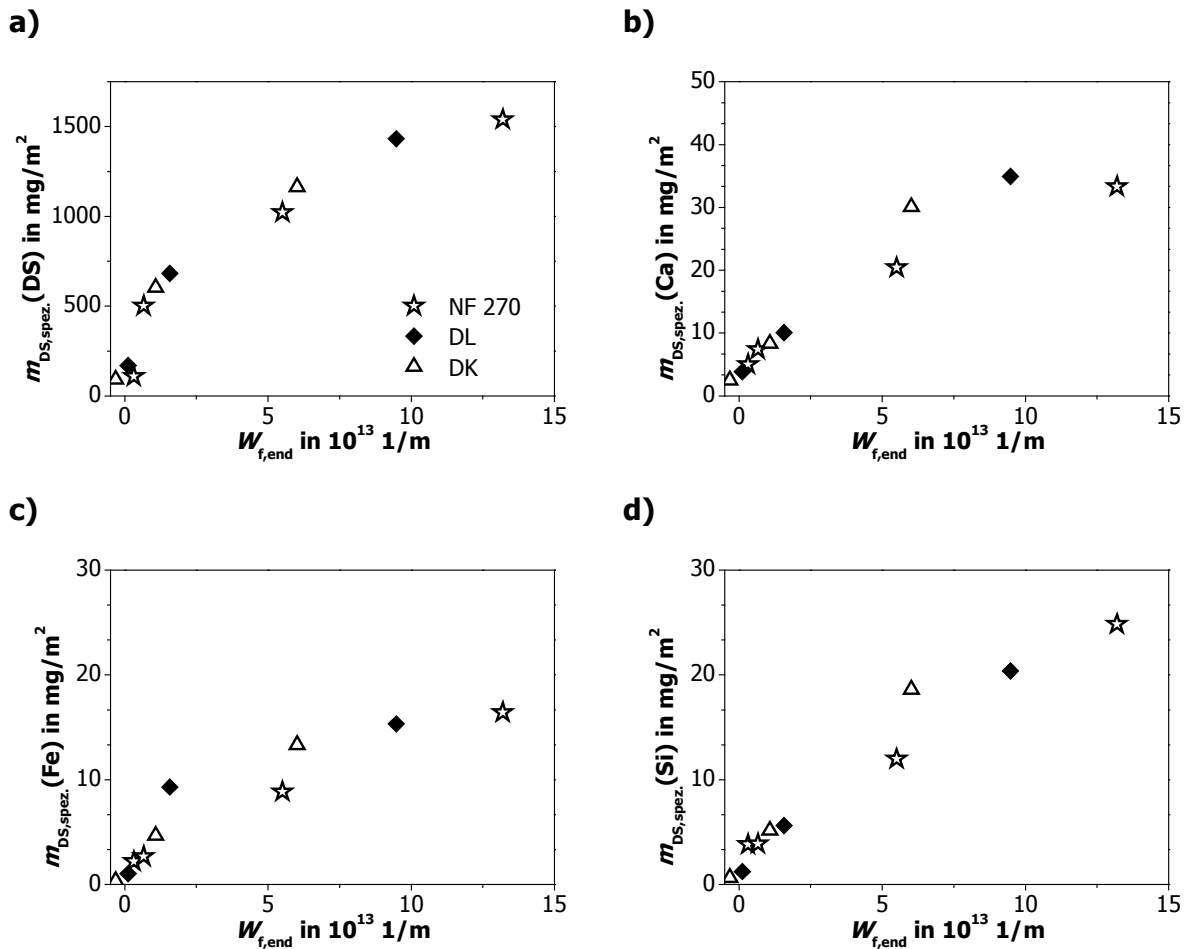


Abbildung 5.8: Zusammenhang zwischen Masse und Zusammensetzung der Deckschichten und dem bis zum Versuchsende entstandenen zusätzlichen Widerstand: a) Masse (Wägung), b) Calcium, c) Eisen, d) Silicium. Rohwasser (Mittelwerte aller Versuche): $\rho(DOC) = 14$ mg/L; $\rho(Ca^{2+}) = 14$ mg/L; $\rho(Fe^{3+}) = 0,2$ mg/L; $\rho(Si) = 2,6$ mg/L.

Für alle Membranen ergab sich ein gemeinsamer Zusammenhang zwischen der Deckschicht-trockenmasse pro m² ($m_{spez.}$) und $W_{f,end}$ (Abbildung 5.8 a).

Für die abnehmende Steigung des Zusammenhangs zwischen $m_{Ds,spez.}$ und $W_{f,end}$ kommen zwei mögliche Ursachen in Frage:

- Die höheren Widerstände bei höheren Drücken werden nicht ausschließlich durch die auf der Membran abgelagerte Deckschicht verursacht, sondern zusätzlich durch Faktoren wie die zunehmende Konzentrationspolarisation und Gelschichtbildung und
- höhere Drücke und höhere konvektive Flüsse zur Membranoberfläche führen zu einer Kompaktierung der Deckschichten, die bewirkt, dass eine Deckschicht ähnlicher Masse einen höheren Widerstand verursacht.

Vermutlich überlagerten sich bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Versuche beide Effekte.

Die Beladung der Membranen mit Calcium, Eisen und Silicium zeigte ähnliche Verläufe über dem Foulingwiderstand wie die Deckschichtmasse. Das Verhältnis von $m_{Ds,spez.}(i)$ zur

filtrierten Masse ($m_{\text{filtriert}}(l)$, Gl. (3.10)) stieg in der Reihenfolge $\text{Ca} \leq \text{Si} < \text{Fe} \approx \text{OC}$ (Tabelle 13.7 im Anhang).

5.1.5 OC und Metalle in der Membranstruktur

Nach dem Abschaben der Deckschichten wurden die Membranstücke in saure oder alkalische Lösung eingelegt und anschließend auf ihren Gehalt an organischem Kohlenstoff (OC, engl.: *organic carbon*) und verschiedenen Elementen untersucht. Dabei wurden sowohl Substanzen und Ionen aus den Poren der Membranstruktur („Porenfouling“) als auch an der Membranoberfläche adsorbierte Stoffe erfasst, die beim Abschaben der Deckschichten nicht entfernt worden waren. Der pH-Wert der sauren Lösung lag mit $\text{pH} = 2$ unterhalb des isoelektrischen Punktes der Membranen (ARTUG ET AL. 2007, BOUSSU ET AL. 2006, BOUSSU ET AL. 2007), so dass davon ausgegangen werden kann, dass ein Großteil der Ionen, die während der Filtration bei einem pH-Wert von 7 zum Ladungsausgleich an die Membran adsorbiert vorlagen, durch H_3O^+ -Ionen verdrängt wurde und in Lösung ging. Für jede Membran wurde der Blindwert bestimmt (neue, gespülte Membran in alkalischer bzw. saurer Lösung) und von dem Versuchswert abgezogen.

Mit zunehmendem Betriebsdruck zeigten fast alle untersuchten Elemente für die untersuchten Membranen eine Zunahme ihrer in der Membranstruktur detektierten Masse (siehe Abbildung 13.8 im Anhang für Calcium). Dies lässt sich auf das steigende J/k -Verhältnis zurückführen. Durch die höhere Konzentrationspolarisation ergeben sich höhere Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe an der Membranoberfläche. Diese haben einen verstärkten diffusiven und konvektiven Transport in die Membranstruktur zur Folge.

Abbildung 5.9 zeigt die pro Quadratmeter Membranfläche detektierten Massen an organischem Kohlenstoff (OC, a), Calcium (b), Eisen (c) und Silicium (d).

Der Zusammenhang zwischen der Masse in der Membranstruktur und dem Foulingwiderstand ist weniger stark ausgeprägt als im Fall der Deckschichtmasse. Insbesondere wurden auch bei sehr geringen Widerständen bereits deutliche Mengen an OC, Calcium, Natrium und Kalium (nicht gezeigt) detektiert, die nicht mit dem Fluxrückgang in Zusammenhang stehen. Bei höheren Betriebsdrücken kann jedoch ein Einfluss der an der Membranoberfläche oder in der Membranstruktur adsorbierten Wasserinhaltsstoffe auf die Zunahme des Widerstands nicht ausgeschlossen werden.

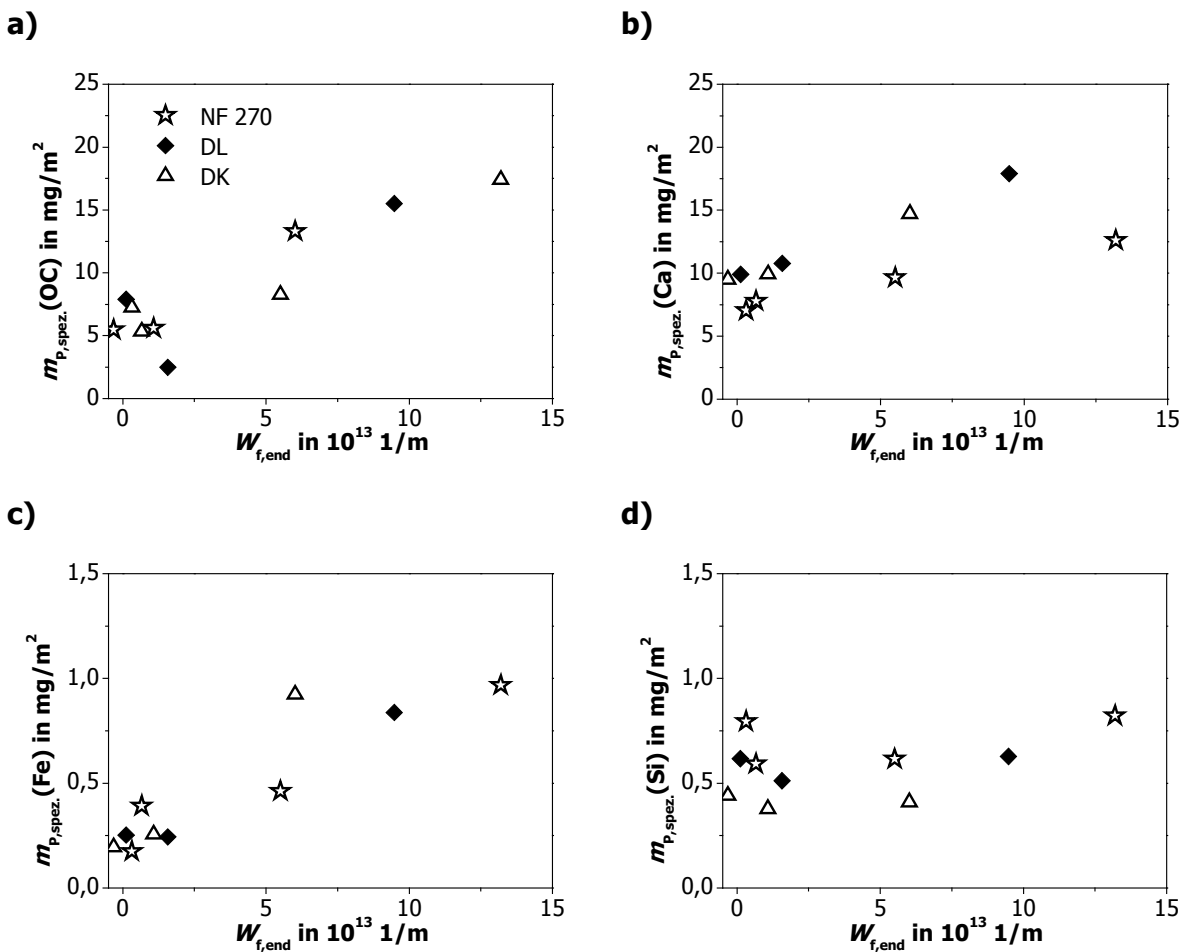


Abbildung 5.9: Zusammenhang zwischen der Menge an Wasserinhaltsstoffen in der Membranstruktur und dem bis zum Versuchsende entstandenen zusätzlichen Widerstand: a) organischer Kohlenstoff, b) Calcium, c) Eisen, d) Silicium. Rohwasser (Mittelwerte aller Versuche): $\rho(\text{DOC}) = 14 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 14 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{Fe}^{3+}) = 0,2 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{Si}) = 2,6 \text{ mg/L}$.

Die Membran NF 270 wies für jeden Versuch die höchste Menge an Natrium und Kalium auf (hier nicht gezeigt). Die einwertigen Kationen dienten vermutlich zur Kompensation der negativen Membranladung, die bei dieser Membran unter den Filtrationsbedingungen ($\text{pH} = 7$) am höchsten war. Demgegenüber war der Calcium-Gehalt in der Membranstruktur der NF 270 am geringsten, und zwar sowohl im Vergleich bei gleichem Betriebsdruck als auch in Abhängigkeit vom Foulingwiderstand (Abbildung 5.9 b). Dies ließ sich für hohe Drücke und Foulingwiderstände auch für die Masse an Calcium in den Deckschichten beobachten (Abbildung 5.8 b). Da die NF 270 auch eine etwas geringere Menge an organischem Kohlenstoff in den Deckschichten und in der Membranstruktur aufwies (Abbildung 5.8 a und Abbildung 5.9 a), lässt sich der geringere Calcium-Anteil möglicherweise damit erklären, dass das Calcium überwiegend in komplexierter Form mit NOM vorlag, die sich der NF 270 aufgrund elektrostatischer Abstoßungskräfte in geringerem Maß näherten als den Membranen DL und DK. Ein Einfluss des Rückhalts kann ausgeschlossen werden, da die DOC- und Calcium-Rückhalte für alle Membranen in einem ähnlichen Bereich lagen ($R(\text{DOC}): 97 \text{ bis } 99 \%$; $R(\text{Ca}): 81 \text{ bis } 89 \%$).

Die in der Membranstruktur detektierte Menge an Silicium lag für alle Membranen in allen Versuchen bei ca. $0,6 \text{ mg/m}^2$. Dies ist insbesondere deshalb bemerkenswert, weil sich die Silicium-Rückhalte der Membranen unterscheiden (NF 270: ca. 30 %, DK ca. 20 %, DL ca. 15 %) und mit den Versuchsbedingungen leicht ändern (DL und DK: Zunahme des Rückhalts mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz).

5.1.6 Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit und der DOC-Konzentration auf den Fluxrückgang bei gleicher transmembraner Druckdifferenz

Um den Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit und der DOC-Konzentration auf den Fluxrückgang bei den Membranen NF 270, DL und DK zu untersuchen, wurden Experimente bei gleicher transmembraner Druckdifferenz (20 bar), aber unterschiedlichen Überströmungsgeschwindigkeiten und DOC-Konzentrationen im Rohwasser durchgeführt. Abbildung 5.10 zeigt für die jeweiligen Versuche den relativen Flux nach Filtration von 5 m^3 Permeatvolumen pro m^2 Membranfläche.

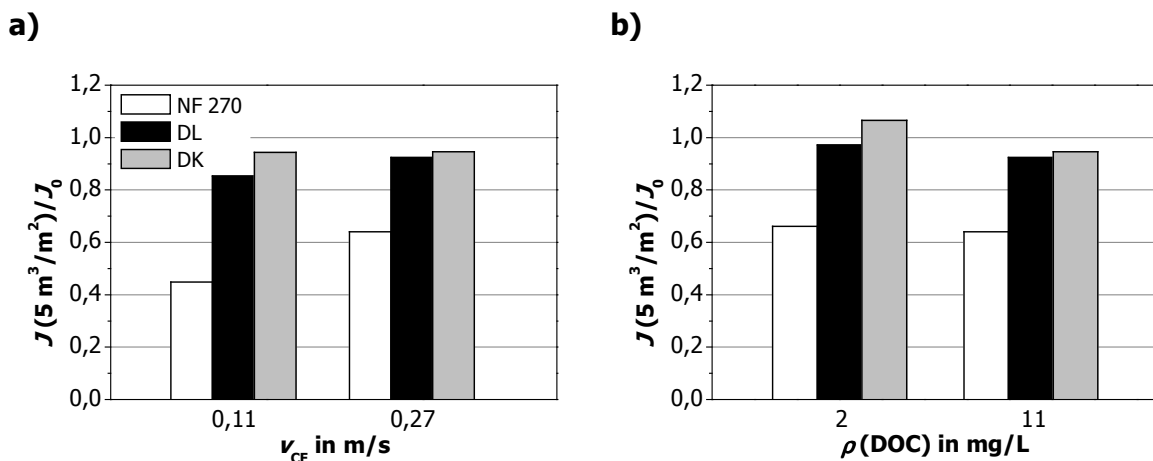


Abbildung 5.10: Einfluss a) der Überströmungsgeschwindigkeit und b) der DOC-Konzentration auf den relativen Flux der Membranen NF 270, DL und DK nach Filtration von 5 m^3 Permeatvolumen pro m^2 Membranfläche (Rohwasser: Albwasser, Zugabe von NOM bei $\rho(\text{DOC}) = 11 \text{ mg/L}$; $p = 20 \text{ bar}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. a) $\rho(\text{DOC}) = 11 \text{ mg/L}$; b) $v_{CF} = 0,27 \text{ m/s}$).

Eine höhere Überströmungsgeschwindigkeit führte zu einem geringeren Fouling, wobei sich ein deutlicher Einfluss des Membranwiderstands zeigte ($\text{NF 270} \ll \text{DL} < \text{DK}$). Gleichzeitig verringerte sie die Unterschiede in der Foulingneigung der untersuchten Membranen (Abbildung 5.10 a).

Bei einer sehr hohen Überströmungsgeschwindigkeiten (deutlich höher als hier angewendet) sollte theoretisch der diffusive Membrantransport in einer ähnlichen Größenordnung liegen wie der konvektive Transport der Wasserinhaltsstoffe zur Membranoberfläche (Abbildung 2.3). Die auftretenden Scherkräfte verhindern in diesem Fall die Bildung einer Deckschicht in Form eines Filterkuchens weitgehend. Eine Abnahme des Fluxes tritt dann lediglich aufgrund von Porenfouling oder aufgrund von Adsorptionsvorgängen ein und der Einfluss des Membranwiderstandes wäre auch bei einem Vergleich bei gleichem Betriebsdruck vernachlässigbar. Diese Überlegungen decken sich mit einer Studie von BOUSSU ET AL. (2007). Dort

wurden Experimente zum Vergleich des kolloidalen Foulings verschiedener NF-Membranen bei einer gemeinsamen transmembranen Druckdifferenz von 8 bar durchgeführt, wobei die Überströmungsgeschwindigkeit auf 4,5 m/s eingestellt wurde ($Re = 30000$), um die Konzentrationspolarisation zu minimieren. In dieser Studie wurde keine Abhängigkeit des kolloidalen Foulings von der Permeabilität beobachtet. Dagegen fanden XU UND DREWES (2006), die das Fouling verschiedener NF- und LPRO-Membranen bei einem gemeinsamen Druck von 5,5 bar und einer Überströmungsgeschwindigkeit von 0,1 m/s untersuchten, einen deutlichen Einfluss der Permeabilität auf die Fluxabnahme.

Ein Betrieb der Membranen in Flachkanalzellenanlagen mit Überströmungsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 0,2 m/s entspricht bezüglich der Strömungsbedingungen und der zu erwartenden Konzentrationspolarisation dem üblichen Betrieb der in der Praxis eingesetzten Wickelmodule (GORENFLO 2003, VERLIEFDE ET AL. 2007a). Es lässt sich folgern, dass bei einer Untersuchung des Foulings bei realistischen Strömungsbedingungen und einem gemeinsamen Betriebsdruck der Einfluss des Membranwiderstands unbedingt in Betracht gezogen werden muss.

Bei einer Erhöhung der DOC-Konzentration bei sonst sehr ähnlicher Rohwasserzusammensetzung und gleichen Betriebsbedingungen war eine Zunahme des Foulings zu erwarten. Diese erwies sich für die Membranen DK und DL als stärker ausgeprägt im Vergleich zur NF 270. Der geringere Unterschied in der Fluxabnahme bei unterschiedlichen DOC-Konzentrationen für die Membran NF 270 lässt sich auf deren negatives Zetapotenzial zurückführen. Die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen negativ geladener Membranoberfläche und negativ geladenen NOM-Molekülen verhindern in diesem Fall eine Verstärkung der Deckschichtbildung.

5.2 Einfluss unterschiedlicher Filtrationsbedingungen und Feedmatrices auf Deckschichtbildung und Reinigung der Membran NF 270

Am Beispiel der Membran NF 270 wurde der Einfluss von Feedmatrix und Überströmungsgeschwindigkeit auf das Fouling und die Reinigungswirkung bei der NF näher untersucht. Dabei wurden insbesondere verschiedene Methoden der Deckschichtcharakterisierung angewendet und bewertet.

5.2.1 Einfluss der Adsorption auf den Fluxrückgang

In Rührzellen wurde untersucht, inwieweit die Adsorption natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe an die Membranoberfläche den Flux der Membran NF 270 beeinflusst. Dafür wurde eine Membranprobe in die Rührzelle eingebaut und mit demineralisiertem Wasser gespült. Nachdem das Konservierungsmittel entfernt war, wurde der CWF der Membran bestimmt. Anschließend wurde der Auslass der Rührzelle verschlossen und Rohwasser in die Zelle geleitet. Das Wasser verblieb bei einem Druck von 2 oder 6 bar für einen Zeitraum von sechs Stunden in Kontakt mit der Membran, wobei das Rührelement der Zelle nicht verwendet wurde. Als Rohwässer dienten Mischungen zweier Oberflächenwässer (Hohlohsee HO, verdünnt mit demineralisiertem Wasser sowie „HO+Alb“). Die DOC-

Konzentrationen wurden jeweils auf 10 mg/L eingestellt. Nach dem Adsorptionsversuch wurde erneut der CWF bestimmt und der Kontaktwinkel der Membran gemessen. Zur Kontrolle wurde bei gleichen Bedingungen (6 bar, kein Rühren, eine Stunde) ein Filtrationsversuch durchgeführt und danach ebenfalls der CWF und der Kontaktwinkel bestimmt. Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten jeweils nach der Bestimmung des CWF, so dass sowohl die neuen als auch die gebrauchten Membranen zuvor mit demineralisiertem Wasser gespült waren. Dementsprechend wurden nur adsorbierte Substanzen erfasst, die während der Spülung nicht abgelöst worden waren.

Nach den Adsorptionsversuchen mit Hohlohseewasser und Albwasser lag der CWF bei gleichen Bedingungen etwas höher als für die neue, gespülte Membran, wobei der Anstieg im Versuch mit Hohlohseewasser deutlicher war als für die Mischung aus HO- und Albwasser (Abbildung 5.11). Nach einstündiger Filtration im dead-end Betrieb ohne den Einsatz des Rührers hatte der CWF dagegen um über 60 % abgenommen.

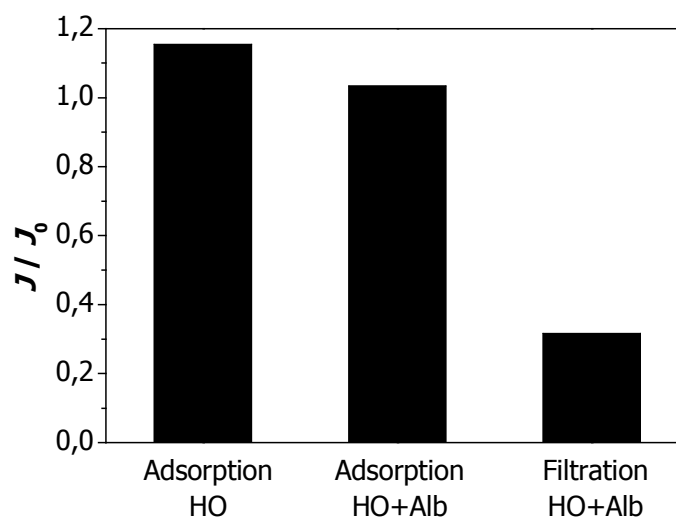


Abbildung 5.11: Relativer Flux nach den Adsorptions- und Filtrationsversuchen in der Rührzelle. HO: Hohlohseewasser mit demineralisiertem Wasser (Verhältnis 1:1), „HO+Alb“: Hohlohseewasser und Albwasser (Verhältnis 57:73), $\rho(\text{DOC}) = 10 \text{ mg/L}$. Membran: NF 270.

Ein Vergleich der Kontaktwinkel zeigt, dass in jedem Fall eine Adsorption von Wasserinhaltsstoffen an die Membranoberfläche stattfand (Abbildung 5.12).

Für beide Rohwässer lag die Hydrophobie der Membranoberfläche nach den Versuchen höher als die der neuen Membran. Dabei lagen die Kontaktwinkel nach der Adsorption von „HO+Alb“ deutlich höher als für reines HO-Wasser und in einem sehr ähnlichen Bereich wie nach Filtration von „HO+Alb“.

Die deutlichere Änderung des Kontaktwinkels im Versuch mit „HO+Alb“ lässt sich auf die höhere Ionenstärke und insbesondere auf die höhere Konzentration zweiwertiger Kationen im Albwasser zurückführen. Vorwiegend negativ geladene NOM-Moleküle des reinen HO-Wassers lagern sich aufgrund elektrostatischer Abstoßungskräfte in relativ geringem Maß an der negativ geladenen Membranoberfläche an. Bei Anwesenheit zweiwertiger Kationen wird die negative Membranladung abgeschirmt und es erfolgt eine verstärkte Adsorption

organischer Substanzen an die Membranoberfläche. Dies steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von SCHÄFER ET AL. (1998), SEIDEL UND ELIMELECH (2002), SARAVIA ET AL. (2006) und Anderen (Kap. 2.3.5.1). Die Ähnlichkeit der Kontaktwinkel nach dem Filtrations- und dem Adsorptionsversuch mit „HO+Alb“ weist auf eine Ablagerung ähnlicher Substanzen hin.

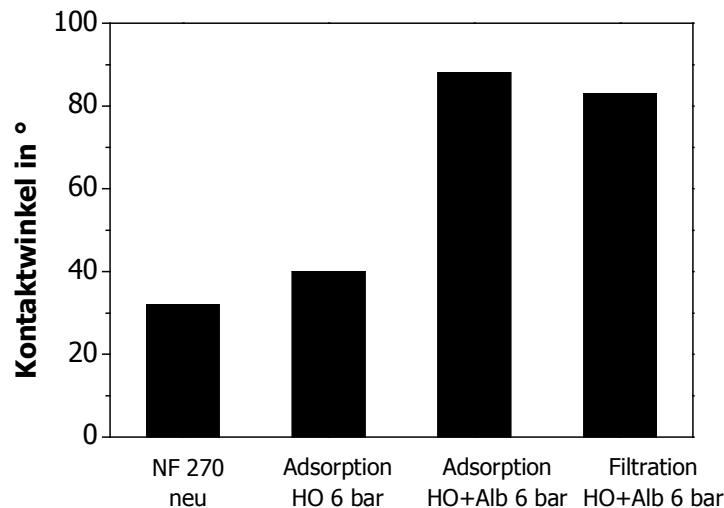


Abbildung 5.12: Kontaktwinkel der Membran NF 270 nach den Adsorptions- und Filtrationsversuchen in der Rührzelle im Vergleich zur neuen Membran. HO: Hohlochseewasser mit demineralisiertem Wasser (Verhältnis 1:1), „HO+Alb“: Hohlochseewasser und Albwasser (Verhältnis 57:73). $\rho(\text{DOC}) = 10 \text{ mg/L}$.

Reine Adsorption an der Membranoberfläche verursachte jedoch für die beiden untersuchten Rohwässer keinen Rückgang des CWF. Dies steht in Übereinstimmung mit den in Kapitel 5.1 dargestellten Ergebnissen, nach denen bei der relativ hydrophilen und stark negativ geladenen Membran NF 270 die Betriebsbedingungen und damit die Konzentrationspolarisation eine entscheidende Rolle bei der Fluxabnahme spielt. Der Rückgang des Fluxes wird demnach primär durch eine Kombination aus Deckschicht- und Gelbildung ausgelöst, während Adsorptionsvorgänge an der Membranoberfläche eine untergeordnete Rolle spielen. Bei höheren J/k -Verhältnissen kann zusätzlich eine verstärkte Adsorption in der Membranstruktur stattfinden, die bei den gezeigten Adsorptionsexperimenten ohne Flux nicht erfasst wurde.

5.2.2 Einfluss des pH-Werts auf die Fluxregeneration

NF-Membranen lassen sich im Allgemeinen nicht rückspülen. Aus diesem Grund erfolgt im praktischen Betrieb bei einem bestimmten Permeabilitätsverlust eine chemische Reinigung der Membranmodule.

Tabelle 5.2 zeigt am Beispiel der Filtration von Grundwasser (GW) und Albwasser den relativen Flux J/J_0 vor und nach der Reinigung sowie das Verhältnis des Fluxes nach der Reinigung (nR) zum Flux vor der Reinigung (vR) als Maß für die Regeneration während der Reinigungszyklen. Die Rohwasserzusammensetzungen können Kapitel 3.1 entnommen werden. Die Filtration erfolgte bei 20 °C, einer Überströmungsgeschwindigkeit von 0,27 m/s

und Drücken von 6 (Alb) bzw. 4 bar (GW). Ein Reinigungsschritt dauerte 30 Minuten bei 20 °C, 0,27 m/s und 2 bar. Im Anschluss wurde die Anlage zweimal für fünf Minuten mit demineralisiertem Wasser gespült.

Tabelle 5.2: Relativer Flux vor und nach der Membranreinigung mit HCl (0,01 mol/L) und NaOH (0,01 mol/L). Filtration: $T = 20\text{ °C}$; $v_{CF} = 0,27\text{ m/s}$; $p = 6\text{ bar}$ (Alb) oder 4 bar (Grundwasser GW); $t \approx 150\text{ h}$. Reinigung: $T = 20\text{ °C}$; $v_{CF} = 0,27\text{ m/s}$; $p = 2\text{ bar}$, $t = 30\text{ min}$ pro Lösung. J_{VR} : Flux vor der Reinigung; J_{NR} : Flux nach der Reinigung. Die Fluxmessung erfolgte mit dem jeweiligen Rohwasser.

		Vor der Reinigung		Nach der Reinigung		
				NaOH	HCl	NaOH - HCl - NaOH
GW	J / J_0	0,3		0,4	1,0	1,0
	J_{NR} / J_{VR}			1,6	3,7	3,7
Alb	J / J_0	0,4		0,7	0,6	1,0
	J_{NR} / J_{VR}			2,0	1,5	2,5

In beiden Fällen konnte der Ausgangsflux in einer Kombination aus alkalischen und sauren Reinigungszyklen vollständig wiederhergestellt werden. Nach Filtration von Grundwasser wurde dies auch in einem sauren Reinigungsschritt erreicht. Aufgrund des hohen Salzgehaltes und der niedrigen DOC-Konzentration des Grundwasser wurde der Fluxrückgang in den Grundwasser-Deckschichten bei Filtration ohne Antiscalants in erster Linie von ausgefallenen anorganischen Bestandteilen verursacht (Scaling), die sich bei $\text{pH} = 2$ lösten und somit während der Reinigung von der Membran abgetragen wurden (siehe auch die Deckschichtcharakterisierung in Abbildung 5.15). Der alkalische Reinigungsschritt zeigte eine deutlich geringere Wirkung.

Nach Berechnungen mit der Software ROSA (2006) war unter den gewählten Filtrationsbedingungen für Filtration von Albwasser kein Scaling zu erwarten. Eine vollständige Wiederherstellung des Ausgangsfluxes J_0 konnte hier jedoch weder durch einen alkalischen noch durch einen sauren Reinigungsschritt erreicht werden. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Deckschichten nach Filtration des Albwassers organische und anorganische Bestandteile aufwiesen, die nur in der Kombination alkalischer und saurer Reinigungszyklen entfernt werden konnten. Eine detaillierte Charakterisierung der Deckschichten vor und nach den Reinigungszyklen erfolgt in Kapitel 5.2.4.

5.2.3 Einfluss der Feedmatrix und der Überströmungsgeschwindigkeit auf die Fluxänderung während Filtration und Reinigung

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Rohwasserzusammensetzung und Filtrationsbedingungen (Überströmungsgeschwindigkeit, Temperatur) auf die Fluxregenerierung während eines alkalischen Reinigungsschritts (NaOH, $\text{pH} = 12$) untersucht. Als Basis diente hierbei ein huminstoffreiches, salzarmes Oberflächenwasser (Hohlohsee HO).

Die DOC-Konzentration betrug in allen Versuchen ca. 10 mg/L. Durch verschiedene Zusätze wurde die Calcium-Konzentration variiert:

- Zugabe von demineralisiertem Wasser, $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,01 \text{ mmol/L}$
- Zugabe von demineralisiertem Wasser und CaCl_2 , $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,25 \text{ mmol/L}$
- Zugabe von Albwasser, $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,25 \text{ mmol/L}$.

Die Filtration vor der Reinigung erfolgte über einen Zeitraum von 140 h bei 10 bar. Es wurden jeweils drei Module mit Geschwindigkeiten von 0,11 m/s und 0,27 m/s überströmt. Ein Filtrationsversuch („HO+Alb“) wurde bei einer Temperatur von 30 °C durchgeführt (sonst: 20 °C). In allen Versuchen wurde die gleiche Reinigungsmethode angewendet (30 min, 20 °C, 20 bar, 0,27 m/s).

Abbildung 5.13 zeigt für alle Versuche den CWF bei 20 °C zu Versuchsbeginn (schwarze Linie), vor der Reinigung (VR), nach der Reinigung (NR) sowie zu Versuchsende (VE; nach weiterer Filtration über 120 h).

Die Fluxabnahme während der Filtration (VR und VE) zeigte in allen Versuchen eine deutliche Abhängigkeit von der Überströmungsgeschwindigkeit und stieg bei gleicher DOC-Konzentration mit zunehmender Konzentration anorganischer Wasserinhaltsstoffe ($\text{HO} < \text{HO} + \text{CaCl}_2 < \text{„HO+Alb“}$). Bei einer Filtrationstemperatur von 30 °C (Abbildung 5.13 d) war die Abhängigkeit des Fluxrückgangs von der Überströmungsgeschwindigkeit weniger ausgeprägt als bei 20 °C und ansonsten gleichen Bedingungen (Abbildung 5.13 c). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass durch die höhere Temperatur die Viskosität des Rohwassers einen niedrigeren Wert aufweist. Dies führt zu einer höheren konvektiven Strömung zur Membranoberfläche. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wirkten sich die Unterschiede in der Überströmungsgeschwindigkeit in der Folge schwächer auf die Ausbildung der Konzentrationspolarisationsschicht aus. Der gleiche Effekt lässt sich bei einer Erhöhung des Betriebsdrucks beobachten (Kap. 5.1).

Im Gegensatz zur Fluxabnahme während der Filtration zeigte der Wert des Fluxes nach der Reinigung in keinem der Versuche einen signifikanten Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit. Unabhängig von der Überströmungsgeschwindigkeit und von der Höhe der Fluxabnahme wies der CWF nach der Reinigung innerhalb der Versuche stets den gleichen Wert auf. Eine Filtration bei höherer Temperatur wirkte sich bei gleicher Wasserzusammensetzung negativ auf die Fluxregeneration während der Reinigung aus (Abbildung 5.13 c und d). Nach CHEN ET AL. 2003 und AL-AMOUDI UND LOVITT 2007 setzt sich die Membranreinigung aus den Schritten

- chemische Reaktion und
- Massentransfer

zusammen. Das Reinigungsmittel reagiert mit den Deckschichtbestandteilen und lockert diese. Anschließend müssen die Foulants aufgrund hydrodynamischer Kräfte von der Membranoberfläche in die Bulk-Lösung transportiert werden, um aus dem Modul ausgetragen werden zu können.

Ein höherer konvektiver Fluss zur Membranoberfläche (hervorgerufen durch höheren Druck oder höhere Temperatur) bewirkt eine Komprimierung der Deckschicht, wodurch beide

Reinigungsschritte behindert werden können. Einerseits gelangt das Reinigungsmittel weniger gut in die Poren der Deckschicht und andererseits sind höhere Scherkräfte notwendig, um diese zu lösen. Dadurch lässt sich die Deckschicht bei gleicher Zusammensetzung schwerer von der Membran entfernen.

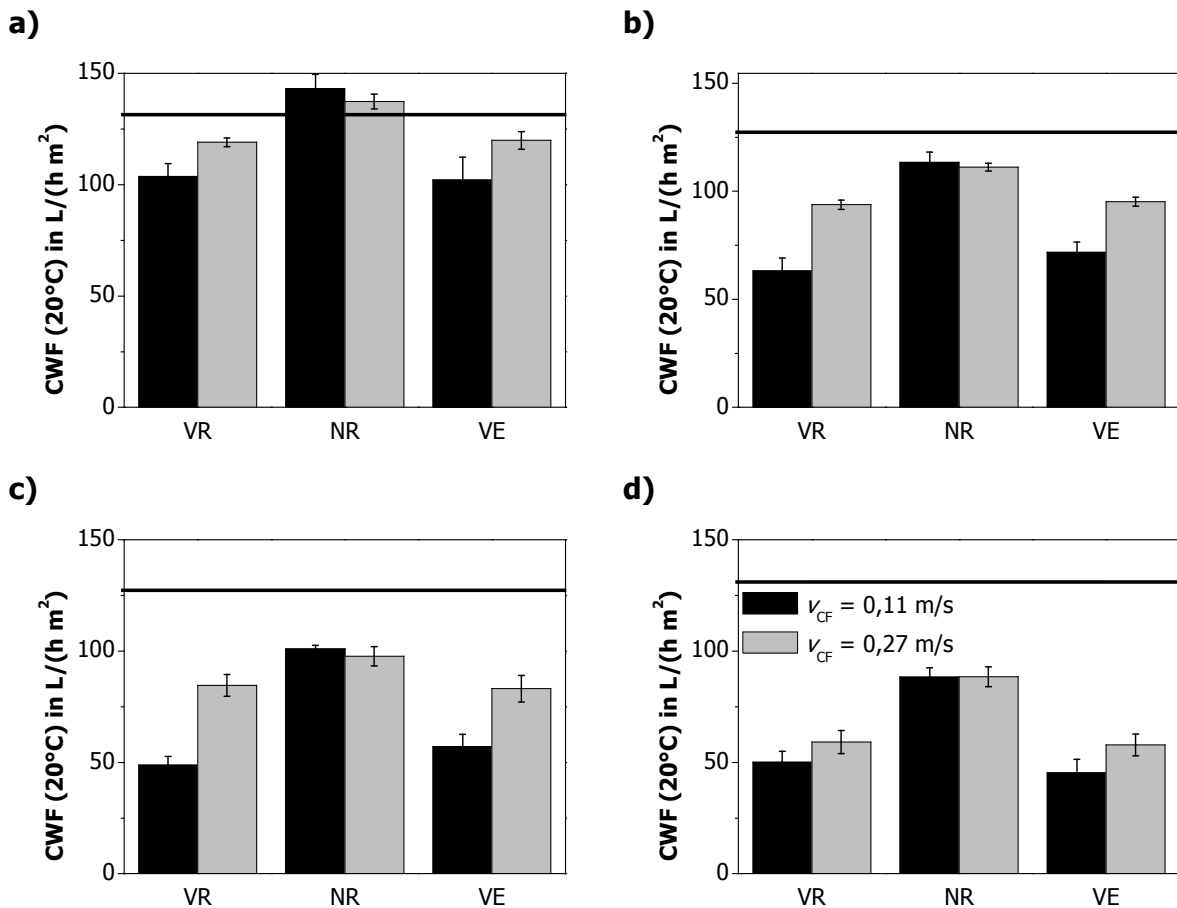


Abbildung 5.13: CWF vor einem alkalischen Reinigungsschritt (VR, NaOH 0,01 mol/L), nach der Reinigung (NR) und zu Versuchsende (VE) bei Filtration natürlicher Wässer (Filtration: $p = 10$ bar; $T = 20$ °C; $t = 140$ h. Reinigung: $p = 2$ bar; $v_{CF} = 0,27$ m/s; $T = 20$ °C; $t = 30$ min).

a) Hohlohsee und demineralisiertes Wasser

($\rho(\text{DOC}) = 10,0$ mg/L; $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,01$ mmol/L; 20 °C).

b) Hohlohsee und demineralisiertes Wasser mit CaCl_2

($\rho(\text{DOC}) = 9,2$ mg/L; $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,23$ mmol/L; $T = 20$ °C).

c) Hohlohsee und Alb

($\rho(\text{DOC}) = 9,9$ mg/L; $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,26$ mmol/L; $T = 20$ °C).

d) Hohlohsee und Alb

($\rho(\text{DOC}) = 9,1$ mg/L; $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,21$ mmol/L; $T = 30$ °C). Die schwarze Linie entspricht dem jeweiligen CWF zu Versuchsbeginn.

Eine niedrigere Überströmungsgeschwindigkeit führt zu einem schnellerem Wachstum der Deckschicht. Dies wirkt sich ebenfalls in einem höheren Fluxrückgang aus. Daraus ergibt sich ein geringerer konvektiver Strom zur Membranoberfläche. Bei niedrigerer Überströmungsgeschwindigkeit steigt der Foulingwiderstand zwar schneller, die oberen Lagen der Deckschicht werden jedoch aufgrund der geänderten hydraulischen Verhältnisse weniger

stark komprimiert und stellen nach Abbildung 5.13 keine Limitierung bei der Wiederherstellung des Fluxes während eines Reinigungsschritts dar. Für die Filtration bei konstantem Betriebsdruck und bei konstanter Rohwasserqualität ist für den Reinigungserfolg in erster Linie der Teil der Deckschicht verantwortlich, der sich bei Filtrationsbeginn (höchster Flux) auf der Membranoberfläche ablagert. Dies gilt allerdings nur, solange der Transport des Reinigungsmittels und der Massentransfer bei Lösung der Deckschicht bei gegebener Modulkonfiguration und gegebenen hydrodynamischen Bedingungen während der Reinigung nicht von der Deckschichtdicke behindert werden (AL-AMOUDI ET AL. 2007).

Die Rohwasser- und damit die Deckschichtzusammensetzung wirken sich in erster Linie auf die Reaktion des Reinigungsmittels mit den Deckschichtbestandteilen aus. Für das Hohlohsee-Wasser, welches weitgehend frei von anorganischen Bestandteilen war, wies der CWF nach der Reinigung einen höheren Wert auf als zu Beginn des Filtrationsversuchs (Abbildung 5.13 a). Verschiedene Autoren stellten bei hohen pH-Werten oder nach Behandlung von polymeren UF- oder NF-Membranen mit alkalischer Lösung eine höhere Permeabilität sowie einen geringeren Rückhalt gelöster Substanzen fest (BRAGHETTA ET AL. 1997, ZHU UND NYSTRÖM 1998, BELLONA UND DREWES 2005). Bei hohen pH-Werten liegen die funktionellen Gruppen der Membran in dissoziierter Form vor und weisen eine negative Ladung auf. Dadurch kommt es zu elektrostatischen Abstoßungseffekten und zu einem „Aufquellen“ der Membran. Wird der Foulingwiderstand während des Reinigungsschritts weitgehend entfernt, können nach der Reinigung höhere Fluxwerte erreicht werden als für die neue Membran. Für Wässer mit hauptsächlich organischen Inhaltsstoffen (Hohlohsee) stellt die alkalische Reinigung mit 0,01 mol/L NaOH ein sehr effektives Verfahren zur Wiederherstellung des Fluxes dar.

Bei einem höheren Anteil anorganischer Wasserinhaltsstoffe im Rohwasser und einem höheren Foulingwiderstand vor der Reinigung lag der CWF nach der Reinigung zunehmend unterhalb des CWF der neuen Membran (Abbildung 5.13 b und c). Die anorganischen Deckschichtbestandteile behinderten die Lösung der Foulants in der alkalischen Reinigungslösung und führten somit zu einem verbleibenden Foulingwiderstand. Neben der chemischen Zusammensetzung kann die Anwesenheit anorganischer Substanzen auch die Struktur der Deckschicht beeinflussen und somit zu einem veränderten Reinigungsverhalten führen (z. B. Komplexierung der organischen Substanzen durch mehrwertige Kationen).

5.2.4 Deckschichtcharakterisierung

Für verschiedene Rohwässer und nach Anwendung saurer oder alkalischer Reinigungsschritte wurden die Deckschichten auf den Membranen auf ihre Bestandteile untersucht. Hierfür wurde die Deckschicht mechanisch von der Membran entfernt und auf die Menge an organischem Kohlenstoff sowie unterschiedlicher Elemente untersucht. Bei Deckschichten, die sich vorwiegend aus organischen Bestandteilen zusammensetzten, erfolgte zudem eine Charakterisierung des organischen Kohlenstoffs über SEC-OCD).

5.2.4.1 Grundwasser

Bei NF eines Grundwassers mit hoher Konzentration anorganischer und niedriger Konzentration organischer Inhaltsstoffe ist bei einem Verzicht auf den Zusatz von Antiscalants mit der Bildung einer weitgehend anorganischen Scalingschicht zu rechnen. Diese entsteht durch ein Ausfallen von Salzen nahe der Membranoberfläche. Scaling-Schichten bilden sich im Allgemeinen auch bei niedrigen Ausbeuten sehr schnell. Zudem lassen sich vor Allem sulfathaltige Verbindungen (z. B. Gips) in den in der Praxis eingesetzten Wickelmodulen sehr schlecht entfernen. Deshalb werden bei Rohwässern und Membranen, für die ein Scalingrisiko besteht, in der Praxis stets Antiscalants zugesetzt. In dem im Folgenden dargestellten Versuch sollte jedoch die Zusammensetzung der Deckschichten nach der Filtration und nach der Reinigung ohne den Einsatz von Antiscalants untersucht werden, um sie mit weitgehend organischen Deckschichten zu vergleichen. Werte für die Fluxabnahme und -regeneration während Filtration und Reinigung finden sich in Tabelle 5.2 (Kap. 5.2.2). Tabelle 5.3 zeigt die Masse verschiedener Deckschichtbestandteile pro Quadratmeter Membranfläche im Vergleich zur ihrer Rohwasserkonzentration und dem Rückhalt durch die Membran NF 270.

Wie im Rohwasser stellte Calcium auch in den Membrandeckschichten den Hauptinhaltsstoff dar. Die Erdalkalitionen Barium, Calcium und Strontium wiesen ein ähnliches Verhältnis der pro Quadratmeter Membranfläche abgelagerten Menge zu ihrer Rohwasserkonzentrationen auf ($65, 58$ bzw. $20 \text{ mg}_{\text{DS}} \cdot \text{L} / (\text{mg}_{\text{RW}} \cdot \text{m}^2)$). Bei Magnesium lag dieses Verhältnis trotz seines höheren Rückhalts mit $2 \text{ mg}_{\text{DS}} \cdot \text{L} / (\text{mg}_{\text{RW}} \cdot \text{m}^2)$ deutlich niedriger. Dies liegt in den unterschiedlichen Löslichkeitsprodukten der Erdalkali-Salze begründet. BaCO_3 , CaCO_3 und SrCO_3 besitzen bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ Löslichkeitsprodukte von $8,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, $8,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ bzw. $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, während das Löslichkeitsprodukt von MgCO_3 mit $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ um mehrere Größenordnungen höher liegt (KÜSTER UND THIEL 1985). MgSO_4 gilt als gut wasserlöslich (Löslichkeit: $59,6 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$). BaSO_4 , CaSO_4 und SrSO_4 sind dagegen schwer wasserlösliche Salze mit Löslichkeitsprodukten von $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ bzw. $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{L}^2$. Die bessere Löslichkeit seiner Salze führte zu einer verhältnismäßig geringeren Ablagerung von Mg^{2+} auf der Membran.

Tabelle 5.3: Vergleich der Rohwasserzusammensetzung (Grundwasser GW), des Rückhalts und der nach 150 Betriebsstunden pro Quadratmeter Membranfläche abgelagerten Masse $m_{\text{DS, spez.}}$. n. n.: nicht nachweisbar

	ρ (GW)	R	$m_{\text{DS, spez.}}$
	mg/L		mg/m ²
DOC/OC	0,8	0,66	46
Ba²⁺	0,03	0,70	1,9
Ca²⁺	165	0,70	9600
Feⁿ⁺	< 0,003	n. n.	53
Mg²⁺	41,6	0,82	89
Si	4,7	0,24	9,4
Sr²⁺	1,6	0,74	32

Neben den Erdalkalitionen konnten Eisen und Silicium in den Deckschichten nachgewiesen werden. Beiden Substanzen wurde in Untersuchungen von GWON ET AL. (2003) zusammen mit Calcium ein deutlicher Einfluss auf das Fouling von NF- und UO-Membranen nach Filtration von Grundwasser zugewiesen.

Anhand von REM- und EDX-Analysen wurde die chemische Bindung der Kationen näher spezifiziert. Abbildung 5.14 zeigt eine REM-Aufnahme eines typischen Deckschichtausschnitts (a) und die EDX-Analyse eines Kristalls (b).

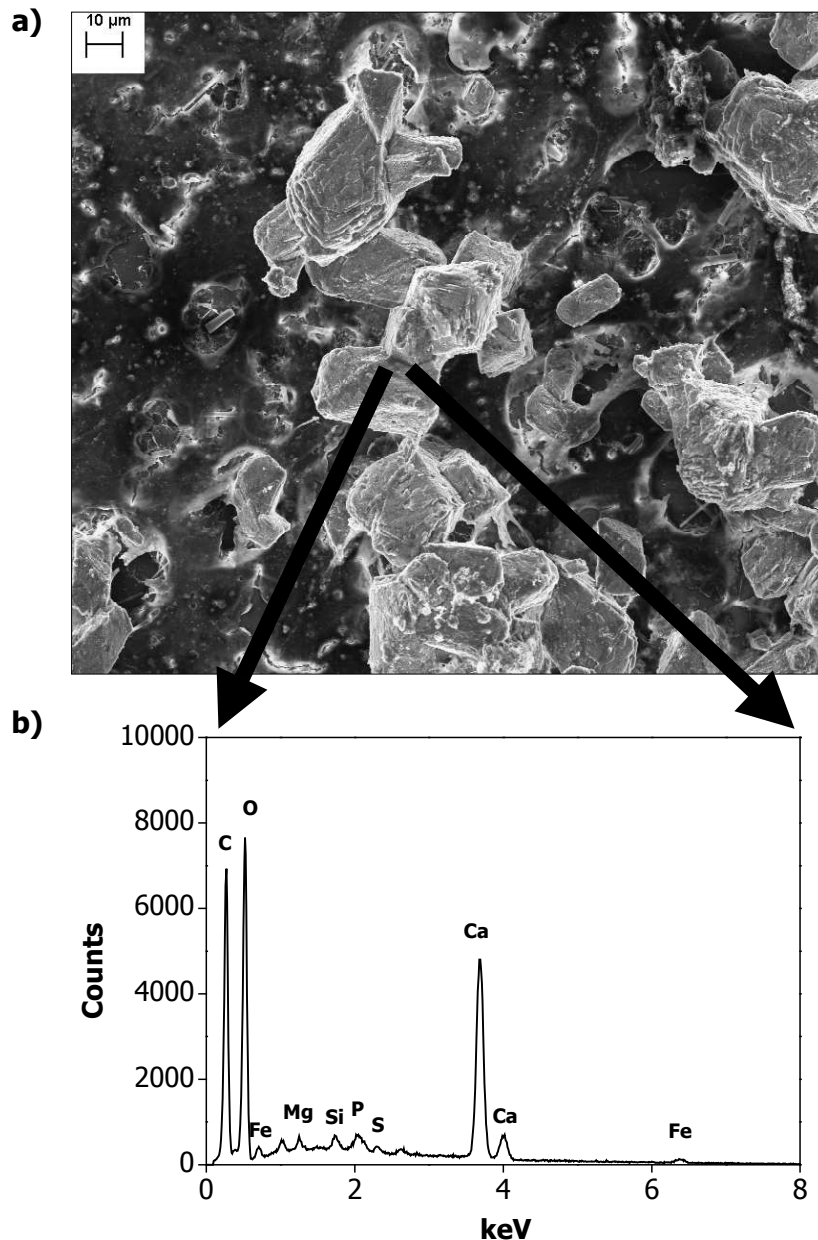


Abbildung 5.14: REM-Aufnahme einer Deckschicht nach Filtration von Grundwasser Vergrößerung (a) und EDX-Analyse eines Kristalls (b).

Da der Elektronenstrahl während der EDX-Analyse in Abhängigkeit von der Probenbeschaffenheit eine gewisse Strecke in die Probe eindringt, können die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Schwefelsignale in Abbildung 5.14 b nicht eindeutig der Deckschicht

zugeordnet werden, sondern werden möglicherweise von Signalen des Membranmaterials teilweise überlagert. Im Vergleich mit dem EDX-Spektrum der Membran NF 270 (Blank; Abbildung 13.6 im Anhang) lässt sich aus dem verhältnismäßig hohen Sauerstoff- und dem niedrigen Schwefelpeak jedoch schließen, dass die untersuchten Kristalle aus CaCO_3 bestehen. In den Untersuchungen fanden sich keine Hinweise auf SO_4^{2-} -haltige Kristalle. Auch Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Si und Fe^{n+} konnten in den Deckschichten mit Hilfe der EDX-Analyse nicht in kristalliner Form nachgewiesen werden.

Eine Elementaranalyse der Deckschichten nach Anwendung saurer und alkalischer Reinigungszyklen sollte Aufschluss über die selektive Entfernbarkeit einzelner Deckschichtbestandteile in den Reinigungsschritten geben. Vor der Reinigung betrug der Flux 30 % des Ausgangswertes J_0 , nach einer Reinigung mit 0,01 molarer NaOH-Lösung 40 %. Nach saurer Reinigung (0,01 mol/L HCl) sowie nach einer Kombination alkalischer und saurer Zyklen (NaOH/HCl/NaOH) ließ sich der Flux vollständig wiederherstellen ($J/J_0 = 100\%$, Tabelle 5.2). Abbildung 5.15 zeigt die Entfernung von Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{n+} , Si, Sr^{2+} und OC während der Reinigungszyklen. Die Entfernung E einer Substanz während eines Reinigungszyklus wurde aus den Deckschichtmassen vor (VR) und nach der Reinigung (NR) nach Gleichung (5.3) berechnet:

$$E = 1 - \frac{m_{DS, \text{spez.}}(NR)}{m_{DS, \text{spez.}}(VR)} \quad (5.3).$$

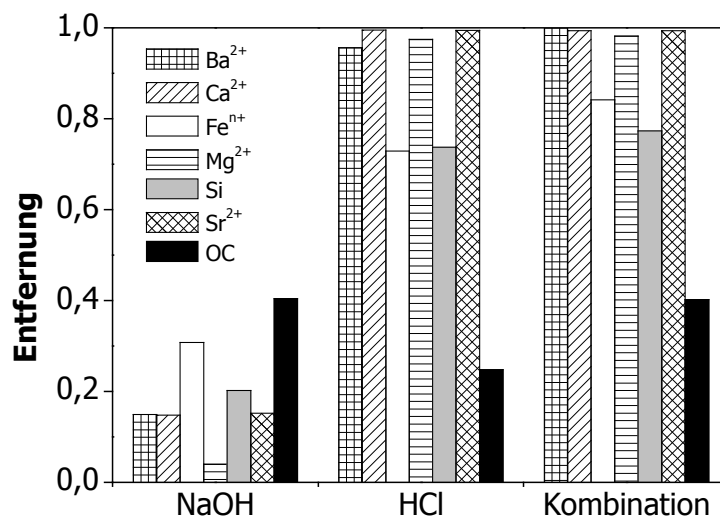


Abbildung 5.15: Entfernung verschiedener Deckschichtbestandteile während saurer und alkalischer Reinigungszyklen. Filtration: Grundwasser, 4 bar, 20 °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s, 150 h. Reinigung: 2 bar, 20 °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s, 30 Minuten, 0,01 mol/L NaOH oder 0,01 mol/L HCl-Lösung. Kombination: NaOH - HCl - NaOH, jeweils 30 Minuten.

Die Erdalkalitionen Ba^{2+} , Ca^{2+} und Sr^{2+} , deren Salze sich in saurem Milieu im Allgemeinen gut lösen, wurden durch Reinigung mit 0,01 molarer HCl-Lösung einzeln oder in Kombination mit zwei alkalischen Reinigungsschritten nahezu vollständig wieder von der Membran entfernt.

Dies deckt sich mit der Wiederherstellung des Anfangsfluxes während dieser Reinigungszyklen. Auch Eisen und Silicium ließen sich in saurer Lösung besser lösen als in alkalischem Milieu. Dies weist darauf hin, dass Silicium nicht, wie bei GWON ET AL. 2003 beschrieben, hauptsächlich in organisch gebundener Form vorlag.

Der organische Kohlenstoff konnte in alkalischem Milieu besser von der Membran gelöst werden als mit Hilfe saurer Lösung, es verblieb aber stets über 50 % der ursprünglichen Menge an OC auf der Membran. Dies wirkte sich nicht signifikant auf den Foulingwiderstand aus, der nach dem sauren Reinigungsschritt und nach der Kombination saurer und alkalischer Reinigungsschritte gegen Null ging.

5.2.4.2 Oberflächenwasser

Aufgrund der Zusammensetzung des Rohwassers und Berechnungen mit der Software ROSA (2006) waren für Alb- und Hohlohseewasser unter den gegebenen Versuchsbedingungen größtenteils organische Deckschichten zu erwarten. Vergleiche von EDX-Spektren neuer und gefouelter Membranen nach Filtration mit Albwasser zeigten jedoch neben C, O und H unter Anderem auch die Anwesenheit von Fe, Mg, Ca, Si, P und S in den Deckschichten. Dies deutet auf einen Beitrag von anorganischen Wasserinhaltsstoffen zum Rückgang des Permeatflusses während der Filtration hin und soll im Folgenden für die Filtration von Hohlohsee- und Albwasser („HO+Alb“) mit der Membran NF 270 qualitativ und quantitativ näher untersucht werden.

Der CWF betrug vor der Reinigung 47 % und nach einem alkalischen Reinigungsschritt 87 % des Ausgangswertes J_0 (133 L/h m²). Abbildung 5.16 zeigt eine REM-Aufnahme der Membranoberfläche mit Deckschicht.

Im Gegensatz zu den Grundwasser-Deckschichten (Abbildung 5.14) lassen sich in Abbildung 5.16 an der Oberfläche der Deckschicht nach Filtration des Hohlohsee- und Albwassers keine kristallinen Strukturen erkennen. Dies bestätigte sich auch bei stärkeren Vergrößerungen (Abbildung 13.9 im Anhang) sowie bei der Untersuchungen von Querschnitten der Membranproben (Abbildung 5.18). Die Deckschichten bestanden aus einem dichten Verbund aus NOM-Molekülen, in dem anorganische Bestandteile in Form von NOM-Komplexen oder sehr kleinen Kristallen (< 100 nm) vorlagen.

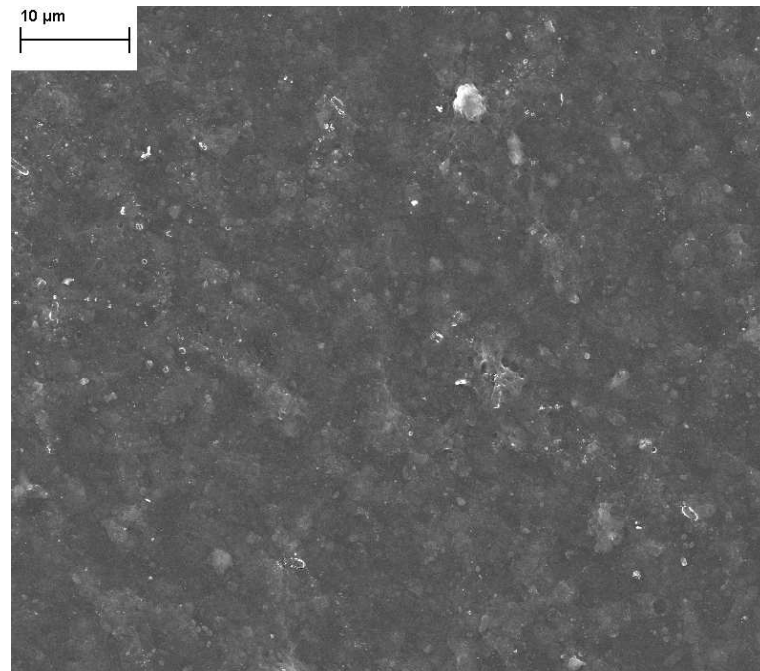


Abbildung 5.16: REM-Aufnahme der Membran NF 270 nach Filtration von Oberflächenwasser („HO+Alb“). Rohwasserzusammensetzung und Versuchsbedingungen während der Filtration siehe Tabelle 5.6.

Im optischen Vergleich von Membranen vor und nach der Reinigung (Abbildung 5.17 a und b) wird der Einfluss des Feedspacers auf die Deckschichtstruktur und ihre Entfernung während der Reinigung deutlich. Die dunkel gefärbten Ablagerungen befanden sich nach der Filtration in den Zwischenräumen der Spacerfilamente. Nach der Reinigung war die Färbung der Membran schwächer, die Spacerstruktur ließ sich aber noch erkennen (Abbildung 5.17 b). Die verbleibende Deckschicht befand sich in erster Linie an den Rändern der Spacerfilamente.

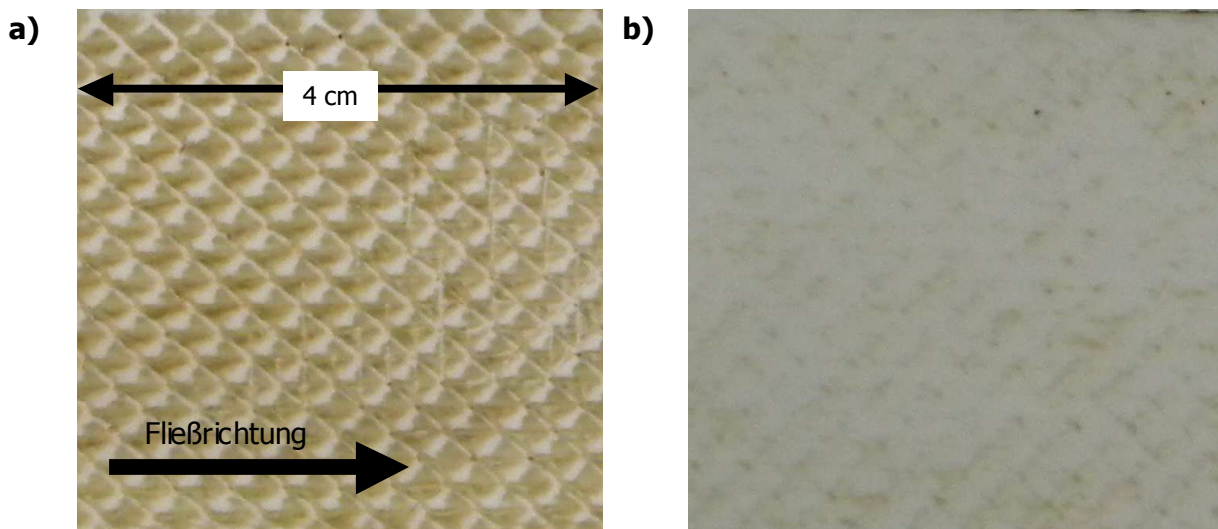


Abbildung 5.17: Fotografien von Membrandeckschichten nach Filtration von HO- und Albwasser (a) sowie nach einem alkalischen Reinigungsschritt (b). Rohwasserzusammensetzung und Versuchsbedingungen während Filtration und Reinigung siehe Tabelle 5.4.

In REM-Aufnahmen vom Querschnitt gefriergetrockneter Membranen mit Deckschicht wurden ebenfalls sehr unterschiedliche Deckschichtdicken beobachtet (Abbildung 5.18 a und b). Mit Hilfe der geräteinternen Software wurden die Höhen der Deckschichten vermessen. Die Werte stehen exemplarisch für verschiedene Stellen der Membran. Sie geben jedoch keine Auskunft über die gesamten Deckschichten, da im Rasterelektronenmikroskop stets nur sehr kleine Membranproben untersucht werden konnten (ca. 3 mm x 3 mm). Dies lag im Bereich der Maschenweite des verwendeten Spacers.

REM-Untersuchungen von Membranquerschnitten nach der Reinigung zeigten stellenweise eine weitgehende Entfernung der Ablagerungen (Abbildung 5.18 c). Über weite Teile des untersuchten Querschnitts zeigte sich jedoch das Zurückbleiben einer dünneren, aber kompakten Deckschicht (Abbildung 5.18 d). Dies stimmt mit den Ergebnissen der CWF-Messungen überein, nach welchen der Foulingwiderstand durch den alkalischen Reinigungsschritt zwar vermindert wurde, aber nicht vollständig zurückging.

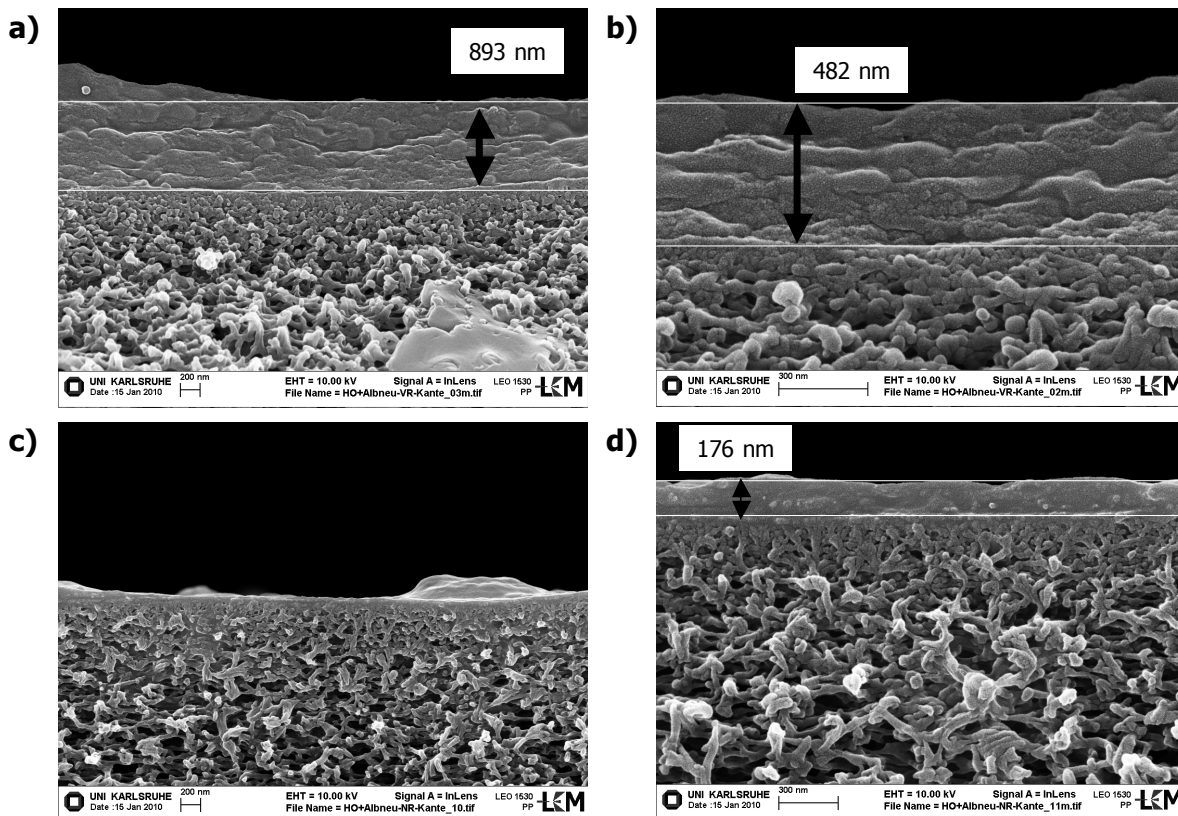


Abbildung 5.18: REM-Aufnahmen der Membran NF 270 mit Deckschicht im Querschnitt nach Filtration von HO- und Albwasser (a, b) sowie nach einem alkalischen Reinigungsschritt (c, d). Rohwasserzusammensetzung und Versuchsbedingungen während Filtration und Reinigung siehe Tabelle 5.6.

Über eine Elementaranalyse wurden die Deckschichtbestandteile und deren Entfernung während des Reinigungsschritts näher bestimmt. In Tabelle 5.4 werden sie mit den jeweiligen Rohwasserkonzentrationen und ihrem Rückhalt dargestellt.

Die Analyse bestätigte, dass der mit Abstand größte Teil der Deckschicht aus organischem Kohlenstoff bestand. Dieser Parameter wies mit $75 \text{ mg}_{\text{DS}} \cdot \text{L} / (\text{mg}_{\text{RW}} \cdot \text{m}^2)$ auch ein hohes Verhältnis zwischen relativer Deckschichtmasse und Rohwasserkonzentration auf. Für die

Erdalkaliionen Ba^{2+} , Ca^{2+} und Mg^{2+} bewegte sich dieses Verhältnis mit 6, 1 bzw. 2 $mg_{DS} \cdot L / (mg_{RW} \cdot m^2)$ in der gleichen Größenordnung. Die Werte lagen für Ba^{2+} und Ca^{2+} um eine Größenordnung niedriger als bei Deckschichten nach Filtration von Grundwasser (Tabelle 5.3). Dies spricht, ebenso wie die Simulationen mit ROSA (2006) und die Ergebnisse der REM- und EDX-Analysen dafür, dass die Erdalkalimetalle in den Deckschichten nach Filtration von Oberflächenwasser als NOM-Komplexe vorlagen und das Löslichkeitsprodukt der Erdalkali-Salze während der Filtration an der Membranoberfläche nicht überschritten wurde. Für Silicium lag das Verhältnis zwischen relativer Deckschichtmasse und Rohwasserkonzentration mit 7 $mg_{DS} \cdot L / (mg_{RW} \cdot m^2)$ nach Filtration von Oberflächenwasser in der Größenordnung der Erdalkaliionen, während Eisen und Aluminium mit 58 bzw. 50 $mg_{DS} \cdot L / (mg_{RW} \cdot m^2)$ deutlich höhere Werte aufwiesen. Hier lagen möglicherweise neben NOM-Komplexen auch Aluminiumsilikate, Eisen- und Aluminiumoxid in kristalliner oder amorpher Form vor, die aufgrund ihrer geringen Größe in den REM- und EDX-Analysen nicht detektiert wurden.

Tabelle 5.4: Vergleich der Rohwasserzusammensetzung (Oberflächenwasser „HO+Alb“), des Rückhalts, der nach 140 Betriebsstunden pro Quadratmeter Membranfläche abgelagerten Masse $m_{DS, spez.}$ und der Entfernung während eines alkalischen Reinigungsschritts (0,01 mol/L NaOH) für verschiedene Wasserinhaltsstoffe. n. b.: nicht bestimmbar. Filtrationsbedingungen: Membran NF 270, $p = 10$ bar, $T = 20$ °C, $v_{CF} = 0,11$ m/s. J/J_0 (VR) = 0,47; J/J_0 (NR) = 0,87.

	ρ („HO+Alb“) mg/L	R	$m_{DS, spez.}$ mg/m ²	Entfernung E (0,01 mol/L NaOH)
DOC/OC	10	0,98	760	0,56
Alⁿ⁺	0,04	> 0,90	2	0,81
Ba²⁺	0,04	0,84	0,2	n. b.
Ca²⁺	8,9	0,82	12	0,85
Feⁿ⁺	0,09	> 0,96	5	0,89
Mg²⁺	1,5	0,81	3	0,85
P	0,03	> 0,39	3	0,79
Si	1,2	0,29	8	0,58
Sr²⁺	0,02	> 0,68	n. b.	n. b.

Die Entfernung der meisten anorganischen Deckschichtbestandteile während des alkalischen Reinigungsschritts betrug zwischen 80 und 90 %. Organischer Kohlenstoff und Silicium ließen sich dagegen nur zu rund 60 % entfernen.

TRAN ET AL. (2007) beobachteten bei der Autopsie einer Umkehrosmosemembran nach Brackwasseraufbereitung, dass sich die Deckschichtbildung in verschiedenen Schritten vollzog. Die Deckschicht setzte sich zusammen aus einer dünnen (5 bis 7 μm) Schicht an der

Membranoberfläche, hauptsächlich bestehend aus NOM - Al - P - Komplexen und Aluminiumsilikaten, einer zweiten, in erster Linie organischen Schicht (Proteine wie z. B. Polysaccharide, EPS) und einer dritten Schicht aus Aluminiumsilikaten, die auf dem organischen Material wuchsen.

Die in Tabelle 5.4 dargestellten Ergebnisse sprechen dafür, dass sich in den Filtrationsversuchen mit Hohlohsee- und Albwasser direkt an der Membranoberfläche eine Schicht ablagerte, die hauptsächlich aus NOM und Silicium bestand, während sich NOM-Komplexe und Kristalle der übrigen anorganischen Deckschichtbestandteile in einer oberen Schicht befanden, die während der Reinigung zu einem größeren Teil ausgetragen wurden.

Um die Bindungsform der anorganischen Deckschichtbestandteile näher aufzuklären, könnten zusätzlich zu den in Kap. 5.2.4.3 dieser Arbeit dargestellten SEC/OCD-Analysen Kopplungsexperimente von SEC mit ICP-MS durchgeführt werden.

5.2.4.3 SEC-Analyse von Rohwasser, Deckschichten und Reinigungslösungen

Mit Hilfe der Kopplung von Größenausschlusschromatographie und OC-/UV-Detektion (SEC/OCD bzw. SEC/UV) wurde der organische Kohlenstoff in den Deckschichten näher charakterisiert und mit den Fraktionen im Rohwasser sowie in der Reinigungslösung verglichen. Bei der SEC erfolgt die Auftrennung der Moleküle in erster Linie nach deren Größe, wobei größere Moleküle zuerst eluieren. Insbesondere für kleinere Moleküle kann dieses Trennprinzip jedoch von zusätzlichen Effekten überlagert werden. Dabei spielen Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial aufgrund unterschiedlicher Polaritäten der Moleküle eine entscheidende Rolle.

SEC/OCD-Chromatogramm des Rohwassers

Abbildung 5.19 zeigt das SEC-Chromatogramm der Oberflächenwässer Hohlohsee und Alb, die für den Filtrationsversuch im Verhältnis 57:73 gemischt wurden, um eine DOC-Konzentration von 10 mg/L zu erhalten („HO+Alb“). Es lassen sich unterschiedliche Fraktionen F1 bis F5 erkennen, die in der Literatur bereits vielfach verschiedenen Molekülgruppen zugeordnet wurden.

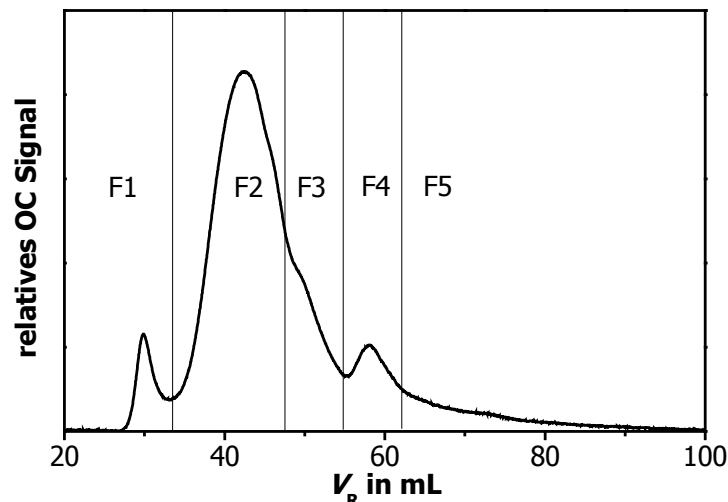


Abbildung 5.19: SEC/OCD-Chromatogramm des Rohwassers („HO+Alb“) und Unterteilung in verschiedene Fraktionen.

Die Fraktion F1 (30 mL) eluiert beim Totvolumen V_0 des Systems und setzt sich aus Makromolekülen wie Polysacchariden und Proteinen zusammen. Nach LANKES ET AL. (2009) deutet die vergleichsweise niedrige UV-Absorption dieser Fraktion sowie verschiedene NMR-Studien darauf hin, dass F1 in erster Linie aus Polysacchariden besteht. Das Signal der zweiten Fraktion F2 (42,5 mL) wird refraktären Huminstoffen zugeordnet (FRIMMEL UND Kumke 1998, HUBER 1998, SCHÄFER ET AL. 2004). Die in Abbildung 5.19 wenig ausgeprägte Fraktion F3 (50 mL) wird häufig als undefinierte „building blocks“ bezeichnet. Sie beinhaltet nach FRIMMEL UND KUMKE (1998) polyfunktionelle organische Säuren. Die Fraktionen F4 (58 mL) und F5 (> 62 mL) bestehen aus niedermolekularen organischen Säuren bzw. niedermolekularen neutralen und amphiphilen Substanzen (FRIMMEL UND Kumke 1998, HUBER 1998, SCHÄFER ET AL. 2004).

LANKES ET AL. (2009) weisen darauf hin, dass quantitative Aussagen über die molekulare Zusammensetzung von NOM natürlicher Wässer allein auf Basis von SEC/OCD und SEC/UV-Daten stark fehlerbehaftet sind, da insbesondere höhermolekulare Substanzen bei der photochemischen oder nasschemischen Oxidation unter Umständen nicht vollständig oxidiert werden und somit Minderbefunde auftreten können.

Einfluss der Ionenstärke auf die SEC

SPECHT UND FRIMMEL (2000) untersuchten die Abhängigkeit des Elutionsvolumens verschiedener organischer Substanzen von der Ionenstärke der Probe, indem sie ungepufferte Proben mit Proben verglichen, deren Ionenstärke auf die des Eluenten eingestellt worden war. Sie stellten fest, dass eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit der Probe im Vergleich zum Eluenten für viele Substanzen einen entscheidenden Einfluss auf ihr Chromatographieverhalten besaß. Aus diesem Grund wurden in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten SEC-Untersuchungen in den Feed- und Permeatproben durch Zugabe von Phosphatpuffer stets die elektrische Leitfähigkeit des Eluenten eingestellt (2,8 mS/cm).

Aufgrund des hohen Salzgehaltes in den Deckschichtproben (Lösen in 1 mol/L NaOH, Neutralisation mit H₃PO₄) betrug die elektrische Leitfähigkeit in diesen Lösungen mit ca. 40 mS/cm ein Vielfaches der Eluentenleitfähigkeit. Durch eine Verdünnung der Proben im Verhältnis 1:4 ließ sich die Leitfähigkeit auf 12 mS/cm vermindern. Da bei einer weiteren Verdünnung von Proben dünnerer Deckschichten ein sehr geringes S/N-Verhältnis (Signal zu Rausch, engl.: *signal-to-noise ratio*) der Chromatogramme resultierte, wurden die Messungen im Verdünnungsverhältnis 1:4 durchgeführt. Der Einfluss der Ionenstärke auf die Elution der organischen Moleküle wurde für Hohlohseewasser untersucht, welches vor der SEC-Messung mit unterschiedlichen Mengen an Phosphatpuffer versetzt wurde (Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21).

Wie bei SPECHT UND FRIMMEL (2000) beschrieben, wies die ungepufferte Probe (HO) im Vergleich zu derjenigen, die auf Eluentenleitfähigkeit gepuffert worden war (HO, 2,8 mS/cm), bei einem Elutionsvolumen von 55 mL einen zusätzlichen Peak auf. An dieser Stelle fällt für eine ungepufferte Probe die Ionenstärke des Eluenten schlagartig ab, was sich im entsprechenden Leitfähigkeits-Chromatogramm nachvollziehen lässt (hier nicht gezeigt). Aufgrund der niedrigeren Ionenstärke wirken sich elektrostatische Abstoßungseffekte zwischen dem Säulenmaterial und Probenbestandteilen stärker aus, so dass die Moleküle in geringerem Maße in die Gelporen diffundieren und die Säule aus diesem Grunde schneller verlassen (SPECHT UND FRIMMEL 2000).

Mit zunehmender Ionenstärke (HO, 12 mS/cm und HO, 40 mS/cm) ließ sich in den Chromatogrammen eine Verschiebung zu höheren Elutionsvolumina feststellen. Dabei nahmen die Peaks bei 30 mL und 42,5 mL ab, während sich zwischen 56 mL und 61 mL ein neuer Peak bildete (bei 40 mS/cm als Doppelpeak ausgeprägt). Die Schulter der Fraktion F3 ließ sich bei den höheren Ionenstärken nicht mehr erkennen. Ähnliche Effekte wurden für die SEC-Chromatogramme von Membrandeckschichten in unterschiedlichen Verdünnungen beobachtet (Abbildung 13.10 im Anhang).

Eine Verschiebung zu höheren Elutionsvolumina lässt sich auf eine stärkeren Abschirmung negativer Ladungen bei einer höheren Ionenkonzentration in der Probe zurückführen. Diese führt zu einer Minimierung elektrostatischer Abstoßungskräfte zwischen dem Säulenmaterial und den organischen Probenbestandteilen. Ein tieferes Eindringen der NOM-Moleküle in die Gelporen sowie stärkere Wechselwirkungen mit den Gelpartikeln führen zu einer späteren Elution aus der Trennsäule. Zudem kommt es nach MÜLLER (2004) für Lösungen höherer Ionenstärke zu einer Hydrophobisierung gelöster organischer Verbindungen und einer Verdrängung aus der flüssigen Phase. Dadurch steigt der Anteil der reversibel am Gelmaterial sorbierenden NOM-Moleküle. Diese Effekte müssen bei den folgenden Vergleichen von Feed-, Permeat- und Reinigungsproben (gepuffert auf 2,8 mS/cm) mit verdünnten Deckschichtproben (ca. 12 mS/cm) berücksichtigt werden. Aufgrund der dargestellten Verschiebung der Elutionsvolumina muss für Proben höherer Leitfähigkeiten berücksichtigt werden, dass die Einteilung der Fraktionen nach Abbildung 5.19 nur eingeschränkte Gültigkeit hat.

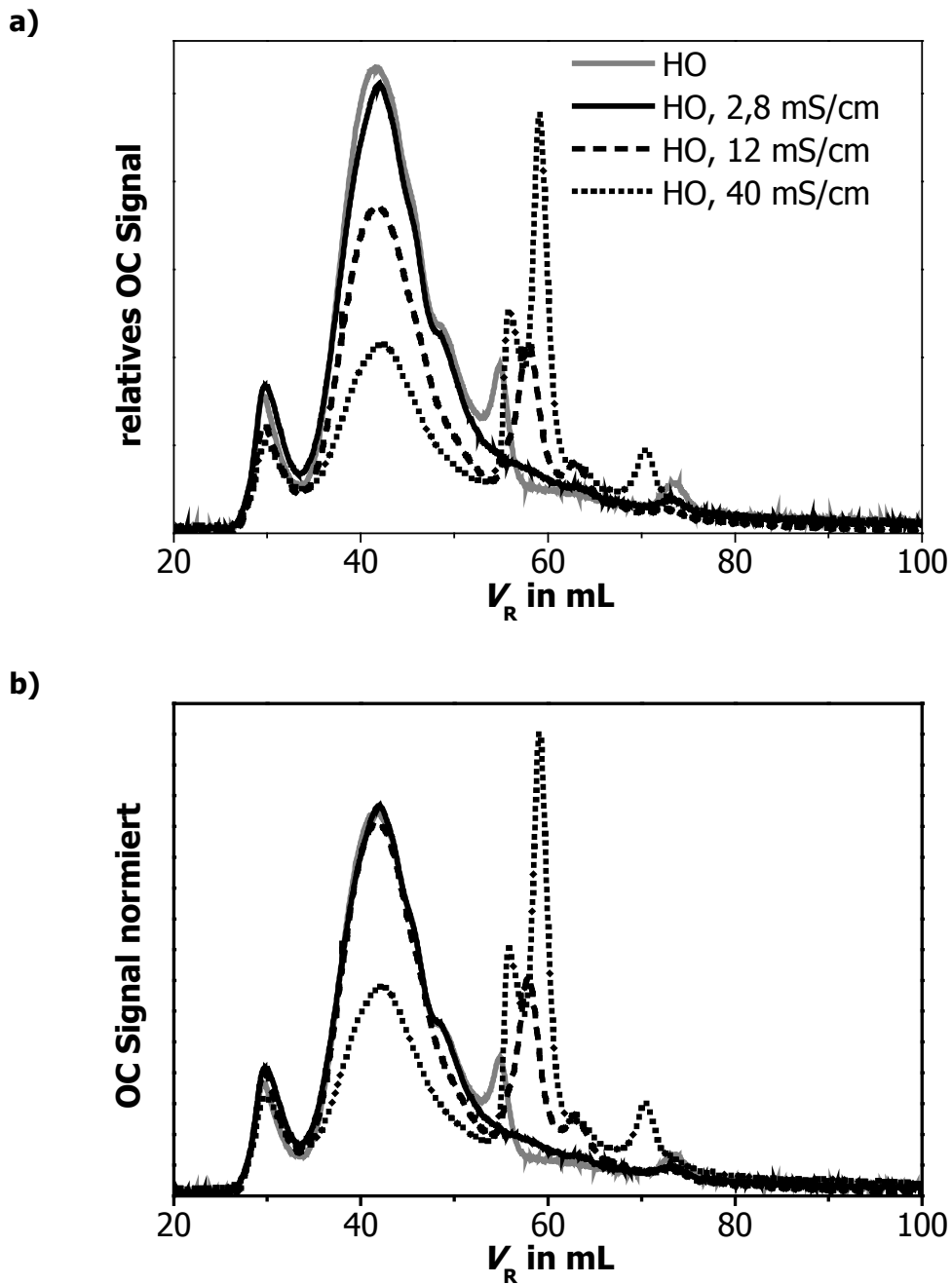


Abbildung 5.20: SEC/OCD-Chromatogramme von Hohlochseewasser bei unterschiedlichen Ionenstärken (Leitfähigkeit eingestellt durch Zugabe von Phosphatpuffer).
b: OC-Signale normiert auf die Chromatogrammflächen.

Der Vergleich von OCD- und UV-Chromatogramme des ungepufferten und gepufferten Rohwassers (HO bzw. HO 2,8 mS/cm) in Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21 zeigt, dass die Fraktionen F1 und F3 im Vergleich zu den übrigen OC-Gruppen eine geringere UV-Absorption bei 254 nm aufweisen. Dies spricht dafür, dass F1 im Rohwasser überwiegend aus neutralen Polysacchariden besteht, welche im Bereich zwischen 240 nm und 350 nm meist nur in geringem Maße absorbieren (KÜNDIG ET AL. 1961, LANKES ET AL. 2009).

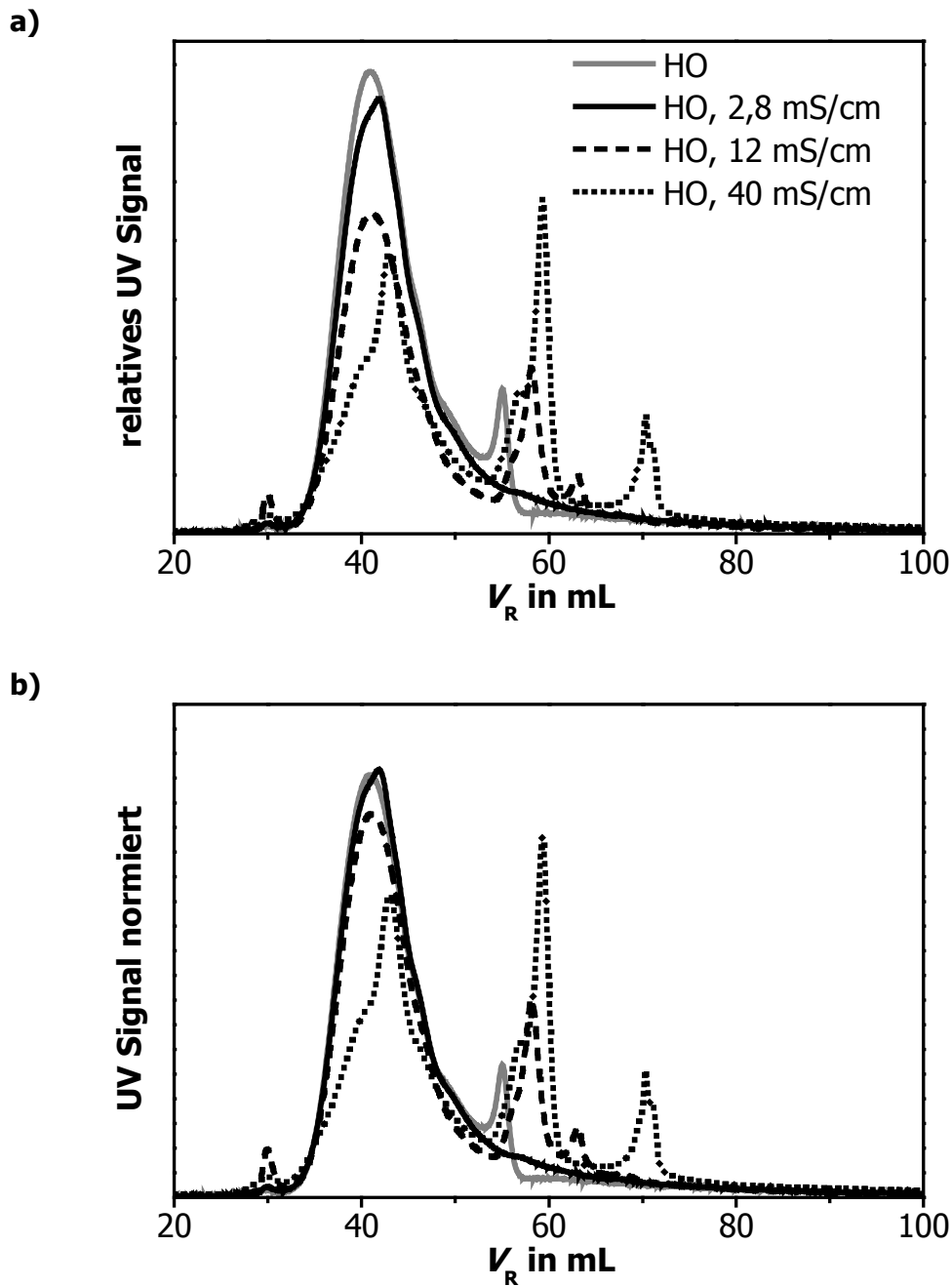


Abbildung 5.21: SEC/UV-Chromatogramme von Hohlohseewasser bei unterschiedlichen Ionenstärken (Leitfähigkeit eingestellt durch Zugabe von Phosphatpuffer).
 b: UV-Signale normiert auf die Chromatogrammflächen.

Vergleich der SEC-OCD-Chromatogramme von Rohwasser, Deckschichten und Reinigungslösungen

Abbildung 5.22 zeigt SEC/OCD-Chromatogramme von Feed- und Permeatproben bei Filtration von Hohlohsee und Albwasser (a), von Lösungen, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Reinigung (0 und 15 Minuten) aus dem Konzentratvolumenstrom

entnommen wurden (b) sowie von gelösten Deckschichten vor und nach einem alkalischen Reinigungsschritt (c).

Dem hohen DOC-Rückhalt der Membran NF 270 entsprechend (98 %, Tabelle 5.4) weist das Chromatogramm der Permeatprobe in Abbildung 5.22 a kein erkennbares DOC-Signal auf. Auch nach Normierung auf die Chromatogrammflächen ließen sich die Chromatogramme der Permeatproben aufgrund ihres niedrigen S/N-Verhältnisses nicht in unterschiedliche Fraktionen unterteilen. Die Chromatogramme der Deckschicht- und Reinigungslösungen (Abbildung 5.22 b und c) zeigen im Vergleich zur Feedprobe ein stark verändertes Muster, welches sich nicht ausschließlich mit den unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Proben erklären lässt.

In Abbildung 5.23 sind die OC-Signale der Feed-, Reinigungs- und Deckschichtlösungen auf die Chromatogrammflächen normiert, um einen Vergleich der Peakflächen unabhängig von den DOC-Konzentrationen der Proben zu ermöglichen. Entsprechende Diagramme für die normierten UV-Signale finden sich in Abbildung 13.11 im Anhang.

Die starke Ausprägung des Peaks bei 58 mL in beiden Deckschichtproben wurde möglicherweise auch von der hohen Ionenstärke dieser Proben mit verursacht und wird daher im Folgenden nicht weiter diskutiert (vergl. Abbildung 5.20).

Im Chromatogramm des Rohwassers „HO+Alb“ dominieren die Huminstoffe (F2; Peakmaximum bei $V_R = 42,5$ mL) gegenüber den übrigen in Abbildung 5.19 aufgeführten Fraktionen. Das Chromatogramm der gelösten Deckschicht vor der Reinigung dagegen weist seinen Hauptpeak bei $V_R = 30$ mL auf. Diesem Elutionsvolumen entspricht in den Rohwasserproben die Fraktion der Makromoleküle (F1). Der Peak bei $V_R = 42,5$ mL ist bei der Deckschichtprobe so gering ausgeprägt, dass bei $V_R = 50$ mL nicht nur eine Schulter, sondern ein eigener Peak zu erkennen ist.

Ein Vergleich mit den in Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21 dargestellten Verschiebungen der Elutionsvolumina spricht gegen die höhere Leitfähigkeit als Ursache für den ausgeprägten Peak bei 30 mL für die Deckschichtproben. Zudem fanden LANKES ET AL. (2009) eine geringere Löslichkeit dieser Fraktion bei höherer NaOH-Konzentration (0,05 mol/L im Vergleich zu 0,01 mol/L).

Es lässt sich schließen, dass die Makromoleküle unter den gegebenen Filtrationsbedingungen das größte Foulingrisiko darstellten. Abbildung 13.12 im Anhang zeigt den Vergleich von Rohwasser- und Deckschichtchromatogrammen für die Filtration von reinem Albwasser. Auch hier dominierte die Ablagerung von Makromolekülen gegenüber den Huminstoffen deutlich.

Im Zusammenhang mit Biofouling und insbesondere für UF-Membranen in Membranbioreaktoren oder die Filtration von Abwasser wurde in der Literatur mehrfach berichtet, dass extrazelluläre Polysaccharide und andere gelöste mikrobielle Produkte (SMP, engl.: *soluble microbial products*) zu starkem Membranfouling führen können (FLEMMING ET AL. 1997, IVNITSKY ET AL. 2007, METZGER ET AL. 2007). FONSECA ET AL. (2007) verglichen den Einfluss von EPS, SMP und verschiedener NOM-Isolate auf die Fluxabnahme bei der NF und stellten fest, dass sowohl SMP als auch NOM intrinsische Foulingeigenschaften besaßen, wobei die SMP im Vergleich zu einigen NOM-Arten ein weitaus größeres Biofouling-Potenzial besaßen.

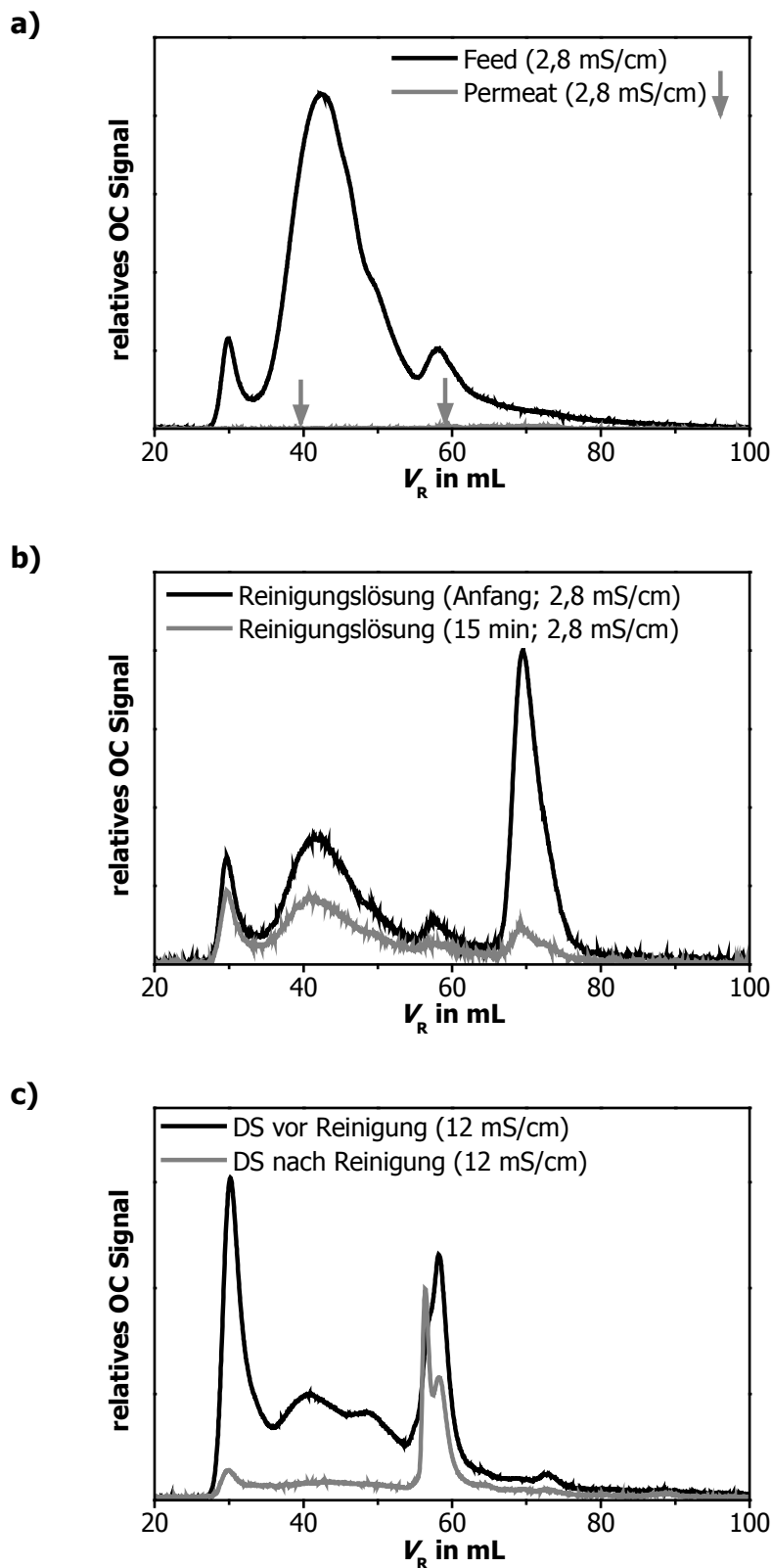


Abbildung 5.22: SEC/OCD-Chromatogramme von Feed und Permeat (a), Reinigungs-lösungen (b) und Deckschichten (DS) vor und nach der Reinigung (c) für die NF von Oberflächenwasser („HO+Alb“). Rohwasserzusammensetzung und Versuchsbedingungen während Filtration und Reinigung siehe Tabelle 5.4.

Im Vergleich zur Deckschicht vor der Reinigung wies die Deckschicht nach der Reinigung für die Peaks bei $V_R = 30$; 42,5 und 50 mL sehr niedrige OC- und UV-Signale auf, während Chromatogramme der Reinigungslösungen gleichzeitig insbesondere Signale bei $V_R = 30$ mL und 42,5 mL beinhaltenen. Insbesondere die Fraktion der Makromoleküle konnte also durch die alkalische Reinigung bei pH 12 deutlich verringert werden.

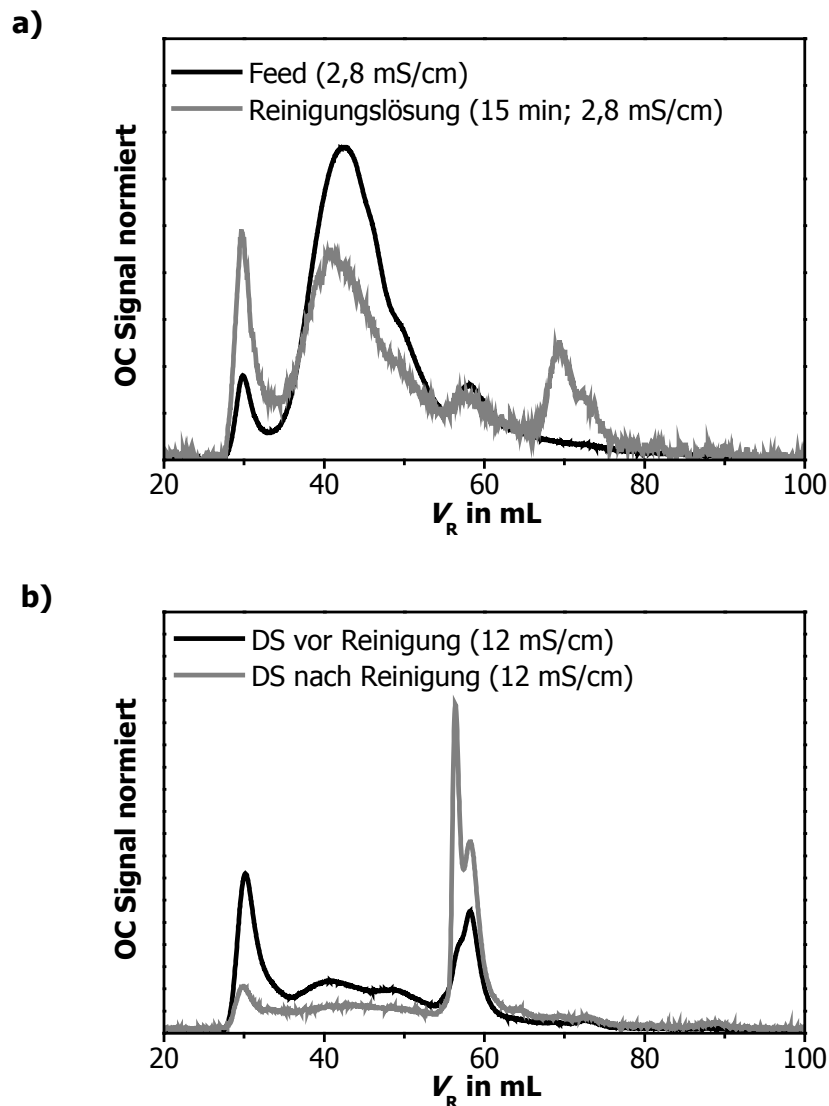


Abbildung 5.23: SEC/OCD-Chromatogramme von Feed und Reinigungslösung (a) sowie Deckschichten vor und nach der Reinigung (b) für die NF von Oberflächenwasser („HO+Alb“). Rohwasserzusammensetzung und Versuchsbedingungen während Filtration und Reinigung siehe Tabelle 5.4. OC-Signale auf die Chromatogrammflächen normiert.

Der Peak bei $V_R = 58$ mL wies in den nicht normierten Chromatogrammen der Deckschichten vor und nach der Reinigung eine sehr ähnliche Intensität auf (Abbildung 5.22). Irreversibles Fouling, welches zu einem verbleibenden Foulingwiderstand nach der Reinigung führte ($J_{NR}/J_0 = 0,87$) wurde dementsprechend durch NOM-Moleküle zwischen einem Elutionsvolumen von 55 und 64 mL verursacht. Dies betrifft zum Einen die im Rohwasser vorhandenen niedermolekularen organischen Säuren und zum Anderen Moleküle höhermolekularer Substanzen, die bei der Deckschichtanalyse aufgrund der erhöhten

Ionenstärke stärker mit dem Säulenmaterial wechselwirken und deshalb später eluierten als bei Charakterisierung der Rohwasser- und Reinigungslösungen. Dazu können Moleküle gehören, die sich wegen ihrer hydrophoben Eigenschaften zu Beginn der Filtration an der Membranoberfläche anlagern und die Grundlage für einen zweiten Teil der Deckschicht bilden, der mehr Makromoleküle und Huminstoffe beinhaltet.

Bei der Interpretation muss weiterhin berücksichtigt werden, dass zur Verschiebung der Retentionszeiten von $V_R = 50$ mL zu $V_R = 58$ mL auch Molekülverkleinerungen durch die alkalische Auflösung der Deckschichten beigetragen haben können.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten SEC-Analysen lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Die SEC/OCD stellt eine leistungsfähige Methode dar, um die Bildung und Entfernung weitgehend organischer Membrandeckschichten während Filtrations- und Reinigungszyklen auf molekularer Ebene zu charakterisieren.
- Für die Chromatographie ist neben der geringen Ionenstärke ungepufferter Proben auch eine erhöhte Ionenstärke von entscheidender Bedeutung und muss bei der Interpretation der Chromatogramme beachtet werden.
- Innerhalb der NOM-Fractionen der untersuchten Oberflächenwässer weisen die Makromoleküle das höchste Foulingpotenzial bei der NF auf. Biofilmbildung wurde hier nicht betrachtet, da das Wachstum von Mikroorganismen während der Filtrationsversuche durch Zugabe von Natriumazid unterdrückt worden war.
- Die Makromoleküle tragen bei alkalischer Reinigung den größten Teil zum reversiblen Fouling bei. Irreversibles Fouling wird durch niedermolekulare organische Säuren und hydrophobe Huminstoffe verursacht, die sich in unteren Lagen der Deckschicht befinden oder in alkalischem Milieu schlechter lösen.
- Mögliche Molekülverkleinerungen durch Reaktionen bei der Lösung der Deckschichten erschweren die Interpretation der Chromatogramme.

5.2.5 Bewertung der eingesetzten Methoden zur Deckschichtcharakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Membrandeckschichten vor und nach verschiedenen Reinigungsschritten qualitativ und quantitativ untersucht. Dabei fanden einerseits Analysen an Deckschichten auf der jeweiligen Membran statt (optische Analyse, Kontaktwinkel, REM, EDX), während die Deckschichten für weitere Analysen von der Membran entfernt und in alkalischem oder saurem Medium gelöst wurden (OCD, ICP-OES, SEC/OCD und SEC/UV). Einen Überblick sowie eine Bewertung der einzelnen Methoden zeigt Tabelle 5.5. Alle untersuchten Methoden zeigten in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen eine gute Reproduzierbarkeit. Ein umfassendes Verständnis für die Deckschichteigenschaften sowie für die Vorgänge während Fouling und Reinigung lässt sich mit Hilfe einer Kombination verschiedener Charakterisierungsmethoden erreichen. Insbesondere sollten auch Fluxmessungen (CWF) stets in die Auswertung mit einbezogen werden. Bei Oberflächenanalysen sollten die Messergebnisse stets mit denen einer neuen, gespülten Membran verglichen werden.

Tabelle 5.5: Informationsgehalt, Vor- und Nachteile der verschiedenen Deckschichtcharakterisierungsmethoden. DS: Deckschicht.

Methode	Information und Vorteile	Nachteile
optische Analyse/Fotografie	<ul style="list-style-type: none"> - Intensität der Verfärbung - makroskopische Struktur (Einfluss des Spacers auf Ablagerung und Entfernung der DS) - geringer zeitlicher und finanzieller Aufwand 	<ul style="list-style-type: none"> - Keine Information zu Eigenschaften oder Zusammensetzung der DS
Kontaktwinkel	<ul style="list-style-type: none"> - Hydrophobie, Rauigkeit - geeignet zur qualitativen Untersuchung von Ablagerung/Adsorption auf einer Membran - geringer zeitlicher und finanzieller Aufwand 	<ul style="list-style-type: none"> - keine klare Trennung der Effekte von Hydrophobie und Rauigkeit - Erschwerung der Interpretation durch spacerbedingte Unebenheiten der DS
REM	<ul style="list-style-type: none"> - Oberfläche: DS-Struktur (insbesondere bei Anwesenheit von Kristallen), nähere Analyse durch Kopplung mit EDX - Querschnitt: DS-Dicke 	<ul style="list-style-type: none"> - kleiner Probenausschnitt (im Bereich der Spacer-Maschenweite) - möglicherweise Verfälschung des Ergebnisses durch Behandlung der Probe - großer zeitlicher und finanzieller Aufwand
EDX	<ul style="list-style-type: none"> - elementare Zusammensetzung (qualitativ) - Analyse von Kristallen in Kopplung mit REM 	<ul style="list-style-type: none"> - kleiner Probenausschnitt (im Bereich der Spacer-Maschenweite) - möglicherweise Verfälschung des Ergebnisses durch Behandlung der Probe - großer zeitlicher und finanzieller Aufwand
Elementaranalyse	<ul style="list-style-type: none"> - elementare Zusammensetzung (qualitativ und quantitativ) - quantitativer Vergleich mit den Rohwasserkonzentrationen der einzelnen Elemente 	<ul style="list-style-type: none"> - keine Information zur Bindungsform der einzelnen Elemente - keine Erfassung von an der Membranoberfläche und in der Membranstruktur adsorbierten Substanzen beim Abschaben der DS

Fortsetzung von Tabelle 5.5.

Methoden	Information und Vorteile	Nachteile
SEC/OCD, SEC/UV	- Ablagerung/Entfernung unterschiedlicher OC-Fraktionen	- Erschwerung des Vergleichs gelöster DS-Proben mit Proben von Feed-, Permeat- und Reinigungslösungen durch den Einfluss der Ionenstärke auf die SEC - keine Erfassung von an der Membranoberfläche und in der Membranstruktur adsorbierten Substanzen beim Abschaben der DS - Möglicherweise Denaturierung der DS bei ihrer Auflösung

ATR-FTIR-Analysen von Membranen mit und ohne Deckschichten erwiesen sich als geeignet für eine qualitative Abschätzung der Deckschichtdicke (Überlagerung der Membranbanden, Kap. 4.6, mit breiten Banden der Deckschichten). Aufgrund der Komplexität der untersuchten Rohwassermatrizes konnten den FTIR- und ATR-FTIR-Spektren jedoch wenig Informationen zur Zusammensetzung der Deckschichten entnommen werden. Insbesondere wiesen die FTIR-Spektren vor und nach unterschiedlichen Reinigungszyklen keine signifikanten Unterschiede auf. Aus diesen Gründen wurde auf die FTIR-Analysen der Deckschichten in dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

Weitere Methoden, die zur näheren Aufklärung von Deckschichteigenschaften beitragen könnten, aber im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt wurden, sind beispielsweise AFM- und Zetapotenzialmessungen der Deckschichtoberflächen oder SEC/ICP-MS-Analysen gelöster Deckschichten.

5.3 Fouling bei der Nanofiltration von Schwimmbeckenwasser

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Deckschichtbildung während der Entfernung von DNP und ihrer Vorläuferverbindungen aus Schwimmbeckenwasser durch NF im Labormaßstab untersucht. Aufgrund der besonderen Beschaffenheit von Schwimmbeckenwasser ist die Übertragbarkeit von Daten aus der Trink- und Abwasseraufbereitung auf die Schwimmbeckenwasseraufbereitung begrenzt. Zu nennen wären unter Anderem die erhöhte Temperatur, der Belastungseintrag durch die Badegäste, die Rezirkulation des Wassers, die belastungsabhängige Chlordosierung und in deren Folge die Belastungsabhängigkeit der Oxidationsreaktionen mit Chlor. Da sich Schwimmbeckenwasser aufgrund der diskontinuierlichen Bedingung über einen längeren Zeitraum nicht im Labor simulieren lässt (BARBOT UND MOULIN 2008), wurden die Experimente direkt in einem Universitätsschwimmbad

(Bad 1) durchgeführt. Als Rohwasser diente Sandfilterablauf. Aufgrund der geringen Volumenströme der Versuchsanlage ließ sich eine Beeinflussung der Beckenwasserqualität durch den Betrieb der NF-Anlage ausschließen. Die untersuchten Membranen wurden wegen ihrer Chlorbeständigkeit (NP 030, SB 90, XN 45) und wegen des ähnlichen empfohlenen Betriebsdrucks (NF) ausgewählt. Im Unterschied zu den in Kap. 5.1 präsentierten Ergebnissen ist zu beachten, dass sich die Rohwasserzusammensetzung bei den Schwimmbeckenwasserversuchen über den Versuchszeitraum kontinuierlich änderte. Dadurch wird eine Abgrenzung verschiedener Einflussfaktoren auf Fouling und Rückhalt erschwert. Dennoch sollen nach Möglichkeit Parallelen zu den Ergebnissen der vorherigen systematischen Untersuchungen aufgezeigt werden.

5.3.1 Zeitlicher Verlauf des Fluxes bei der Nanofiltration von Schwimmbeckenwasser in Langzeitversuchen

Über einen Zeitraum von 850 (Versuch a) und 670 (Versuch b) Betriebsstunden wurden in Bad 1 zwei NF-Versuche bei unterschiedlichen Überströmungsgeschwindigkeiten durchgeführt (0,25 bzw. 0,12 m/s). Für den Vergleich der Membranen unter gleichen Rohwasserbedingungen wurde ein gemeinsamer Betriebsdruck von 10 bar gewählt. Tabelle 5.6 zeigt die jeweils eingesetzten Membranen sowie ihren Flux zu Versuchsbeginn.

Der trotz ihres hohen MWCO vergleichsweise niedrige Flux der NP 030 lässt sich mit der relativ hohen Hydrophobie des Membranmaterials erklären (Kap. 4.1 bis 4.3). Bei der Membran SB 90 können in Tabelle 5.6 für Versuch (b) deutliche Abweichungen des Fluxes der drei parallel betriebenen Module festgestellt werden. Wie in Kap. 4.2 diskutiert, zeigten die von TriSep bezogenen *sheets* der SB 90 im Gegensatz zu den anderen Membranen stets die größten Inhomogenitäten bezüglich ihres Flux.

Tabelle 5.6: Anfangsflux J_0 der untersuchten Membranen bei der NF von Schwimmbeckenwasser. Rohwasser: Sandfilterablauf Bad 1. Betriebsbedingungen: $T = 26,7 \pm 0,6$ °C; $p = 10$ bar; $v_{CF,a} = 0,25$ m/s, $v_{CF,b} = 0,12$ m/s. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte und Abweichungen von 3 (¹) oder 2 (²) parallel betriebenen Modulen.

	v_{CF} m/s	Versuchsdauer h	J_0 L/(h m ²)			
			NP 030 ¹⁾	SB 90	XN 45 ²⁾	NF ²⁾
(a)	0,25	714	26 ± 2	36 ± 2 ²⁾	50 ± 0	-
(b)	0,12	673	24 ± 1	34 ± 13 ¹⁾	-	46 ± 1

Abbildung 5.24 zeigt den relativen Flux der untersuchten Membranen in Abhängigkeit vom filtrierten Permeatvolumen bei der NF von Schwimmbeckenwasser für Überströmungsgeschwindigkeiten von 0,25 (a) und 0,12 m/s (b).

Der leichte Anstieg des Fluxes für die Membran XN 45 in Versuch (a) weist zusammen mit dem beobachteten Rückgang des Ionenrückhalts (Kapitel 7.2) auf eine Schädigung der

Membranstruktur durch das im Sandfiltrat vorhandene Restchlor hin (Kap. 2.3.8). Daneben fällt in Abbildung 5.24 a ein starker Abfall des relativen Flux für die Membranen XN 45 und SB 90 zu Versuchsende auf (ab Betriebsstunde 400). Auch die Membran NP 030 weist zwischen den Betriebsstunden 543 und 715 (vorletzter und letzter Datenpunkt in Abbildung 5.24 a einen verstärkten Fluxrückgang auf. Da sich die Qualität des Sandfiltrats zu Versuchsende nicht signifikant verschlechterte, wurde das verstärkte Fouling aller parallel eingesetzten Membranen vermutlich durch eine Kontamination (Biofouling) im Tank, in der Pumpe oder in den Rohren und Schläuchen der NF-Anlage verursacht. Im Gegensatz zu Versuch (b) wurde am Ende des Versuchs (a) Ablagerungen in den Schläuchen der Anlage beobachtet, die als Biofilm identifiziert werden konnten. Aus diesem Grund werden die letzten Messwerte von Versuch A bei den folgenden Vergleichen nicht weiter diskutiert.

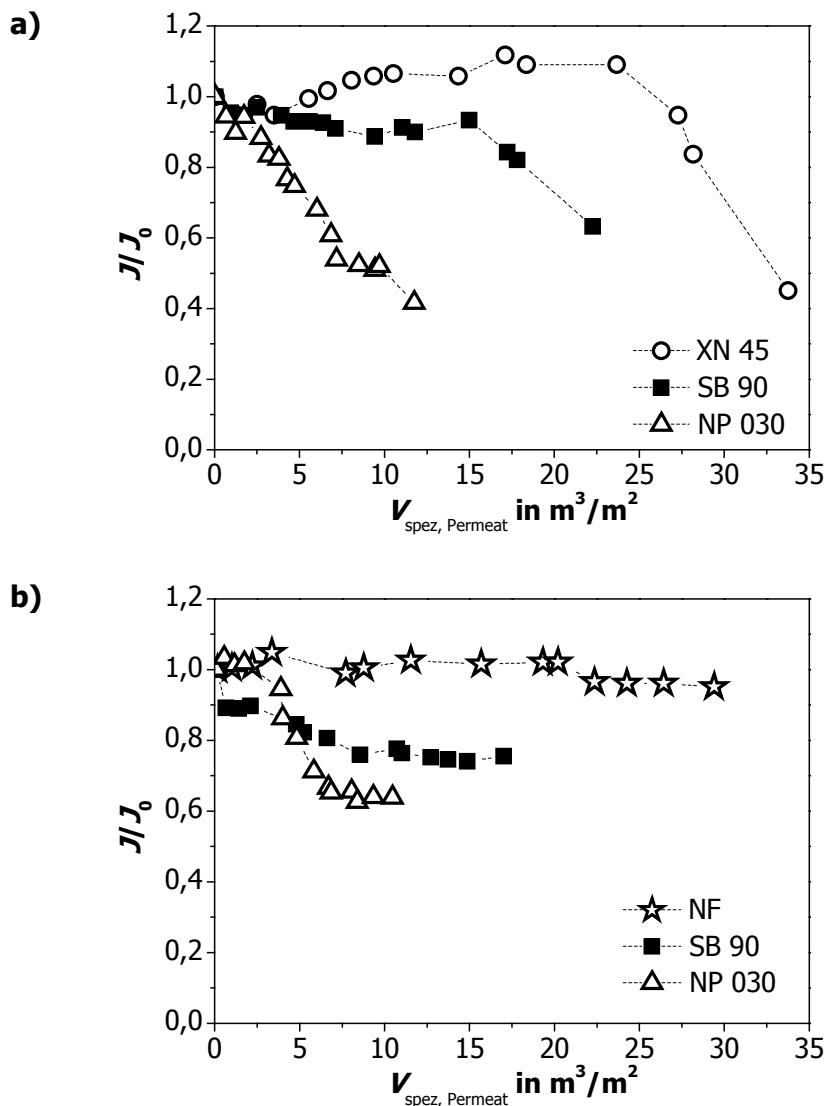


Abbildung 5.24: Relativer Flux in Abhängigkeit vom filtrierten Permeatvolumen während der NF von Schwimmbeckenwasser. $p = 10$ bar.

a) $v_{CF} = 0,25$ m/s; $T = 26,4 \pm 0,1$ °C; $\rho(\text{DOC}) = 3,1 \pm 0,2$ mg/L. b) $v_{CF} = 0,12$ m/s; $T = 27,3 \pm 0,4$ °C; $\rho(\text{DOC}) = 3,5 \pm 0,4$ mg/L.

Für die Membran NP 030 fiel der Flux, unabhängig von der Überströmungsgeschwindigkeit, während der ersten 400 Betriebsstunden (entsprechend ca. $8,5$ m^3 filtriertem Permeat-

volumen pro m² Membranoberfläche) um 40 bis 50 % und blieb danach weitgehend konstant. SB 90 zeigte in beiden Versuchen einen signifikanten Abfall des Fluxes zwischen der ersten und zweiten Messung (5 % bzw. 11 % in Abbildung 5.24 a und b). Die deutlichere Ausprägung im Fall der niedrigeren Überströmungsgeschwindigkeit lässt sich auf die in diesem Fall höhere Konzentrationspolarisation zurückführen. Anschließend stabilisierte sich der Flux in beiden Experimenten bei etwa 85 % des zweiten Messwertes. Der Flux der PPI Membran NF blieb während des gesamten Versuchszeitraums konstant zwischen 105 und 95 % des Ausgangswertes.

5.3.2 Charakterisierung der Membrandeckschichten

5.3.2.1 Rohwasserzusammensetzung

Da die Versuche unter Schwimmbadbedingungen durchgeführt wurden, ergaben sich während des gesamten Versuchszeitraums Änderungen der Wasserzusammensetzung, die unter Umständen die Filtrationsperformance der Membran beeinflusst haben könnten. Tabelle 5.7 zeigt einen Überblick über die durchschnittlichen Konzentrationen relevanter Wasserinhaltsstoffe während der Versuche (a) und (b) sowie einen Vergleich zu den Füllwasserkonzentrationen. Alle Konzentrationen im Sandfiltrat entsprachen bei mehrfacher Überprüfung in etwa den Beckenwasserkonzentrationen.

Tabelle 5.7: Durchschnittliche Wasserzusammensetzung im Sandfiltrat während der Versuche zur NF im Schwimmbad. Mittelwert und Standardabweichung ergaben sich aus jeweils 5 (a) bzw. 4 (b) Probenahmen. n. n.: nicht nachweisbar.

		Füllwasser	Versuch (a)	Versuch (b)
DOC	mg/L	0,7	3,1 ± 0,2	3,5 ± 0,4
Alⁿ⁺	µg/L	< 4	6 ± 2	10 ± 3
Ba²⁺	µg/L	68	71 ± 1	68 ± 1
Ca²⁺	mg/L	129	124 ± 1	126 ± 1
Feⁿ⁺	µg/L	< 4	7 ± 2	22 ± 11
K⁺	mg/L	1,9	3,4 ± 0,1	3,8 ± 0,2
Mg²⁺	mg/L	13	13 ± 0,3	13 ± 0,1
Na⁺	mg/L	12	62 ± 7	89 ± 9
P	µg/L	< 20	< 20	< 20
Si	mg/L	6,2	6,1 ± 0,1	5,9 ± 0,1
Cl⁻	mg/L	21	84 ± 5	134 ± 5
SO₄²⁻	mg/L	87	326 ± 10	339 ± 14
AOX	µg/L	< 5	600 ± 120	1160 ± 480
THM	µg/L	n. n.	19 ± 4	13 ± 4

Als Füllwasser diente im untersuchten Schwimmbad ein Leitungswasser mit hohem Härtegrad (3,45 mmol/L Erdalkalitionen). Daraus ergaben sich auch im Schwimmbeckenwassersystem hohe Konzentrationen an Erdalkalimetallen. Die Konzentrationen an Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} sowie auch P und Si im Sandfiltrat entsprachen bei jeder Probenahme in etwa den Leitungswasserkonzentrationen. DOC und K^+ sind typische Belastungsparameter, die durch die Badegäste ins Beckenwasser eingetragen werden und im Schwimmbeckenwasserkreislauf die 2,5 bis 5-fachen Konzentrationen des Füllwassers aufwiesen. Die hohen DOC- und AOX-Werte sprechen für eine niedrige Entfernungsleistung des bestehenden Aufbereitungsverfahrens im Verhältnis zu den eingetragenen organischen Substanzen. Für die DOC- und K^+ -Konzentrationen wurden bei den durchgeführten Probenahmen lediglich geringe prozentuale Änderungen festgestellt. Im untersuchten Hallenbad wurde als Flockungsmittel eine Mischung von Aluminium- und Eisenchloriden eingesetzt, NaOCl diente als Desinfektionsmittel und H_2SO_4 der Einstellung des pH-Werts. Dementsprechend waren die Aluminium, Eisen, Natrium, Chlorid und Sulfat-Werte im Sandfiltrat gegenüber dem Füllwasser deutlich erhöht und stiegen während des Versuchszeitraumes an (siehe auch Abbildung 7.3 sowie Tabelle 13.9 und Tabelle 13.10 im Anhang).

Zur Charakterisierung des Pufferverhaltens des Schwimmbeckenwassers wurden über einen Zeitraum von zwei Wochen die Säure- und Basekapazität $K_{\text{S}4,3}$ bzw. $K_{\text{B}8,2}$ im Füllwasser und im Beckenwasser verglichen (Tabelle 5.8). Die Messung erfolgte über Titration der Proben bis zu den pH-Werten 4,3 (HCl, 0,1 mol/L) und 8,2 (NaOH, 0,01 mol/L). Die Basekapazität entspricht bei Wässern mit neutralem pH-Wert in guter Näherung der CO_2 -Konzentration. Die Hydrogencarbonat (HCO_3^-)-Konzentration ergibt sich aus der Differenz des $K_{\text{S}4,3}$ und der H_3O^+ -Konzentration, die für die Einstellung des pH-Werts 4,3 im Reinstwasser verantwortlich ist.

Tabelle 5.8: Werte charakteristischer Größen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts in Füll- und Beckenwasser. Mittelwerte und Standardabweichungen aus vier (Füllwasser) und fünf (Beckenwasser) Probenahmen über einen Zeitraum von zwei Wochen.

		Füllwasser	Beckenwasser
pH-Wert		7,4 ± 0,2	6,7 ± 0,1
$K_{\text{S}4,3}$	mmol/L	4,3 ± 0,1	0,2 ± 0,0
$K_{\text{B}8,2}$	mmol/L	0,4 ± 0,0	0,1 ± 0,0
$c(\text{HCO}_3^-)$	mmol/L	4,2 ± 0,1	0,1 ± 0,0
$\rho(\text{HCO}_3^-)$	mg/L	258 ± 5	8 ± 1

Säurekapazität und Hydrogencarbonat-Konzentration des Beckenwassers entsprachen bei allen Messungen nur ca. 2 % des jeweiligen Füllwasserwertes. Der große Unterschied lässt sich auf eine Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts zurückführen (FRIMMEL 1999). Die bei der Flockung zugegebenen Eisen- oder Aluminiumsalze reagieren mit dem im Wasser vorhandenen Hydrogencarbonat unter Bildung von CO_2 . Da der pH-Wert des Beckenwassers durch die kontinuierliche Zugabe einer starken Säure (H_2SO_4) eingestellt

wird, reagiert der Ampholyt HCO_3^- zudem mit den Protonen. Dabei entsteht Kohlensäure (H_2CO_3), welche in wässriger Lösung zu CO_2 und H_2O dissoziiert. Das gasförmige CO_2 entweicht aufgrund der erhöhten Temperaturen und der Turbulenzen während der Schwimmbeckenwasseraufbereitung und im Becken in die Umgebungsluft. Dementsprechend lag auch die Basekapazität des Beckenwassers deutlich unterhalb der des Füllwassers.

5.3.2.2 Elementare Zusammensetzung der Membrandeckschichten

Nach dem Ende der Filtrationsversuche wurden die Deckschichten gelöst und analysiert, um ihren Gehalt an unterschiedlichen Elementen und organischem Kohlenstoff (OC) zu bestimmen (Quantifizierung mittels ICP/OES bzw. Shimadzu TOC Analyzer). Abbildung 5.25 zeigt die pro Quadratmeter Membranfläche detektierten Massen der Spezies ($m_{\text{DS, spez.}}$) für die Versuche (a) und (b).

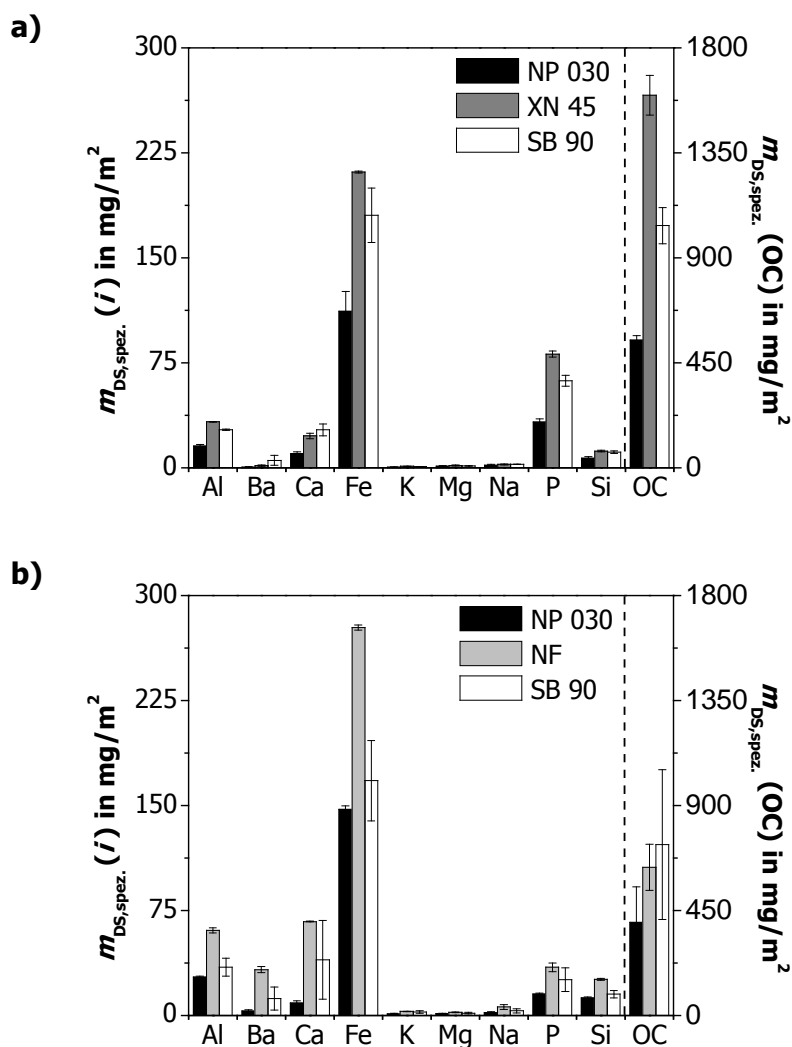


Abbildung 5.25: Masse an organischem Kohlenstoff (OC) und unterschiedlichen Elementen (i) in den Deckschichten bezogen auf die aktive Membranfläche in m^2 ($m_{\text{DS, spez.}}$). Betriebsbedingungen während der Filtrationsexperimente: 10 bar; $26,7 \text{ }^\circ\text{C}$. a) $v_{\text{CF}} = 0,25 \text{ m/s}$; $t_{\text{Betrieb}} = 850 \text{ h}$. b) $v_{\text{CF}} = 0,12 \text{ m/s}$; $t_{\text{Betrieb}} = 670 \text{ h}$.

In Abbildung 5.26 wurden die Werte $m_{DS, spez.}$ auf das von der jeweiligen Membran bis zum Versuchsende filtrierte Permeatvolumen normiert (q_{DS}). Alle Deckschichten bestanden zum größten Teil aus organischem Kohlenstoff. Die Erdalkalimetalle Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} , die bei der NF und RO als typische Scalingbildner bekannt sind, wurden trotz der relativ hohen Rohwasserkonzentrationen (Tabelle 5.7) nur in geringen Mengen auf den Membranen abgelagert. Dies lässt sich auf die sehr geringe HCO_3^- -Konzentration im Beckenwasser zurückführen, was den Schluss erlaubt, dass die Erdalkalimetalle nicht in Form von Carbonaten an der Membranoberfläche ausfielen. Bei Filtration eines Grundwassers, dessen Konzentrationen an Erdalkalimetallen in einer ähnlichen Größenordnung lagen wie beim Schwimmbeckenwasser, entstanden unter ähnlichen Filtrationsbedingungen Deckschichten, die vorwiegend aus $CaCO_3$ -Kristallen bestanden (Kap. 5.2.4.1).

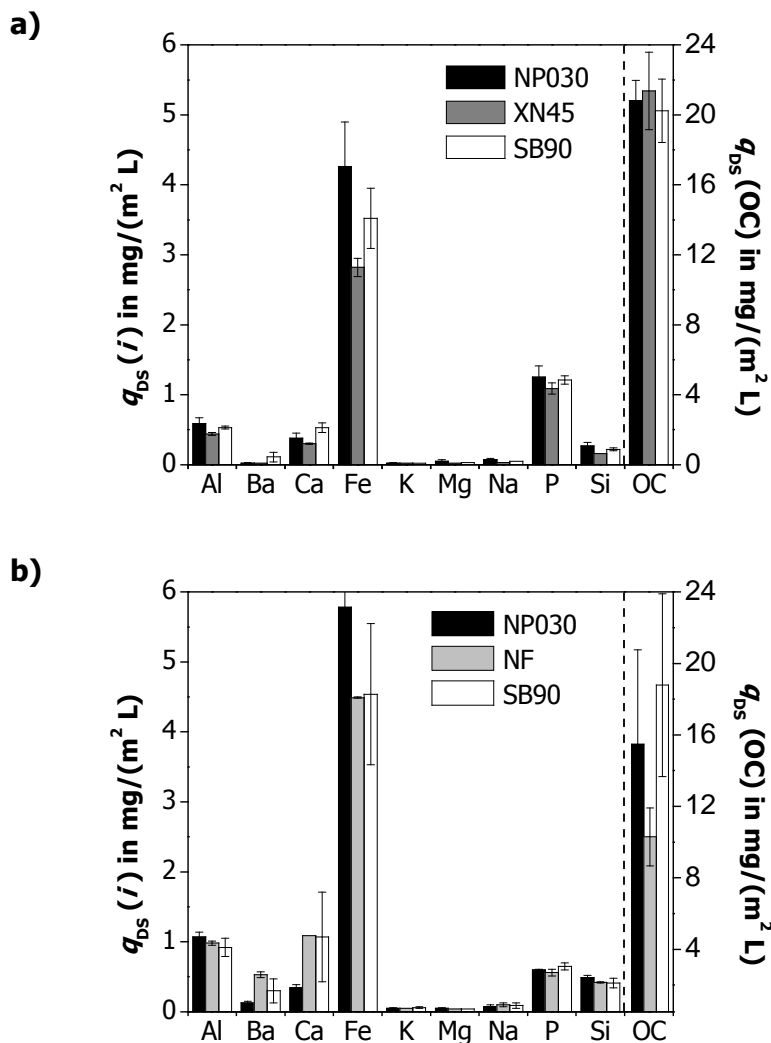


Abbildung 5.26: Masse an organischem Kohlenstoff (OC) und unterschiedlichen Elementen (i) in den Deckschichten bezogen auf die aktive Membranfläche in m^2 und auf das filtrierte Permeatvolumen in L. Betriebsbedingungen während der Filtrationsexperimente: 10 bar; 26,7 °C. a) $v_{CF} = 0,25$ m/s; $t_{Betrieb} = 850$ h. b) $v_{CF} = 0,12$ m/s; $t_{Betrieb} = 670$ h.

Silicium stellte in Autopsietests, die von GWON ET AL. (2003) nach Filtration von Grundwasser durchgeführt wurden, neben Ca^{2+} einen Hauptbestandteil der Deckschichten dar. Auch in

den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten EDX-Analysen zeigten sich siliciumhaltige Kristalle auf allen Membranen nach der Filtration von Schwimmbeckenwasser (Abbildung 5.27). Demgegenüber erscheint die Si-Menge in Abbildung 5.25 relativ niedrig. Möglicherweise wurden Sandpartikel, die als Sandfilter-Abrieb in den Schwimmbeckenwasserkreislauf gelangen können, im Aufschluss nicht erfasst. In hohem Maß wurden außerdem die Elemente Al, P und vor allem Fe detektiert. Ebenso stellten GWON ET AL. (2003) in ihren Untersuchungen fest, dass Eisen den größten Beitrag zur irreversiblen Deckschichtbildung leistete. Aluminium und Eisen können in den Deckschichten als Hydroxide oder in mit NOM komplexierter Form vorliegen. Phosphor kann an der Membranoberfläche als Phosphat z. B. mit Ca^{2+} und Fe^{3+} ausfallen oder ebenfalls in komplexierter Form vorliegen. Mit Hilfe weiterer Methoden werden die in den Schwimmbeckenwasserdeckschichten auftretenden Spezies in Kap. 5.3.2.3 näher charakterisiert.

Die Gesamtmenge der pro Quadratmeter abgelagerten Substanz hing in erster Linie vom Anfangsflux der entsprechenden Membran ab ($\text{NP 030} < \text{SB 90} < \text{XN 45} \approx \text{NF}$). Das Verhältnis zwischen $m_{\text{DS, spez, } i}$ (NP 030) und $m_{\text{DS, spez, } i}$ (SB 90) war für die Deckschichten der Versuche (a) und (b) ähnlich. Allgemein wiesen die Deckschichten nach Filtration bei $v_{\text{CF}} = 0,25$ m/s aufgrund der geringeren Konzentrationspolarisation eine niedrigere Menge anorganischer Substanzen auf, während die Masse an OC deutlich höher lag. Letzteres lässt sich auf erhöhtes Biofouling während des Versuchs (a) zurückführen (siehe Kapitel 5.3.1). Ein Vergleich der Polyamid bzw. Polypiperazinamid Membranen XN 45 und NF zeigte, dass sich auf der Membran NF eine deutlich höhere Menge anorganischer Substanz ansammelte. Neben der niedrigeren Überströmungsgeschwindigkeit in Versuch (b) kann auch der höhere Ionenrückhalt der Membran NF (Kapitel 7.2.1) zu einer höheren Konzentrationspolarisation und damit zu einer erhöhten Ablagerung von Ionen in den Deckschichten führen. Das vergleichsweise niedrige Zetapotenzial bei pH 7 könnte diesen Effekt für Kationen noch verstärken (Tabelle 4.4). Im Gegensatz dazu wies diese Membran im Vergleich zu SB 90 bei höherem Flux gleichzeitig deutlich geringere Mengen organischer Ablagerungen auf. Dies lässt sich auf die geringere Hydrophobie der NF zurückführen.

Die Normierung von $m_{\text{DS, spez.}}$ auf das filtrierte Permeatvolumen ergab ähnliche Werte für die drei in einem Experiment jeweils parallel bestimmten Membranen (q_{DS} , Abbildung 5.26). Im Allgemeinen zeigte die Membran XN 45 jedoch eher niedrige Mengen an Kationen in den Deckschichten (Versuch (a), Abbildung 5.26 a). In beiden Experimenten wiesen die Deckschichten der Membran NP 030 die größte Menge an Fe^{n+} , Al^{n+} und Si pro Quadratmeter Membranfläche und Liter filtriertem Permeatvolumen auf.

5.3.2.3 Weitergehende Deckschichtcharakterisierung

Mit Hilfe von REM, EDX und fluoreszenzmikroskopischer Analyse sollten die verschiedenen organischen und anorganischen Deckschichtbestandteile näher charakterisiert werden.

Die REM-Analysen zeigten für alle Membranen in beiden Experimenten die gleichen Strukturen in den Deckschichten. Abbildung 5.27 zeigt als Beispiel REM-Aufnahmen und EDX-Spektren der Membran XN 45 nach Ende des Versuchs (a).

Der größte Teil der Deckschichten bestand aus einer dichten organischen Struktur mit Hinweisen auf Mikroorganismen (Abbildung 5.27 a und b).

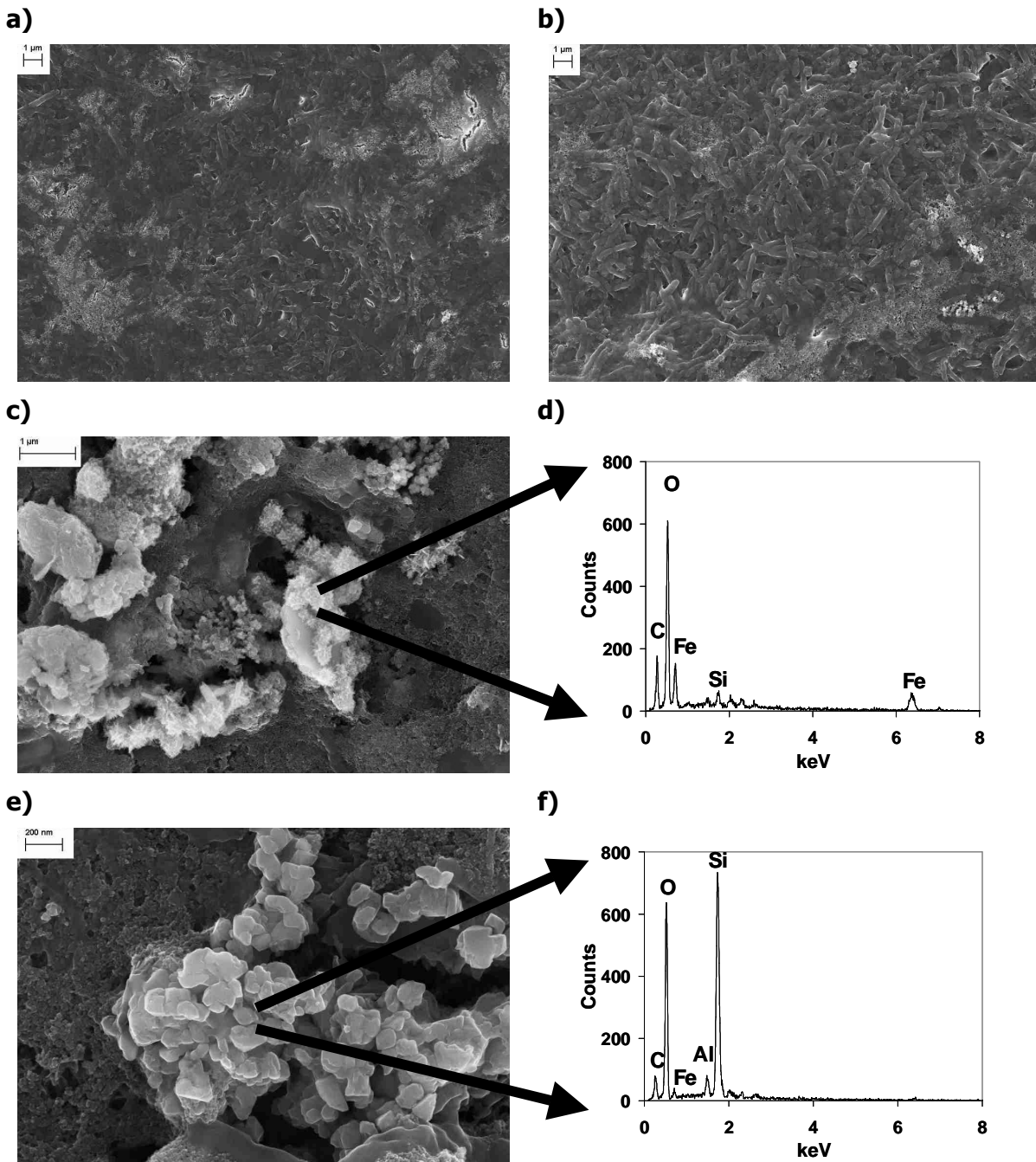


Abbildung 5.27: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren verschiedener Membrandeckschichten nach Filtration von Schwimmbeckenwasser (850 Stunden, Versuch A). a) und b): REM-Aufnahmen organischer Strukturen (SB 90 bzw. XN 45), c) REM-Aufnahme und d) EDX-Spektrum von Eisenkristallen (XN 45), e) REM-Aufnahme und f) EDX-Spektrum von Siliciumkristallen (XN 45).

An diesen Stellen zeigte die EDX-Analyse fast ausschließlich Signale von C und O, während andere Elemente wie Fe, Si, P und Ca nur in Spuren auftraten. In keiner der Deckschichten wurden Erdalkalimetalle in kristalliner Form nachgewiesen. Dies entspricht den in Kap. 5.3.2.2 diskutierten niedrigen Konzentrationen in den Deckschichten, war aufgrund der

relativ hohen Wasserhärte des Füll- und Beckenwassers trotz der niedrigen Ausbeute der verwendeten Module jedoch nicht zu erwarten. Als mögliche Begründung lässt sich die geringe HCO_3^- -Konzentration im Beckenwasser anführen, durch die wenig CO_3^{2-} zum Ladungsausgleich bzw. zur Kristallbildung zur Verfügung steht. Der Ladungsausgleich könnte verstärkt mit den in hohen Konzentrationen vorhandenen Chloridionen stattfinden. Weiterhin könnte die Anwesenheit von Komplexbildnern, die über Körperpflegeprodukte und Reinigungsmittel in das Beckenwasser gelangen, ein Ausfallen der Erdalkalimetalle verringern. Der Aspekt des Scaling sollte in Pilotversuchen mit Wickelmodulen bei höheren Ausbeuten für verschiedene Beckenwässer weiter untersucht werden.

Auf allen Membranen wurden mehrfach zwei unterschiedliche Typen von Kristallen detektiert, die mit Hilfe der EDX-Analyse als Eisenverbindungen (z. B. Fe_2O_3 , FeCO_3 , Abbildung 5.27 c und d) und Siliciumverbindungen (Abbildung 5.27 e und f) identifiziert werden konnten. Die Gegenwart von Aluminium im Spektrum f weist auf die Anwesenheit von Aluminiumsilikat hin. Diese Verbindung wurde auch von HOWE ET AL. (2002) nach der Mikrofiltration von Oberflächenwasser in Membrandeckschichten nachgewiesen. In den Schwimmbeckenwasserdeckschichten könnte es sich auch um Partikel oder Kolloide handeln, die aus dem Filtersand ausgetragen wurden (z. B. Feldspat).

Aus den REM- und EDX-Analysen ergaben sich Hinweise auf Bakterien in den Membrandeckschichten. Um zwischen toten Mikroorganismen, die aus dem Sandfilter ausgetragen worden sein könnten, und lebenden Mikroorganismen, die ebenfalls aus dem Sandfilter stammen, aber einen auf der Membran wachsenden Biofilm bildeten, zu unterscheiden, wurden die Deckschichten von der Membran entfernt und mit verschiedenen DNA-bindenden Fluoreszenzmarkern angefärbt. Die Farbstoffe DAPI und SYBR green markieren alle Zellen, während PI lediglich beschädigte Zellwände durchdringen kann und somit nur tote Mikroorganismen sichtbar macht. Da das Anregungsmaximum von PI nahe dem von SYBR green liegt, vermindert die Anwesenheit toter Zellen bei der Fluoreszenzmikroskopie bei gleichzeitiger Anwendung der Indikatorfarbstoffe das grüne Signal von SYBR green und es tritt verstärkt ein rotes Signal auf.

In den fluoreszenzmikroskopischen Analysen mit DAPI zeigte sich, dass in allen Membrandeckschichten eine Vielzahl an Mikroorganismen vorhanden waren (Abbildung 13.13 im Anhang). Aus der Anfärbung mit SYBR green und PI ergab sich, dass es sich dabei um eine Mischung aus toten, möglicherweise aus dem Sandfilter ausgewaschenen, und lebenden Organismen handelte (Abbildung 13.14 im Anhang). Dies deutet auf einen, trotz der im Sandfiltrat vorhandenen Restkonzentration an aktivem Chlor, wachsenden Biofilm hin.

5.3.3 Bewertung der Einflüsse von Membraneigenschaften, Rohwasserzusammensetzung und Betriebsbedingungen auf das Fouling bei der NF von Schwimmbeckenwasser

In Kap. 5.1 wurde in einem Vergleich der Filtrationen durch verschiedene Polyamidmembranen gezeigt, dass sich bei gleichem Betriebsdruck der Membranwiderstand bzw. die Höhe des Anfangsfluxes stark auf das Fouling bei der NF auswirken kann. Auch in Untersuchungen weiterer Arbeitsgruppen war Fouling bei der NF in erster Linie von den

Betriebsbedingungen und insbesondere vom Flux abhängig (AMY UND CHO 1999, SEIDEL UND ELIMELECH 2002, ZULARISAM ET AL. 2006). Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen wurden bei den Versuchen zur NF von Schwimmbeckenwasser keine signifikanten Einflüsse des Anfangsfluxes oder der Überströmungsgeschwindigkeit auf den Fluxrückgang festgestellt. In beiden Experimenten wies die Membran mit dem niedrigsten Widerstand (NP 030) den stärksten Fluxrückgang auf. Die Masse der insgesamt auf der Membran abgelagerten Substanz (m_{DS}) war für die meisten untersuchten Parameter direkt mit dem Anfangsflux der Membranen korreliert, hatte jedoch keine Auswirkungen auf den prozentualen Fluxrückgang.

Einzelnen **Membraneigenschaften** konnten verschiedene Einflüsse auf den Fluxrückgang bei der NF von Schwimmbeckenwasser zugeordnet werden:

1. Der anfängliche Rückgang des Fluxes (bis nach ca. 400 Betriebsstunden) nahm mit zunehmender **Hydrophobie** der Membranen zu (Tabelle 4.3). Dies lässt sich mit einer erhöhten Adsorption organischer Wasserinhaltsstoffe an die Membranoberfläche erklären. Die Hydrophobie einer Membran kann sich verschiedenen Studien zufolge negativ auf das NOM-Fouling auswirken und stellte in einer Untersuchung von BOUSSU ET AL. 2007 den größten Einflussfaktor auf kolloidales Fouling bei der NF dar. Es kann außerdem davon ausgegangen werden, dass die Filtration für die Membran NP 030 aufgrund ihres hohen MWCO stärker als bei den anderen untersuchten Membranen von Porenfouling beeinflusst ist. Für die Membran NP 030 scheint sich der Flux in beiden Experimenten ab einem filtrierten Permeatvolumen von ca. $8 \text{ m}^3/\text{m}^2$ zu stabilisieren (Betriebszeit ca. 2 Wochen, Abbildung 5.24 a und b). An diesem Punkt erreichen die ablaufenden Ablagerungs-, Adsorptions- und Desorptionsprozesse und damit der Flux aufgrund des niedrigeren Fluxniveaus oder aufgrund der durch die Deckschichtbildung veränderten Oberflächeneigenschaften ein Gleichgewicht.
2. Die beiden Polyamidmembranen XN 45 und NF wiesen einen ähnlichen **Anfangsflux** auf und zeigten bis Betriebsstunde 453 bzw. 670 keinen Fluxrückgang. Der leichte Anstieg für XN 45 zwischen 5 und $10 \text{ m}^3/\text{m}^2$ ist vermutlich auf eine Schädigung der Membranstruktur zurückzuführen (Kap. 7.2.1).
3. Bei der Membran NF könnte zusätzlich zur hohen Hydrophilie auch das hohe negative **Zetapotenzial** (Tabelle 4.4) zu einer geringen Ablagerung von (meist negativ geladenen) organischen Wasserinhaltsstoffen auf der Membranoberfläche beigetragen haben (Abbildung 5.25 und Abbildung 5.26).
4. Für die Membranen NP 030, SB 90 und NF korreliert die relative Fluxabnahme auch mit den **Oberflächenrauigkeiten** der Membranen (Tabelle 4.5). Da die Unterschiede des RMS jedoch sehr gering waren, kann davon ausgegangen werden, dass demgegenüber die Hydrophobie, der MWCO und die Oberflächenladung die Haupteinflussfaktoren auf den Fluxrückgang in den durchgeführten Experimenten darstellten.

Der Einfluss von Änderungen in der **Rohwasserzusammensetzung** zwischen den Versuchen A und B auf die Deckschichtzusammensetzung und den Fluxrückgang war vernachlässigbar. Gleiches gilt für den Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit.

Mit Hilfe der über Fluoreszenzmikroskopie durchgeführten lebend/tot-Bestimmung ließen sich neben toten auch lebende Bakterien in den Deckschichten aller untersuchter Membranen nachweisen. Daraus kann abgeleitet werden, dass die organische Substanz, die in der Elementaranalyse auf den Deckschichten nachgewiesen wurde, trotz des im Rohwasser vorhandenen aktiven Chlors einen wachsenden Biofilm enthielt. Es ist bekannt, dass Bakterien, die in der EPS eines Biofilms eingelagert sind, für Umwelteinflüsse wie Desinfektionsmittel weniger empfindlich sind. Die erhöhten Temperaturen und die Anwesenheit von Nährstoffen in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung könnten das Wachstum von Mikroorganismen im System und auf der Membran fördern.

Um das Risiko von Biofouling im Aufbereitungsverfahren und speziell während der NF zu vermindern, empfiehlt sich der Einsatz einer UF anstelle eines Sandfilters für die Aufbereitung des gesamten Aufbereitungsstroms. NF sollte aufgrund des relativ hohen Energiebedarfs in einem an die Belastung angepassten variablen Teilstrom und zur Rückspülwasseraufbereitung eingesetzt werden. Die zu erwartende Aufbereitungsleistung dieser Verfahrenskombination wird in Kapitel 7 dieser Arbeit diskutiert.

5.4 Ergebnisvergleich für die Oberflächenwasser- und Schwimmbeckenwasserversuche

Die in Kap. 5.1 und 5.2 vorgestellten Versuche zur NF von Oberflächenwasser wurden im *batch*-Betrieb unter systematischer Variation von Betriebsbedingungen und Rohwassereigenschaften durchgeführt. Während eines Versuchs änderte sich die Rohwasserzusammensetzung nicht. Die für diese Untersuchungen ausgewählten Membranen wiesen ein ähnliches Material, eine ähnliche Trenngrenze und ähnliche Oberflächeneigenschaften auf, unterschieden sich jedoch stark in ihrem intrinsischen Widerstand. Biofouling wurde durch Zugabe von Natriumazid (NA) unterdrückt.

Demgegenüber fanden die Schwimmbeckenwasserversuche (Kap. 5.3) im Durchlaufbetrieb statt. Die Konzentrationen einiger Wasserinhaltsstoffe nahm im Verlauf beider Versuche zu. Die Unterschiede der Rohwasserzusammensetzung zwischen Versuch A und Versuch B waren, mit Ausnahme der AOX-Konzentration, wenig ausgeprägt. Die Membranen bestanden aus unterschiedlichen Materialien und wiesen deutliche Unterschiede in ihren Oberflächeneigenschaften auf. Die Einbindung der Anlage in den Schwimmbeckenwasserkreislauf ließ keine Zugabe von Natriumazid zur Unterdrückung von Biofouling zu.

Die Ergebnisse, die sich aus den unterschiedlichen Versuchsansätzen ergeben, ergänzen sich in Hinblick auf die Interpretation der Foulingvorgänge bei der NF (Tabelle 5.9). Ein Überblick über alle untersuchten Membraneigenschaften findet sich in Tabelle 13.5 im Anhang.

Die Tendenzen, nach welchen die Foulingbildung von den einzelnen untersuchten Faktoren beeinflusst wurde, decken sich weitgehend mit in der Literatur beschriebenen Ergebnissen vorangegangener Untersuchungen (Kap. 2.3.5). Der Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen zeigt jedoch, dass die starken Wechselwirkungen, die zwischen den Einflüssen der Membraneigenschaften, Rohwasserzusammensetzung und Betriebsbedingungen bestehen, eine Isolierung einzelner Faktoren erschweren.

Beim Vergleich der Foulingneigung von Membranen unterschiedlichen Materials und deutlich verschiedener Trenngrenze überwiegen Eigenschaften wie Hydrophobie und MWCO gegenüber dem Membranwiderstand und den Betriebsbedingungen auch bei Filtration mit gleichem Anfangsdruck. Für Membranen ähnlichen Materials kann bei Filtration mit gleichem Anfangsdruck der Membranwiderstand jedoch entscheidenden Einfluss auf die Fluxabnahme ausüben. Aus diesem Grund sollte die Performance von NF-Membranen für die Beurteilung ihrer Foulingneigung stets bei gleichem Anfangsflux verglichen werden. Ist dies aufgrund der experimentellen Gegebenheiten nicht möglich, muss der Membranwiderstand in der Auswertung berücksichtigt werden.

Tabelle 5.9: Einfluss der Membraneigenschaften, der Rohwasserzusammensetzung und der Betriebsbedingungen auf die Foulingbildung bei der Filtration von Oberflächen- (OW) und Schwimmbeckenwasser (SW). NA: Natriumazid.

Größen	Oberflächenwasser (OW)	Schwimmbeckenwasser (SW)	Kommentare
Art des Foulings	organisches Fouling	organisches Fouling; Biofouling	OW: Unterdrückung des Biofoulings durch NA
Oberflächeneigenschaften	Zunahme des Foulings mit zunehmendem Zetapotenzial für Filtration bei gleichem Anfangsflux; geringer Einfluss von Hydrophobie und Rauigkeit	Zunahme des Foulings mit zunehmender Hydrophobie und zunehmender Rauigkeit; geringer Einfluss des Zetapotenzials	OW: geringe Unterschiede der Hydrophobie und Rauigkeit für DK, DL und NF 270 SW: geringe Unterschiede der Rauigkeit für NP 030, XN 45, NF und SB 90
Trenngrenze	kein Einfluss erkennbar	größte Foulingneigung bei Membran mit höchster Trenngrenze (NP 030)	SW und OW: geringe Unterschiede der Trenngrenze für alle Membranen außer NP 030
Membranwiderstand	Zunahme des Foulings mit abnehmendem Membranwiderstand für Filtration bei gleichem Anfangsdruck; kein Einfluss erkennbar für Filtration bei gleichem Anfangsflux	kein Einfluss erkennbar	

Fortsetzung von Tabelle 5.9.

Größen	Oberflächenwasser (OW)	Schwimmbeckenwasser (SW)	Kommentare
Rohwasserzusammensetzung	Zunahme des Foulings mit zunehmender Konzentration an organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen; Abnahme der Reinigungswirkung mit zunehmender Konzentration anorganischer Rohwasserinhaltsstoffe (alkalische Reinigung)	kein Einfluss erkennbar	OW: systematische Variation der Konzentrationen organischer und anorganischer Wasserinhaltsstoffe; konstante Rohwasserzusammensetzung während eines Versuchs SW: Kontinuierliche Änderung der Rohwasserzusammensetzung; geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchen; keine Untersuchung der Reinigung
Betriebsbedingungen	Zunahme des Foulings mit zunehmendem Druck, mit abnehmender Überströmungsgeschwindigkeit und mit zunehmender Temperatur; kein Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit auf den Flux nach einem alkalischen Reinigungsschritt	kein Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit erkennbar	OW: systematische Variation von Druck und Überströmungsgeschwindigkeit SW: keine Variation des Drucks; keine Untersuchung der Reinigung

Die Höhe des Einflusses von Rohwasserzusammensetzung und Betriebsbedingungen auf die Foulingneigung von NF-Membranen lässt sich zuverlässig nur anhand systematischer Experimente unter kontrollierten Laborbedingungen bewerten. Vor-Ort-Experimente, wie sie im Rahmen dieser Arbeit in einem Hallenbad durchgeführt wurden, können einen Anhaltspunkt für die Performance verschiedener Membranen geben. Insbesondere sind sie unabdingbar, um eine mögliche Schädigung der Membranintegrität sowie den Rückhalt relevanter Verbindungen unter realistischen Bedingungen zu untersuchen (Kap.7.2). Sie sind jedoch nicht geeignet, um einzelne Einflussfaktoren auf die Membranperformance voneinander abzugrenzen.

In den Laborexperimenten zur Filtration von Oberflächenwasser zeigte sich, dass für die untersuchten Membranen und alle Experimente dieser Versuchsreihe gemeinsame Zusammenhänge zwischen der Masse abgelagerter Deckschichtbestandteile und dem Foulingwiderstand bestanden. Ein Auftreten von Biofouling wie in den Schwimmbeckenwasserversuchen verhindert systematische Untersuchungen dieser Art, da neben den Betriebsbedingungen sehr unterschiedliche Faktoren das Wachstum des Biofilms mitbestimmen (u. A. Temperatur, Nährstoffangebot, Anwesenheit und Konzentration von Desinfektionsmitteln). Dadurch verändert sich das Verhalten der Deckschicht bezüglich des J/k -Verhältnisses. In den Schwimmbeckenwasserversuchen zeigte sich beispielsweise wider Erwarten für alle Membranen ein geringerer Fluxrückgang bei verringerter Überströmungsgeschwindigkeit.

6 Rückhalt polarer organischer Spurenstoffe in der Trinkwasseraufbereitung¹

Am Beispiel verschiedener polarer Modellsubstanzen (hier: $\log D(\text{pH } 7) < 3$) wurde die Eliminationsleistung der NF gegenüber Pestiziden und PhAC in Rührzellen- und Flachkanalzellenexperimenten untersucht. Dabei sollten die Einflüsse von

- Substanzeigenschaften,
- Betriebsbedingungen,
- Rohwasserzusammensetzung sowie
- Deckschichtbildung und Reinigung

auf den Rückhalt verglichen werden.

6.1 Einfluss verschiedener Moleküleigenschaften auf den Rückhalt polarer organischer Mikroverunreinigungen mit der Membran NF 270

Der Einfluss verschiedener Moleküleigenschaften auf die Eliminationsleistung der Membran NF 270 wurde in Rührzellenversuchen am Beispiel von 15 Modellsubstanzen (MS) untersucht ($p = 6 \text{ bar}$, $T = 20 \text{ °C}$, $v_{\text{Rührer}} = 180 \text{ 1/min}$, $\rho(i) = 100 \text{ µg/L}$). Abbildung 6.1 zeigt die Rückhalte in demineralisiertem Wasser (DI) bei pH 7. Die Mittelwerte und Abweichungen errechneten sich jeweils aus den Werten von Probenahmen nach 1,5 und 3 Stunden für zwei parallel betriebene Rührzellen.

¹ Auszüge dieses Kapitels wurden von Klüpfel und Frimmel in Vom Wasser (2009) und Desalination (2010) veröffentlicht.

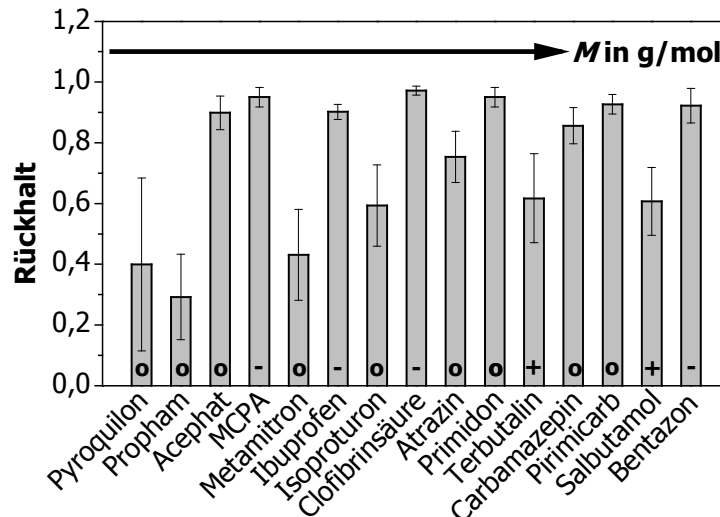


Abbildung 6.1: Rückhalt der MS in DI-Wasser. Membran: NF 270, pH 7, $p = 6$ bar, $T = 20$ °C, $v_{\text{Rührer}} = 180$ 1/min. o, +, -: neutrale, positive bzw. negative Ladung bei pH = 7.

Für einen Großteil der neutralen Moleküle (pH = 7) zeigte sich eine steigende Tendenz des Rückhalts mit der Molmasse. Trotz der relativ engen Größenverteilung (213 ± 40 g/mol) lässt sich somit ein Einfluss der Molekülgröße auf den Rückhalt erkennen. Acephat ist mit einem $\log K_{\text{OW}}$ bzw. $\log D$ -Wert von - 0,85 das hydrophilste der untersuchten neutralen Moleküle. Der vergleichsweise hohe Rückhalt deckt sich mit Beobachtungen von BRAEKEN ET AL. (2005), die für Moleküle ähnlicher Größe eine annähernd lineare, abnehmende Tendenz des Rückhalts mit zunehmender Hydrophobie feststellten. Als Ursache für den erhöhten Rückhalt hydrophiler Substanzen wurde hier die höhere Hydratisierung polarer Moleküle vermutet, die zu einem größeren wirksamen Moleküldurchmesser führt.

Die bei neutralem pH-Wert negativ geladenen Moleküle (MCPA, Ibuprofen, Clofibrinsäure und Bentazon) wiesen in den Versuchen einen höheren Rückhalt auf, als ihre Molekülgröße erwarten ließe. Dies lässt sich auf elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen der negativ geladenen Membranoberfläche und den negativ geladenen dissoziierten organischen Säuren zurückführen. Terbutalin und Salbutamol, die bei pH = 7 beide positiv geladen vorliegen, wurden von der Membran NF 270 schlechter zurückgehalten als neutrale Moleküle ähnlicher Größe. Nach Verliefe et al. (2008) können elektrostatische Anziehungskräfte zwischen Membran und Molekül bei positiven Substanzen zu einer erhöhten Konzentrationspolarisation an der Membran und damit zu geringeren Eliminationsleistungen führen („charge concentration polarization“).

Abbildung 6.2 verdeutlicht den Einfluss der Molmasse und des Distributionskoeffizienten $\log D$ (pH 7) auf den Rückhalt, Abbildung 13.15 im Anhang die Korrelation zwischen Rückhalt und Molmasse (a) bzw. $\log K_{\text{OW}}$ -Wert (b) für die bei pH 7 ungeladenen Substanzen. Beide Darstellungen zeigen, dass für die ausgewählten Substanzen eine Überlagerung der verschiedenen Moleküleigenschaften zu den beobachteten Rückhalten führte.

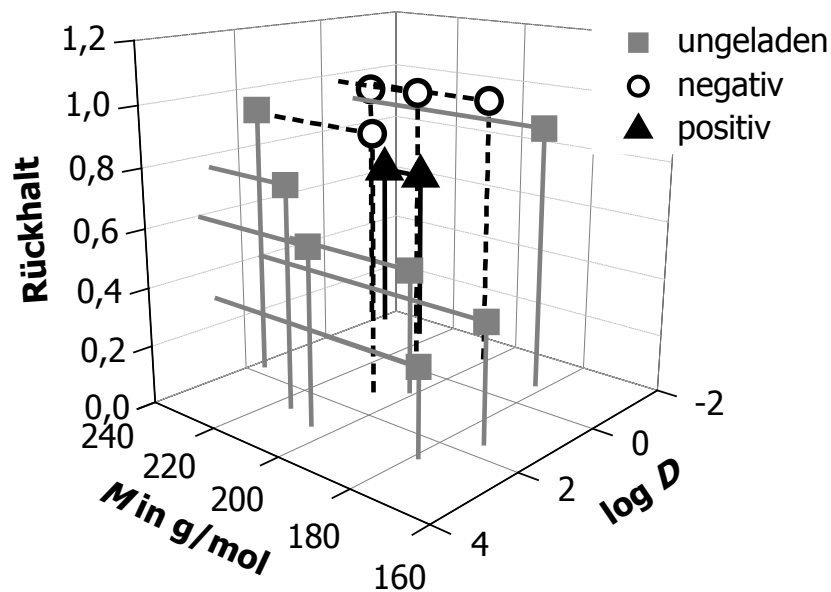


Abbildung 6.2: Rückhalt der MS über der Molmasse und dem Distributionskoeffizienten $\log D$ bei pH 7.

6.2 Einfluss der Konzentration und der Betriebsbedingungen auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe mit der Membran NF 270

Für die vier Substanzen Metamitron (o), Clofibrinsäure (-), Atrazin (o) und Terbutalin (+) wurden Filtrationsversuche mit Oberflächenwasser (Alb, pH 7) in Rühr- und Flachkanalzellen durchgeführt. In den Flachkanalzellenanlagen wurden zudem die Rückhalte bei Zugabe von 100 $\mu\text{g/L}$ und 5 $\mu\text{g/L}$ pro Substanz verglichen. Abbildung 6.3 zeigt die Rückhalte bei $\rho_i = 100 \mu\text{g/L}$ pro Substanz in Rühr- und Flachkanalzellen. Ähnlich wie in Kapitel 6.1 für Filtration in demineralisiertem Wasser diskutiert, zeigte Clofibrinsäure aufgrund ihrer negativen Ladung den höchsten Rückhalt, während der Rückhalt des bei pH 7 positiv geladenen Terbutalins im Vergleich zu den übrigen Substanzen einen niedrigeren Wert aufwies, als nach seiner Molekülgröße zu erwarten wäre. Die Rückhalte in den Rühr- und Flachkanalzellen unterschieden sich nicht signifikant, Atrazin und Terbutalin wurden bei Filtration in der Flachkanalzellenanlage jedoch tendenziell stärker zurückgehalten.

Diese beiden Moleküle treten aufgrund ihrer positiven Ladung (Terbutalin) bzw. relativ hohen Hydrophobie (Atrazin) stärker in Wechselwirkung mit der Membran als Clofibrinsäure und Metamitron. Der Querfluss und der Feedspacer bei der cross-flow Filtration reduziert eine Aufkonzentrierung der Feedlösung, vermindert die Konzentrationspolarisation auf der Membran und führt so zu einem beobachteten Rückhalt (vgl. Kap. 2.3.3).

Für die Rückhalte von Clofibrinsäure und Metamitron überwiegen unter den gegebenen Bedingungen die elektrostatischen bzw. sterischen Einflussfaktoren.

Trotz ihrer hydrodynamischen Unterschiede können für einen qualitativen Vergleich des Rückhalts unterschiedlicher organischer Substanzen sowohl Rührzellen- als auch *cross-flow* Experimente als geeignet angesehen werden.

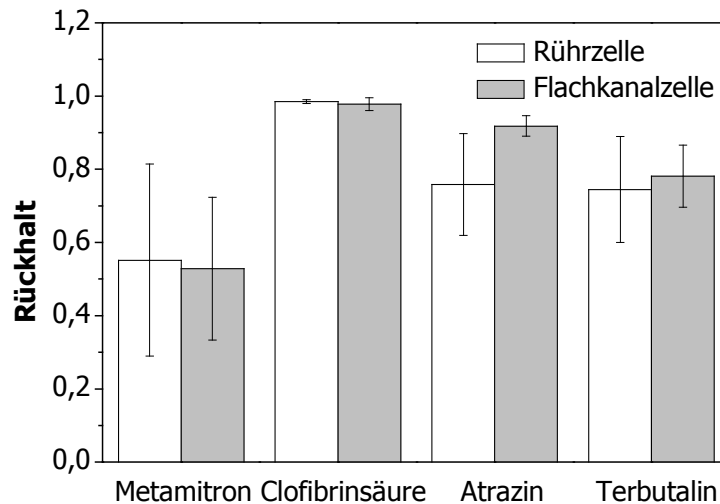


Abbildung 6.3: Rückhalte von Metamitron, Clofibrinsäure, Atrazin und Terbutalin in Rühr- und Flachkanalzellen für Filtration mit Abwasser ($\rho_i = 100 \mu\text{g/L}$). Betriebsbedingungen Rührzellen: $p = 6 \text{ bar}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{Rührer}} = 180 \text{ l/min}$, Probenahme nach 1,5 und 3 h. Flachkanalzellen: $p = 10 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{CF}} = 0,27 \text{ m/s}$, Probenahme: 8 x über einen Zeitraum von 200 h.

Neben der Modulkonfiguration könnte in den in Abbildung 6.3 dargestellten Versuchen auch die unterschiedliche angewandte transmembrane Druckdifferenz einen Einfluss auf den Rückhalt der Substanzen ausgeübt haben (Rührzellen: 6 bar; Flachkanalzellen: 10 bar). Aufgrund des höheren Wasserflusses wird nach dem Lösungs-Diffusions-Gesetz bei der NF für höhere Drücke ein höherer Rückhalt erwartet (Kap. 2.3.2.1). Mit den Membranen NF 270, DK, DL und CG wurden Filtrationsversuche bei Drücken zwischen 4 und 10 bar mit Glycerin, Raffinose und Atrazin in DI durchgeführt. Die entsprechenden Rückhalte sind in Abbildung 13.16 im Anhang dargestellt. Es zeigten sich für die Rückhalte zunehmende Tendenzen mit zunehmendem Druck. Für die Membran NF 270 konnte jedoch bei Substanzen mit Molekülgrößen im Bereich des MWCO der Membran oder größer (Atrazin, Raffinose) im gegebenen Druckbereich kein signifikanter Einfluss beobachtet werden.

In Abbildung 6.4 sind die Rückhalte der Substanzen Metamitron, Clofibrinsäure, Atrazin und Terbutalin in Flachkanalzellen bei Filtration in Abwasser für Konzentrationen von $100 \mu\text{g/L}$ und $5 \mu\text{g/L}$ pro Substanz dargestellt.

Der Rückhalt der negativ geladenen Clofibrinsäure blieb von den unterschiedlichen Substanzkonzentrationen weitgehend unbeeinflusst. Die neutralen und positiv geladenen Substanzen wiesen bei Rohwasserkonzentrationen von $5 \mu\text{g/L}$ höhere Rückhalte auf als für $100 \mu\text{g/L}$. Insbesondere für Terbutalin fällt auf, dass der Rückhalt weniger von der Molekülladung beeinflusst zu sein scheint als in den Versuchen bei höherer Rohwasserkonzentration. Ähnliches ließ sich auch für die übrigen MS und für weitere Rohwässer feststellen (siehe z. B. Abbildung 6.5).

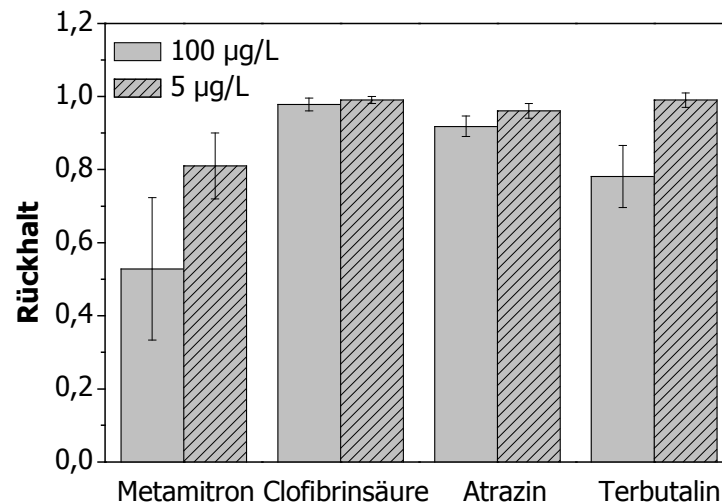


Abbildung 6.4: Rückhalte von Metamitron, Clofibrinsäure, Atrazin und Terbutalin in Flachkanalzellen für Filtration mit Albwasser bei Zugabe von 100 und 5 µg/L je Substanz. Betriebsbedingungen 100 µg/L: $p = 10$ bar, $T = 25$ °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s, $n = 2$, Probenahme: 8 x über einen Zeitraum von 200 h. 5 µg/L: 4 bar, $T = 20$ °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s, $n = 6$, Probenahme: 3 x über einen Zeitraum von 230 h.

Dies steht im Widerspruch zu Untersuchungen von VAN DER BRUGGEN ET AL. (1998), KIMURA ET AL. (2003), SCHÄFER ET AL. (2003) und ZHANG ET AL. (2004), die in ähnlichen Konzentrationsbereichen keinen Einfluss der Konzentration oder einen niedrigeren Rückhalt für niedrigere Konzentrationen organischer Spurenstoffe feststellten (Kap. 2.3.6.3). VERLIEFDE ET AL. (2007a) fanden für positiv geladene Moleküle einen höheren Rückhalt bei höheren Konzentrationen und begründeten dies mit einer Abschirmung von Ladungseffekten. Für Salzlösungen wird bei der NF aufgrund des Donnan-Gleichgewichts und einer verbesserten Abschirmung von Festionen ein niedrigerer Rückhalt bei höheren Konzentrationen erwartet (MELIN UND RAUTENBACH 2007). Da die in Abbildung 6.4 und Abbildung 6.5 dargestellten Versuche in natürlichen Wässern durchgeführt wurden, bei denen die Konzentrationen anorganischer Wasserinhaltsstoffe um Größenordnungen über denen der zugesetzten Pestizide und PhAC lagen, lässt sich ein Einfluss dieser Effekte auf den Rückhalt der organischen Spurenstoffe jedoch ausschließen.

Möglicherweise führten Adsorptionsvorgänge für neutrale Substanzen und elektrostatische Wechselwirkungen mit der Membranoberfläche oder negativ geladenen organischen Wasserinhaltsstoffen zu einer Überschätzung des Rückhalts bei geringeren Konzentrationen der MS. In diesem Fall würde nach längerer Filtrationsdauer (> 9 Tage) eine Sättigung und damit eine Abnahme des Rückhalts eintreten. So berichten KIMURA ET AL. (2003a) von einer anfänglichen Überschätzung des Rückhalts hydrophober Substanzen in geringen Konzentrationen aufgrund von Adsorptionsvorgängen. NGHIEM UND SCHÄFER (2006) weisen darauf hin, dass NF- und RO-Module bedeutende Reservoirs für adsorbierte endokrin aktive Substanzen sein können, die während Reinigungszyklen oder bei pH-Wert-Änderungen freigesetzt werden können.

Die im Folgenden dargestellten Experimente wurden bei Konzentrationen von 100 µg/L pro Substanz durchgeführt, um eine Überschätzung des Rückhalts zu vermeiden und den Einfluss von Molekül- und Rohwassereigenschaften auf den Rückhalt besser unterscheiden zu können. In natürlichen Wässern treten die untersuchten Spurenstoffe im Allgemeinen in Konzentrationen ≤ 5 µg/L auf. Bei einer Anlagenausbeute von 90 % und hohen Rückhalten reichern sich die Wasserinhaltsstoffe bis zur letzten Stufe um einen Faktor von maximal 10 an. Nimmt der Rückhalt, wie oben dargestellt, mit zunehmender Konzentration ab, stellen die Experimente mit Rohwasserkonzentrationen von 100 µg/L pro Substanz ein *worst case* Szenario dar.

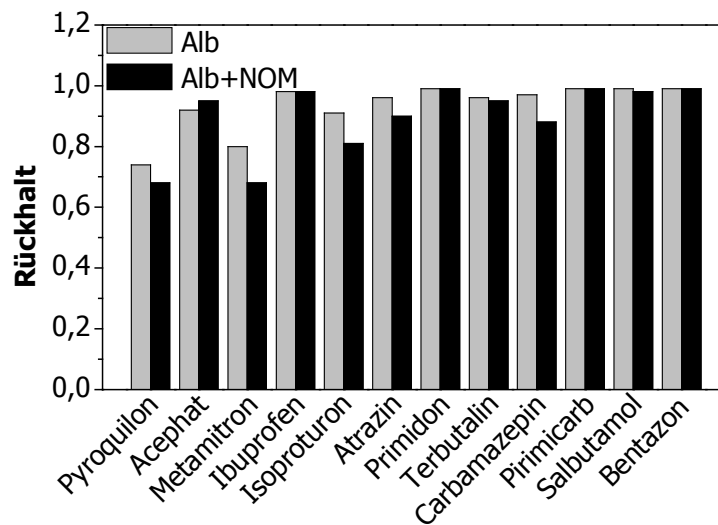


Abbildung 6.5: Rückhalte verschiedener MS in Oberflächenwasser (Alb, Alb+NOM) bei Rohwasserkonzentrationen ρ_i von 5 µg/L.

Betriebsbedingungen: Flachkanalzellenanlage, $p = 4$ bar, $T = 20$ °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s. Alb: $\rho(\text{DOC}) = 2$ mg/L; Alb + NOM: $\rho(\text{DOC}) = 8$ mg/L.

6.3 Einfluss der Feedmatrix auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe mit der Membran NF 270

In Rührzellenexperimenten wurde der Einfluss verschiedener Wasserinhaltsstoffe auf den Rückhalt der Membran NF 270 untersucht. Alle Versuche erfolgten bei $p = 6$ bar, $T = 20$ °C, $\text{pH} = 7$, $v_{\text{Rührer}} = 180$ 1/min und $\rho_i = 100$ µg/L.

6.3.1 Natürliche Wässer

Um den Einfluss einer natürlichen Wassermatrix auf den Rückhalt der MS zu untersuchen, wurden einem Oberflächenwasser (Alb) und einem Grundwasser (GW) jeweils 100 µg/L der MS zugegeben. Ein weiterer Versuch erfolgte mit GW unter Zugabe von Natriumhexametaphosphat (NaHMP, 10 mg/L), einem Komplexbildner, der in der Trinkwasserverordnung als Aufbereitungsstoff, unter anderem zur „Verhinderung der Verblockung von Membranen“ zugelassen ist (UBA 2011, CAS-Nr.: 68915-31-1). Gegenüber DI entspricht die Zunahme der

Ionenstärke für Albwasser ca. 2 mmol/L und für das Grundwasser ca. 19 mmol/L. Die DOC-Konzentration betrug 2 bzw. 0,8 mg/L.

Abbildung 6.6 zeigt einen Vergleich der Rückhalte in DI und Albwasser, Abbildung 6.7 den Einfluss der Grundwassermatrix mit und ohne Antiscalant.

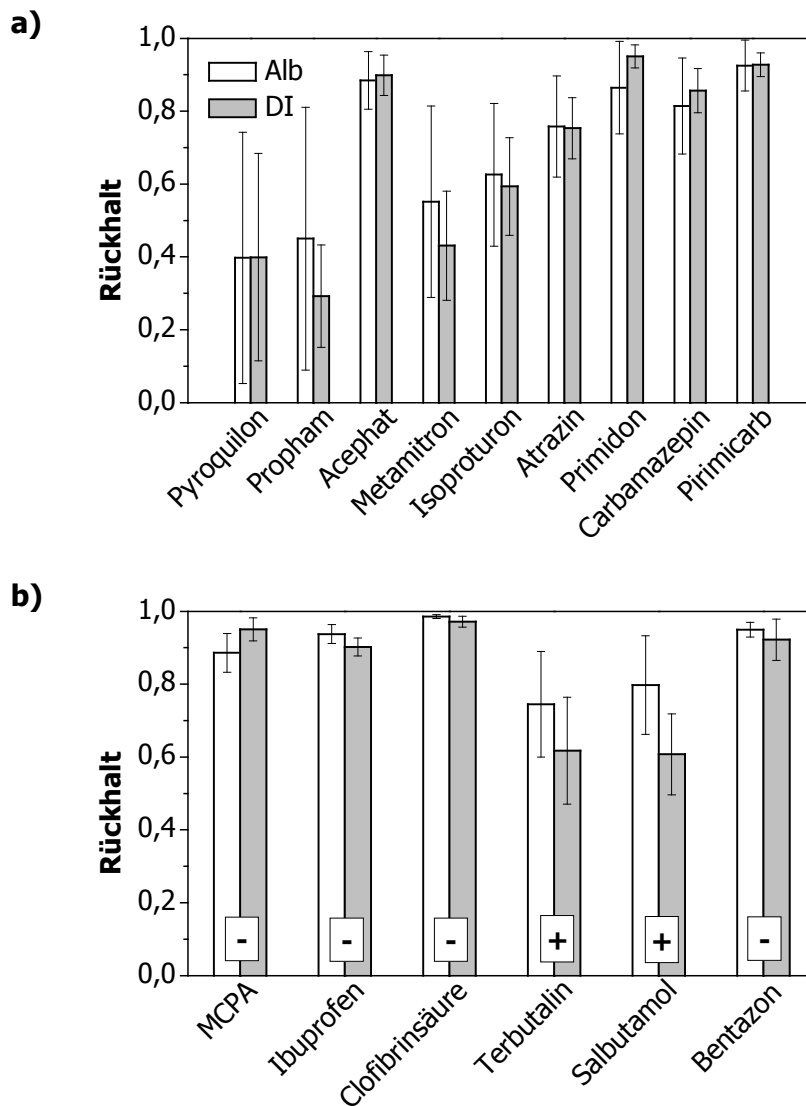


Abbildung 6.6: Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI- und Albwasser. +: positive Ladung; -: negative Ladung (pH = 7).

Für Albwasser konnte unter den gegebenen Versuchsbedingungen kein signifikanter Einfluss der Feedmatrix auf den Rückhalt in den Rührzellenversuchen beobachtet werden. Dennoch ließ sich mit zunehmender Ionenstärke (DI < Alb < GW) für die positiv geladenen Moleküle Terbutalin und Salbutamol eine zunehmende Tendenz des Rückhalts feststellen. Die Zugabe von NaHMP verursachte im Falle des Grundwassers für beide Substanzen einen Rückgang des Rückhalts.

Durch die in den natürlichen Rohwässern vorhandenen Ionen kommt es zu einer Abschirmung der negativen Membranladung. Diese führt zu einer geringeren Anreicherung positiv geladener Substanzen an der Membranoberfläche und damit zu einer Zunahme des Rückhalts. Zudem bewirkt eine zunehmende Ionenstärke eine Abnahme der Aktivität der

geladenen MS. NaHMP wirkt als Komplexbildner und komplexiert insbesondere mehrwertige Kationen. Statt derer gehen einwertige Natriumionen in Lösung, die zur Ladungsabschirmung einen geringeren Teil beitragen. Die Rückhalte in der Feedmatrix GW+NaHMP ähneln denjenigen in DI oder Albwasser.

Auch für einige der neutralen Moleküle (insbesondere Pyroquilon, Propham, Metamitron und Isoproturon) stieg der Rückhalt mit zunehmender Ionenstärke und nahm bei Zugabe von NaHMP wieder ab. Möglicherweise wurde dieses Verhalten durch eine partiell negative Ladung der Aminogruppe verursacht.

Die Rückhalte negativ geladener Moleküle sowie neutraler Moleküle mit relativ großer Molmasse wurden durch die geänderte Feedmatrix deutlich weniger beeinflusst und blieben gleichbleibend hoch.

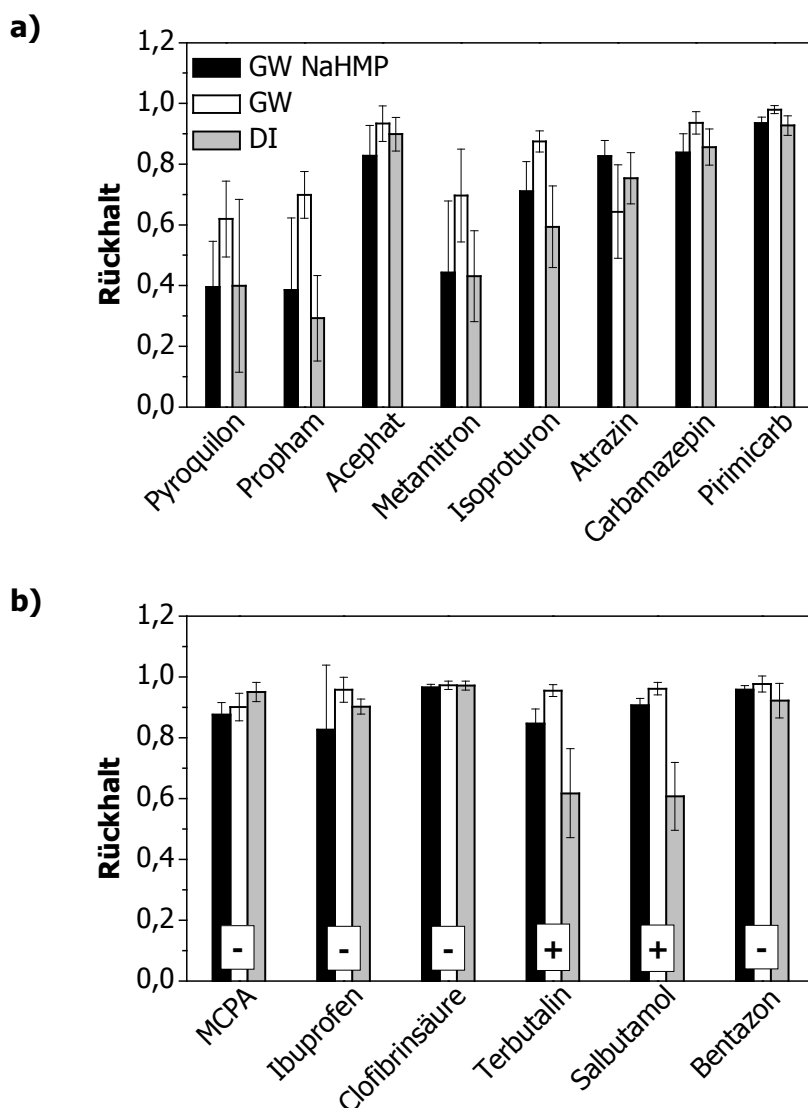


Abbildung 6.7: Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI-Wasser sowie in Grundwasser mit und ohne Zusatz von NaHMP (10 mg/L).

6.3.2 Modellwässer

Da die natürlichen Wässer eine Vielzahl anorganischer und organischer Wasserinhaltsstoffe beinhalten, deren Einflüsse auf den Rückhalt sich überlagern können, wurden weitere Rührzellenexperimente mit DI unter Zugabe verschiedener Salze und Antiscalants durchgeführt. Ein Vergleich verschiedener Salze erfolgte bei einer Ionenstärke von jeweils 4,5 mmol/L. Mit CaCl_2 wurde zusätzlich ein Versuch bei doppelter Ionenstärke durchgeführt (Abbildung 6.8).

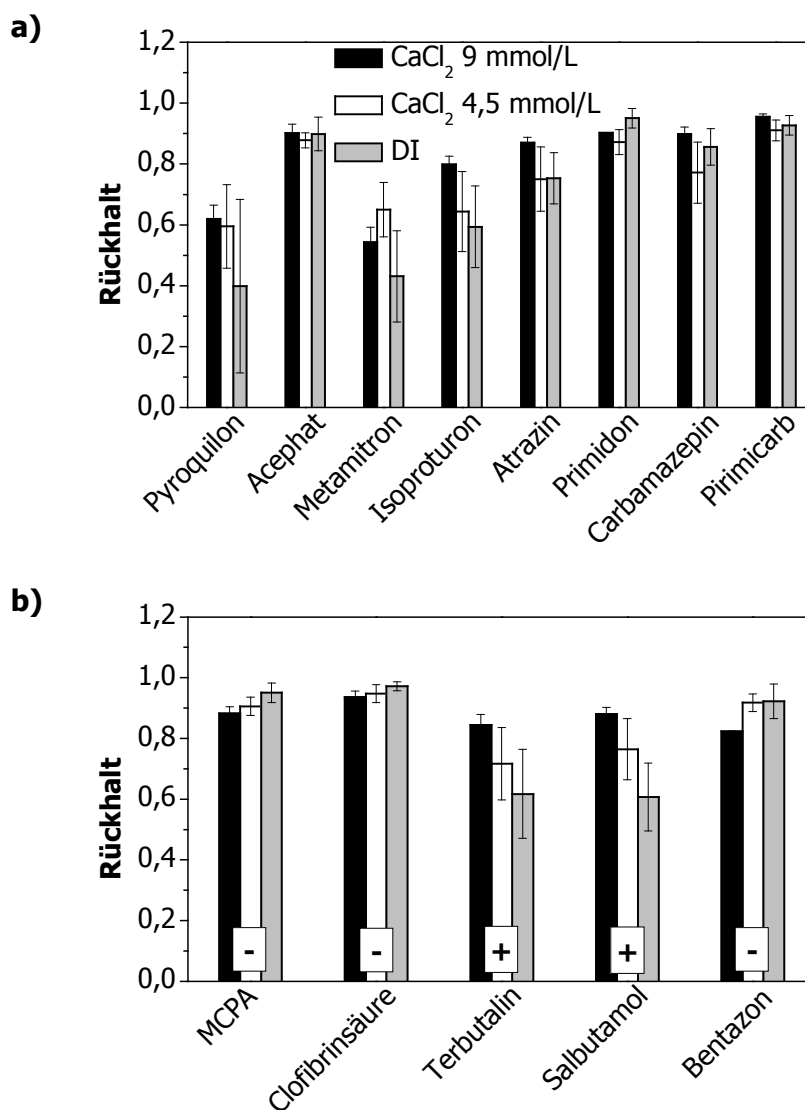


Abbildung 6.8: Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI-Wasser ohne und mit Zusatz von CaCl_2 (Ionenstärke: 4,5 mmol/L und 9 mmol/L).

Wie erwartet, zeigten die positiv geladenen MS Terbutalin und Salbutamol eine deutliche Abnahme des Rückhalts mit abnehmender Konzentration an CaCl_2 . Für die negativ geladenen Substanzen MCPA, Clofibrinsäure und Bentazon zeigte sich ein umgekehrter Trend, der allerdings weniger stark ausgeprägt war. Die Ca^{2+} -Ionen bewirken eine Abschirmung negativer Ladungen an der Membranoberfläche, die sich auf die elektrostatischen Wechselwirkungen sowohl positiv als auch negativ geladener organischer Substanzen mit der

Membranoberfläche auswirkt. Hohe Ca^{2+} -Konzentrationen können durch Adsorption der zweifach geladenen Kationen zu einer Umkehrung der Oberflächenladung der Membran führen.

Pyroquilon und Isoproturon zeigten bezüglich der Ionenstärke wie bei der Filtration von Alb und GW den gleichen Trend wie die positiv geladenen Substanzen Terbutalin und Salbutamol (Kap. 6.3.1). Für die übrigen neutralen Substanzen ließ sich kein Trend feststellen. Dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von ZHANG ET AL. (2004), NGHIEM ET AL. (2006a) und VERLIEFDE ET AL. (2008), die für neutrale organische Moleküle keinen eindeutigen Einfluss des pH-Werts oder der Ionenstärke fanden.

In Abbildung 6.9 ist die Änderung des Rückhalts der ausgewählten Pestizide und PhAC durch Zugabe der Salze CaCl_2 , NaCl und Na_2SO_4 dargestellt (Ionenstärke: jeweils 4,5 mmol/L).

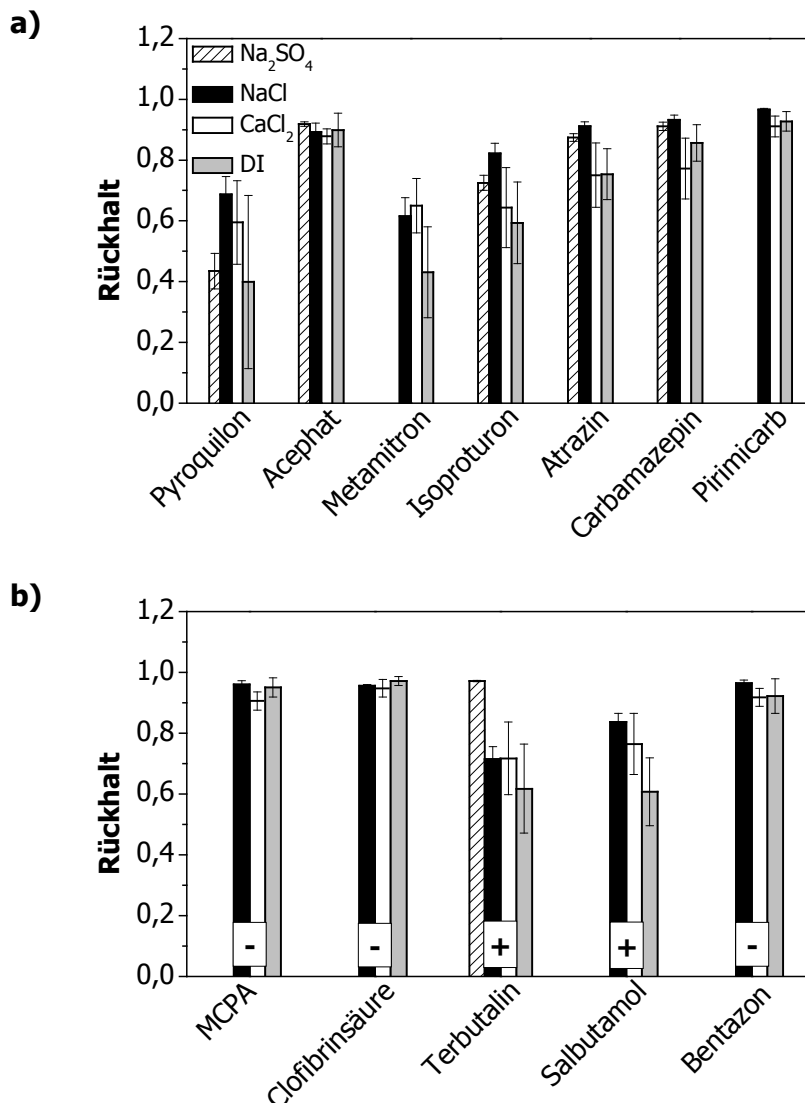


Abbildung 6.9: Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI-Wasser ohne und mit Zusatz von CaCl_2 , NaCl und Na_2SO_4 (Ionenstärke: jeweils 4,5 mmol/L). Die Permeatkonzentrationen der Substanzen Metamitron, Pirimicarb, MCPA, Clofibrinsäure, Salbutamol und Bentazon lagen im Versuch mit Na_2SO_4 unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Die Rückhalte bei Zugabe von NaCl waren für alle MS höher oder ähnlich denen bei Zugabe von CaCl₂. Die hohen Rückhalte auch bei neutralen und negativ geladenen Substanzen deuten darauf hin, dass durch eine Adsorption von Natrium-Ionen an der Membranoberfläche und in der Membranstruktur möglicherweise der Stofftransport durch die Membran behindert wird. Bei gleicher Ionenstärke befinden sich für NaCl 4,5 mmol/L Na⁺-Ionen in Lösung gegenüber 1,5 mmol/L Ca²⁺-Ionen bei CaCl₂. Zudem können zweiwertige Calcium-Ionen in geringerem Maße in die Membran eindringen als einwertige Natrium-Ionen (MELIN UND RAUTENBACH 2007), so dass sich die Wechselwirkungen im Falle von CaCl₂ hauptsächlich auf die Membranoberfläche beschränken.

Na₂SO₄ führte bei den meisten Substanzen mit Ausnahme von Pyroquilon zu einem ähnlich hohen Rückhalt wie NaCl. Bei den negativ geladenen Substanzen sowie bei Salbutamol lagen die Permeatkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Messmethode. SO₄²⁻ hat aufgrund seiner zweifach negativen Ladung und seiner Größe bei der NF einen sehr hohen Rückhalt und befindet sich somit in hoher Konzentration in der Nähe der Membranoberfläche. Positiv geladene Substanzen wie Terbutalin und Salbutamol können in Wechselwirkung mit den SO₄²⁻-Ionen treten und dadurch in geringerem Maße an die Membranoberfläche gelangen. Eine hohe Ionenkonzentration an der Membranoberfläche bewirkt eine Abnahme der Aktivität der geladenen MS.

Der Einfluss von Antiscalants auf den Rückhalt der MS wurde in Rührzellenexperimenten mit und ohne Zugabe von CaCl₂ untersucht (Abbildung 6.10 und Abbildung 6.11). Dabei kam neben NaHMP auch das kommerzielle Antiscalant Ameroyal 710 der Firma Ashland (Rotterdam, Niederlande) zum Einsatz. Dieses enthält Phosphonate, die als Komplexbildner wirken, sowie Polyacrylate, welche als Dispergiermittel fungieren. Mit einem Programm der Herstellerfirma berechnete sich die für Flachkanalzellenversuche mit GW empfohlene Dosierung an Ameroyal 710 auf 4,3 mg/L. Diese Konzentration wurde sowohl für Ameroyal 710 als auch für NaHMP in den Rührzellenversuchen eingesetzt.

Bei Anwendung der Antiscalants in DI-Wasser erhöhte sich für die meisten Substanzen der Rückhalt gegenüber reinem DI-Wasser. Der Effekt war für Ameroyal 710 etwas stärker ausgeprägt als für NaHMP (Abbildung 13.17 im Anhang).

Während eine Zugabe von NaHMP zu GW den Einfluss der Ionenstärke auf den Rückhalt teilweise umkehrte (Abbildung 6.7), lagen die Rückhalte bei Zugabe von Ameroyal 710 und NaHMP zu DI-Wasser mit CaCl₂ stets höher oder in einem ähnlichen Bereich wie nach alleiniger Zugabe von CaCl₂. Eine Verdopplung der Konzentration an Ameroyal 710 brachte dabei keinen signifikanten Unterschied. Im Gegensatz zu dem Rührzellenversuch mit GW und NaHMP war die Dosierung an Antiscalants in den Modellwässern zu hoch für die vorhandene Ionenstärke. Dementsprechend lässt sich in Abbildung 6.10 und Abbildung 6.11 in erster Linie der Einfluss der Antiscalants selbst erkennen und nicht eine Abschwächung des Effektes der zweiwertigen Calciumionen.

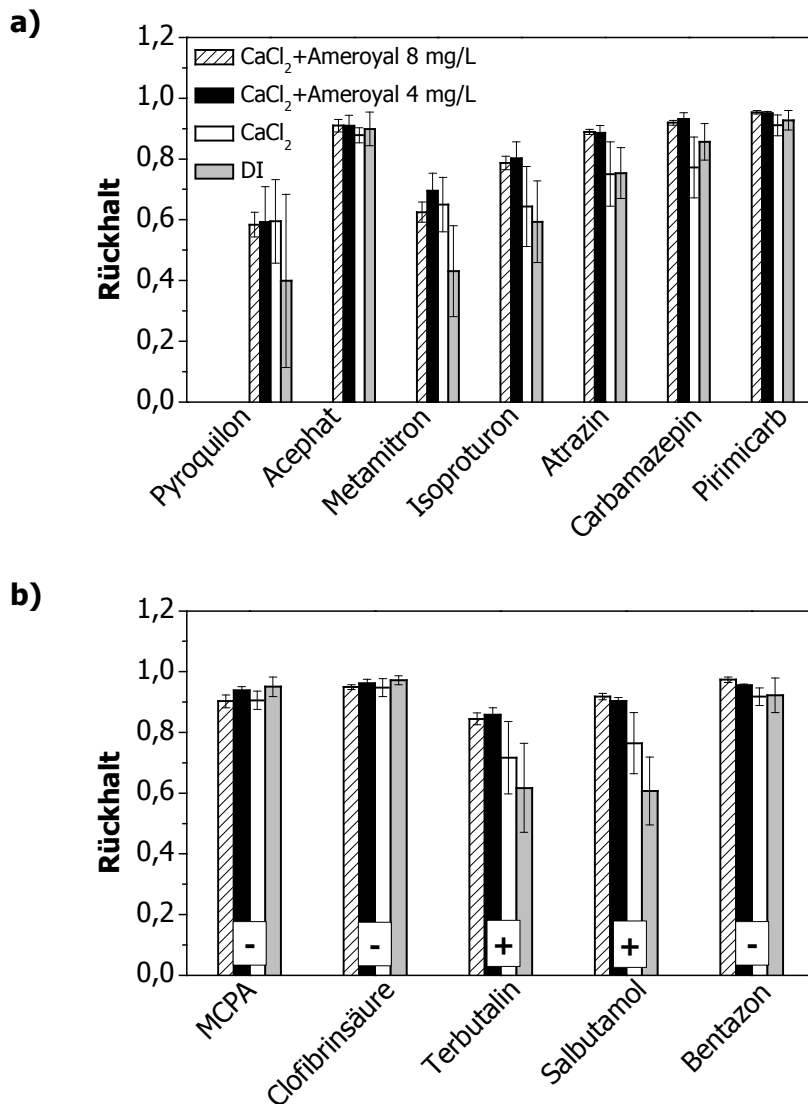


Abbildung 6.10: Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI-Wasser ohne und mit Zusatz von CaCl₂ (Ionenstärke: 4,5 mol/L) sowie CaCl₂ und Ameroyal 710 (4,3 und 8,6 mg/L).

Der deutlichste Einfluss der Antiscalant-Dosierung trat mit und ohne Zugabe von CaCl₂ für die positiv geladenen Substanzen Terbutalin und Salbutamol auf. Die Anwesenheit der Polyacrylate und Phosphonate bzw. Phosphate schwächen die Wechselwirkungen dieser Spurenstoffe mit der Membranoberfläche und führen zu einer geringeren ladungsabhängigen Konzentrationspolarisation.

Bei Filtration natürlicher Wässer mit dem Ziel der Entfernung organischer Spurenstoffe können sowohl die Wassermatrix als auch Stoffe, die wie Antiscalants zur Optimierung der Aufbereitung zugegeben werden, den Rückhalt der Kontaminanten beeinflussen. Der zu erwartende Rückhalt für die Dimensionierung einer Aufbereitungsanlage sollte unter genauer Berücksichtigung der Substanzeigenschaften, Rohwasserzusammensetzung und Betriebsbedingungen bestimmt werden.

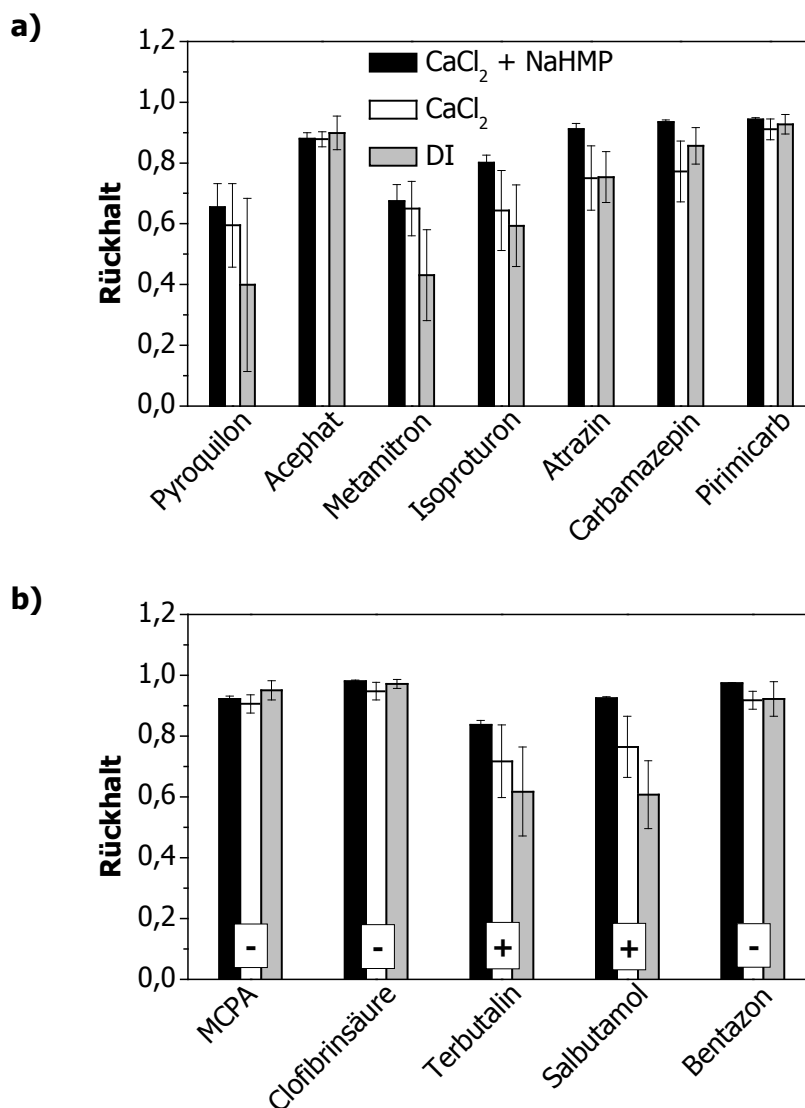


Abbildung 6.11: Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI-Wasser ohne und mit Zusatz von CaCl₂ (Ionenstärke: 4,5 mol/L) sowie CaCl₂ und NaHMP (4,3 mg/L).

6.4 Einfluss von Feedmatrix, Deckschichtbildung und Reinigung auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe in Langzeitversuchen

In Langzeitversuchen wurde der Einfluss von Deckschichtbildung und alkalischer Reinigung auf den Rückhalt der Spurenstoffe Clofibrinsäure, Atrazin, Metamitron und Terbutalin untersucht. Dabei wurden die Membranen DK, DL, CG (alle GE Osmonics) und NF 270 (DOW FILMTEC™) verglichen. Die Versuche wurden in einer Flachkanalmodulanlage im *batch*-Betrieb bei 20 °C, 10 bar und einer Überströmungsgeschwindigkeit $v_{CF} = 0,27$ m/s durchgeführt. Als Feedmatrices kamen DI und Albwasser zum Einsatz. Nach einem Zeitraum von 283 bzw. 194 Stunden erfolgte eine alkalische Reinigung mit NaOH (Abbildung 6.12 für die Membran NF 270).

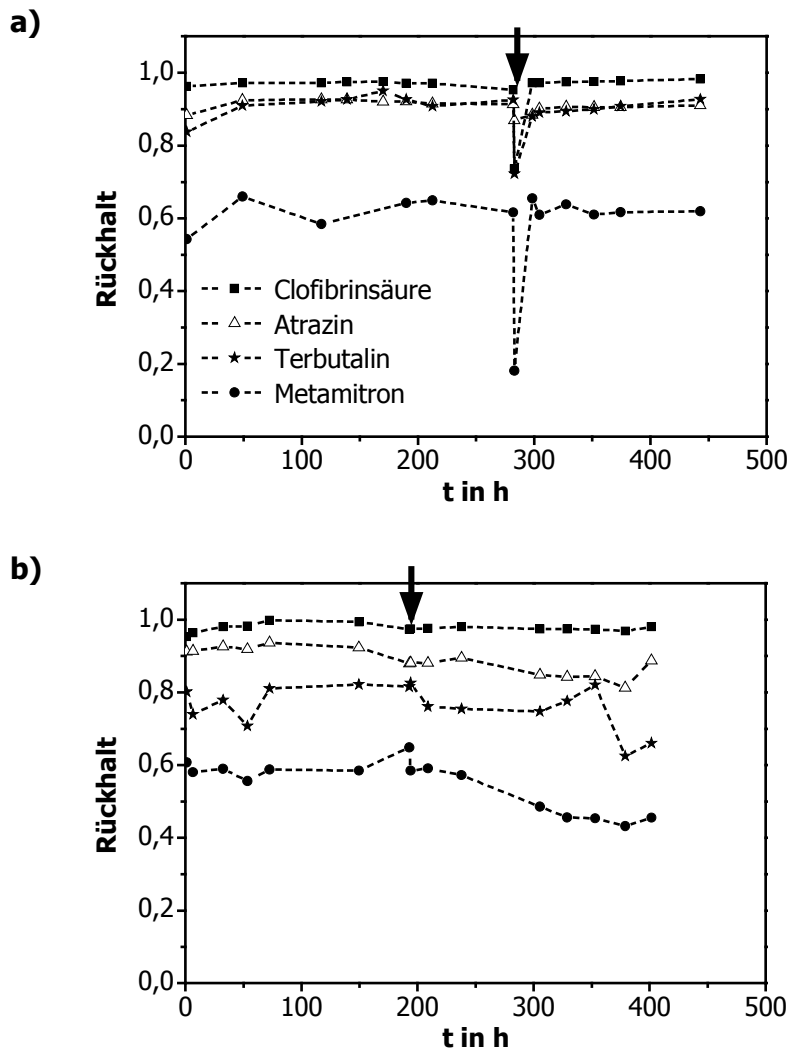


Abbildung 6.12: Rückhalt von Clofibrinsäure, Atrazin, Terbutalin und Metamitron in a) demineralisiertem Wasser und b) Albwasser. Die Pfeile kennzeichnen den Zeitpunkt der Reinigung (NaOH, pH 11, 60 min).

Der Rückhalt der Substanzen blieb bei cross-flow Filtration in DI-Wasser über den gesamten Versuchszeitraum (452 h) weitgehend konstant (Abbildung 6.12 a). Wie in den Rührzellenversuchen (Kap. 6.3) wiesen Clofibrinsäure, Atrazin und Metamitron bei cross-flow Filtration in Albwasser im Vergleich zu DI-Wasser keine signifikant verschiedenen Rückhalte auf.

Eine einstündige Behandlung der Membran mit NaOH (pH = 11) bewirkte bei Filtration in DI-Wasser für alle untersuchten Substanzen einen temporär stark ausgeprägten Rückgang des Rückhalts, der jedoch 15 h nach der Reinigung wieder seinen Ausgangswert erreicht hatte. Nach BELLONA UND DREWES (2005) lässt sich dieser Effekt mit den Auswirkungen der pH-Wert-Änderung auf die Membranladung erklären. Durch die Behandlung der Membran mit einer Lösung hohen pH-Werts kann es zu einer temporären Deprotonierung verschiedener funktioneller Membranmolekülgruppen kommen. Dies führt zu einer verstärkten Abstoßung funktioneller Gruppen innerhalb der Membran, was ein „Aufquellen“ der Membran und damit eine Erhöhung des MWCO zur Folge hat. Dadurch wird der Transport der Moleküle durch die Membran erleichtert. Der sterische Effekt der Deprotonierung funktioneller Membrangruppen war in diesem Fall so groß, dass er für Clofibrinsäure gegenüber den elektrostatischen

Abstoßungskräften überwog und für das negativ geladene Molekül ebenfalls ein deutlich niedrigerer Rückhalt auftrat.

Demgegenüber konnte bei Filtration der MS in Albwasser nach der Reinigung kein signifikanter Rückgang des Rückhalts der untersuchten Stoffe beobachtet werden. Dies ist auf die Pufferwirkung des natürlichen Wassers zurückzuführen, durch die die Wiederherstellung der ursprünglichen Membranstruktur (insbesondere der während des Reinigungsschritts deprotonierten funktionellen Gruppen) beschleunigt wurde.

Der Rückhalt von Clofibrinsäure blieb auch in Albwasser über den gesamten Versuchszeitraum weitgehend konstant. Die Atrazin-, Metamitron- und Terbutalin-Rückhalte wiesen nach dem Reinigungsschritt eine leicht sinkende Tendenz auf. Die während des Versuchs gebildete Deckschicht (Schichtdicke nach REM-Aufnahmen $> 0,5 \mu\text{m}$) beeinflusste den Rückhalt von Clofibrinsäure und Atrazin also nicht oder nur in geringem Maße, während sich bei Metamitron und Terbutalin Hinweise auf eine Änderung der Trenneigenschaften ergaben. Dies deckt sich mit Beobachtungen von PLAKAS ET AL. (2006) und XU ET AL. (2006). PLAKAS ET AL. (2006) fanden in Rührzellenexperimenten einen Rückgang des Rückhalts von Atrazin und Isoproturon bis zu einem bestimmten Maß an Adsorption und Anlagerung von Huminstoffen auf der Membran. Oberhalb dieses Levels stieg der Rückhalt der Herbizide wieder. Für hydrophile, ungeladene organische Substanzen fanden XU ET AL. (2006) ebenfalls einen niedrigeren Rückhalt bei Membranen, die mit Kläranlagenablauf gefoult waren und erklärten dies mit einem „Quellen“ der Membran aufgrund der im Vergleich zu neuen Membranen erhöhten negativen Oberflächenladung. Beide Autorengruppen führten ihre Experimente nicht in Langzeitversuchen durch, sondern nutzten bereits gefoulte Membranstücke, um den Einfluss der Deckschichten auf den Rückhalt unterschiedlicher Substanzen zu klären. Dadurch ergeben sich Unterschiede zum Realbetrieb, da beispielsweise zusätzliche Adsorptionswirkungen ungesättigter Foulingschichten gegenüber hydrophoberen Substanzen auftreten können.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche im kontinuierlichen Betrieb (*batch*) mit Oberflächenwasser zeigen, dass die Rückhalte organischer Spurenstoffe, deren Molekülgröße im Bereich des MWCO der NF-Membran liegen, nach einer längeren Betriebsdauer zurückgehen können (hier: zwischen 200 und 400 h). Bei Clofibrinsäure überwogen die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen negativ geladenem Molekül einerseits und negativ geladener Membran oder Deckschicht andererseits, so dass es zu keiner signifikanten Änderung des Rückhalts kam.

Ähnliche Resultate ergaben sich auch für die Filtration der vier Substanzen mit weiteren NF-Membranen (DL und DK: Polyamid, CG: Celulloseacetat; MWCO: DL: 320 g/mol, DK: 160 g/mol, CG: 230 g/mol). Abbildung 6.13 und Abbildung 6.14 zeigen die Rückhalte der Membranen gegenüber Metamitron (a), Clofibrinsäure (b), Atrazin (c) und Terbutalin (d) in DI bzw. Albwasser. Die Membranen wurden jeweils als Duplikate untersucht. Die Säulen entsprechen den Mittelwerten der beiden Duplikate von jeweils acht (vor der Reinigung), einer (direkt nach der Reinigung) und sechs (nach anschließender Filtration) Probenahmen.

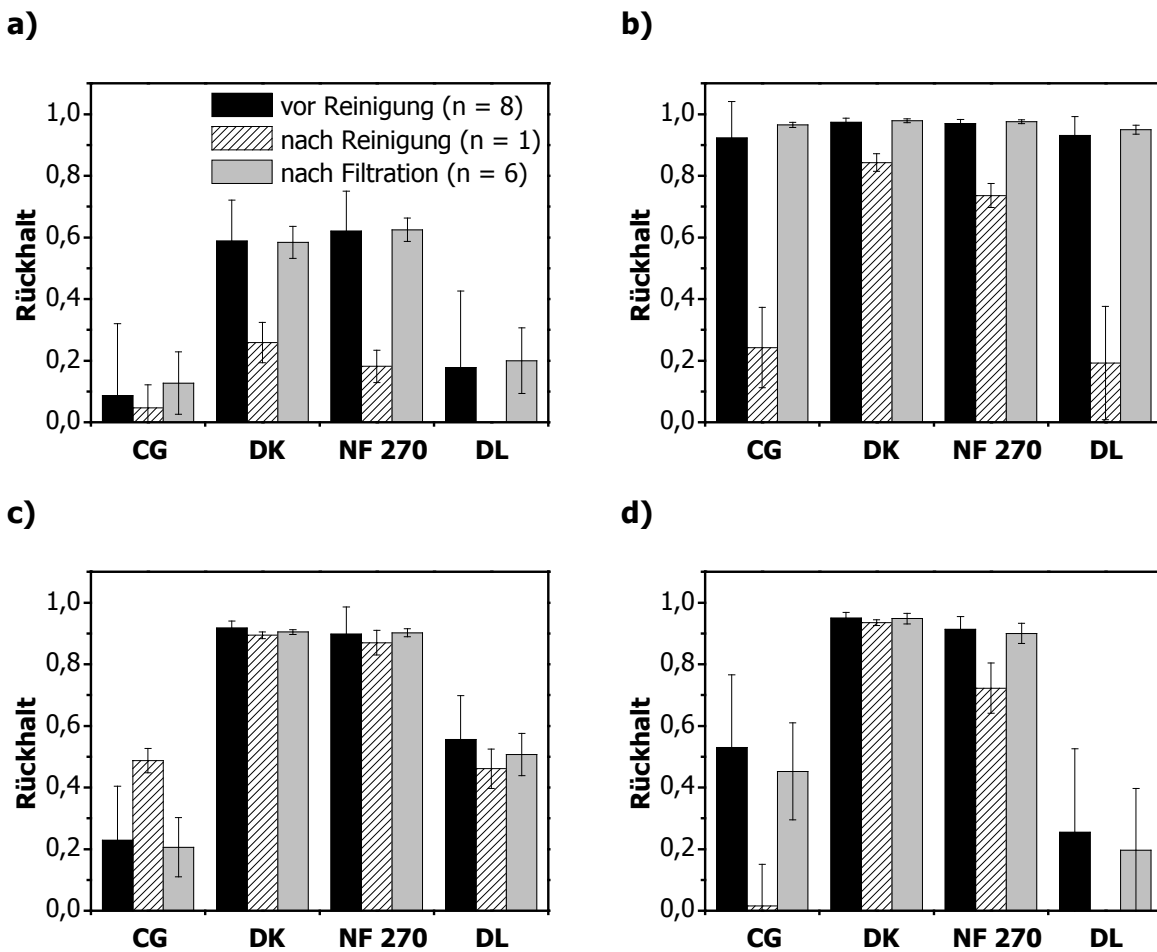


Abbildung 6.13: Rückhalt verschiedener NF-Membranen bezüglich a) Metamitron, b) Clofibrinsäure, c) Atrazin, d) Terbutalin in DI.

Filtration: $p = 10 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ °C}$, $v_{CF} = 0,27 \text{ m/s}$. Reinigung: $p = 10 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ °C}$, $v_{CF} = 0,27 \text{ m/s}$, $0,001 \text{ mol/L NaOH}$.

Clofibrinsäure zeigte im Vergleich zu Atrazin, Metamitron und Terbutalin für alle untersuchten Membranen den höchsten Rückhalt. Wie bereits diskutiert, lässt sich dies auf elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen der negativ geladenen Membranoberfläche und dem negativ geladenen dissoziierten Molekül zurückführen. Für alle Membranen war der Rückhalt von Clofibrinsäure in DI- und Albwasser ähnlich. Auch Atrazin und Metamitron wurden in beiden Wassermatrizes in gleicher Höhe zurückgehalten.

Terbutalin wurde von den Membranen DL und CG in DI-Wasser dagegen in deutlich geringerem Maß zurückgehalten. Elektrostatische Anziehungskräfte zwischen dem positiv geladenen Molekül und der negativ geladenen Membranoberfläche erhöhen für Terbutalin in DI-Wasser die Membranpassage. Diese Wechselwirkungen werden von Albwasser-Inhaltsstoffen abgeschirmt. Die Ladungsdoppelschicht wird bei stärker gepufferten Wässern stärker von anorganischen Ionen ausgeglichen und die Konzentrationspolarisation für Terbutalin ist deutlich geringer. Mit geringerer Konzentrationsüberhöhung steigt der Rückhalt. Für die Membranen DK und NF 270, deren MWCO deutlich unterhalb der Molmasse von Terbutalin liegt, dominiert dagegen der Größenausschluss gegenüber Ladungseffekten.

Die Niederdruck-Umkehrosmosemembran CG, deren MWCO mit 230 zwischen dem von DK und NF 270 einerseits und DL andererseits liegt, zeigte einen vergleichsweise niedrigen Rückhalt, vor Allem für Terbutalin, Atrazin und Metamitron.

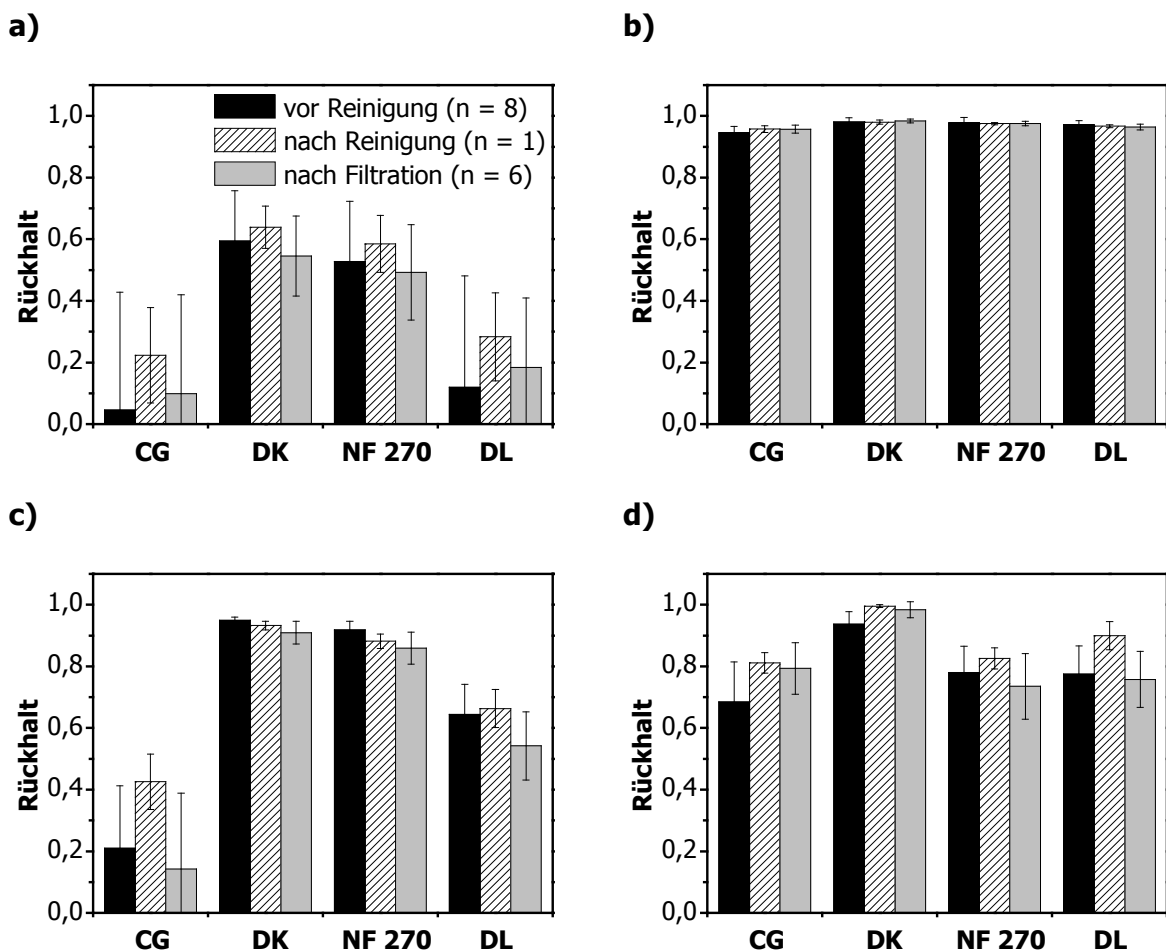


Abbildung 6.14: Rückhalt verschiedener NF-Membranen bezüglich a) Metamitron, b) Clofibrinsäure, c) Atrazin, d) Terbutalin in Abwasser.

Filtration: $p = 10 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{CF} = 0,27 \text{ m/s}$. Reinigung: $p = 10 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{CF} = 0,27 \text{ m/s}$, $0,001 \text{ mol/L NaOH}$.

Während der Filtrationszyklen wurde keine signifikante Änderung des Rückhalts der organischen Substanzen beobachtet, obwohl der Rückhalt der Membran NF 270 gegenüber Metamitron und Terbutalin nach der Reinigung einen rückläufigen Trend aufwies. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten spielte der Einfluss der Deckschichtbildung auf den Rückhalt dementsprechend eine untergeordnete Rolle.

Im Fall der Experimente mit ungepuffertem DI ging der Rückhalt aller Membranen nach Behandlung mit NaOH-Lösung deutlich zurück. Eine Wiederherstellung der Membranperformance auf den Zustand vor der Reinigung war erst nach mehreren Stunden erreicht. Dieser Effekt war jedoch bei der nachfolgenden Filtration der Stoffe im Flusswasser vernachlässigbar. Die Wirkung des Reinigungsmittels erwies sich damit als stark abhängig von der Feedmatrix. In einem konkreten Anwendungsfall sollte dieser Effekt durch gezielte Laborsversuche bestimmt werden.

7 Einsatz der NF zur Entfernung von DNP und ihrer Vorläuferverbindungen in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung²

Zur Quantifizierung der Aufbereitungsleistung verschiedener NF-Membranen bei der Entfernung von DNP und ihrer Vorläuferverbindungen in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung wurde eine Flachkanalzellenanlage im Labormaßstab über einen Zeitraum von mehreren Monaten in einem Universitätsschwimmbad installiert. Basierend auf den Versuchsergebnissen sollte mit Hilfe von Massenbilanzen die Akkumulation an Belastungsstoffen in einem Schwimmbecken und der Wasserverbrauch für verschiedene Aufbereitungsverfahren und Belastungssituationen abgeschätzt werden. Vergleiche der Berechnungen mit der Situation in zwei hochbelasteten Schwimmbecken mit konventionellem Aufbereitungsverfahren dienten 1. der Validierung des Berechnungsmodells und 2. dem Vergleich von Wasserverbrauch und -qualität verschiedener Aufbereitungsverfahren. Die Konzentration an DOC diente in den Berechnungen als Summenparameter für DNP-Präkursoren.

7.1 Belastungssituation in Schwimmbecken mit konventionellen Wasseraufbereitungsverfahren

Am Beispiel des Kinderbeckens eines öffentlichen Hallenbads sollen in diesem Kapitel die Grenzen der konventionellen Schwimmbeckenwasseraufbereitung aufgezeigt werden, die im Folgenden als Basis für den Lösungsansatz einer membranbasierten Verfahrenskombination zur Schwimmbeckenwasseraufbereitung dienen. In einem zweiten Teil erfolgt eine Validierung der in Kapitel 3.5.2 vorgestellten Modellrechnungen mit Hilfe von DOC *on-line* Messungen in einem weiteren öffentlichen Hallenbad. Dieses bestand lediglich aus einem Becken, wodurch eine eindeutige Korrelation zwischen Besucherzahlen, Frischwasserzufuhr und Belastungsverlauf hergestellt werden konnte.

² Auszüge dieses Kapitels wurden von Klüpfel, Glauner, Zwiener, Frimmel in Water Science & Technology (2011) veröffentlicht.

7.1.1 Typischer Wochenverlauf der DOC-Konzentration im Kinderbecken eines öffentlichen Hallenbads mit konventioneller Wasseraufbereitung

Im Kinderbecken eines öffentlichen Hallenbads (Bad 2, Kap. 3.6.3.3) wurden DOC-Messungen mit hoher Zeitauflösung (quasi *on-line*) durchgeführt. Bereits vor Beginn der Messungen war bekannt, dass die Konzentrationen an gebundenem Chlor in diesem Becken den Richtwert von 0,2 mg/L (DIN 19643, Tabelle 2.2) in Zeiträumen hoher Besucherzahlen häufig überschritten. Abbildung 7.1 zeigt den Verlauf der Konzentrationen an DOC und gebundenem Chlor über einen achttägigen Zeitraum mit hoher Besucherzahl.

Der Mittelwert und der Median der DOC-Konzentration im Schwimmbecken während dieses Messzeitraums (je 2,6 mg/L) überstiegen die DOC-Konzentration im Füllwasser (0,8 mg/L) um das Dreifache.

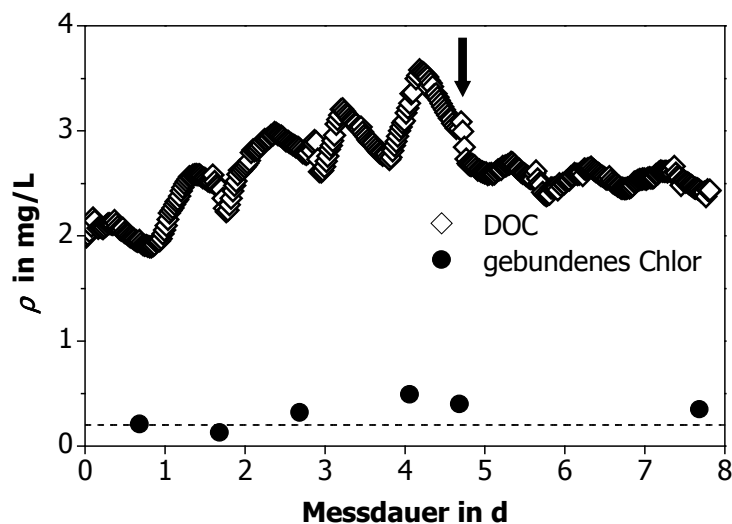


Abbildung 7.1: Quasi *on-line* Messung der DOC-Konzentration im Kinderbecken eines öffentlichen Hallenbads. Die Messung der Chlorkonzentration erfolgte einmal täglich durch den Schwimmbadbetreiber. ----: Richtwert für gebundenes Chlor nach DIN 19 643 (0,2 mg/L). ↓ : Zusätzliche Frischwasserzufuhr.

Es lassen sich ausgeprägte Tagesganglinien der DOC-Konzentration beobachten. Während der Öffnungszeiten des Bades nahm die DOC-Konzentration stets kontinuierlich zu. Der Tagesausgangswert konnte in den ersten fünf Messtagen über Nacht nicht wieder erreicht werden. Somit stieg die durchschnittliche DOC-Konzentration aufgrund der hohen Besucherzahlen kontinuierlich an. Ab dem dritten Tag überschritten die gemessenen Konzentrationen an gebundenem Chlor den Richtwert nach DIN 19643. Infolgedessen erfolgte am fünften Tag eine zusätzliche Frischwasserzufuhr von Seiten des Badbetreibers. Dadurch sank die DOC-Konzentration deutlich, die Konzentrationen an DOC und gebundenem Chlor wurden durch die Verdünnung aber nicht wieder auf ihre Ausgangswerte gesenkt. Ähnliche Konzentrationsverläufe wurden für DOC-Messungen in anderen Versuchszeiträumen beobachtet (z. B. Abbildung 7.7).

Die Ergebnisse spiegeln die Limitierung der konventionellen Schwimmbeckenwasseraufbereitung wider. DNP-Vorläuferverbindungen können in Zeiten hoher Besucherzahlen nicht in

ausreichendem Maße entfernt werden. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen einer einwöchigen Untersuchung der DOC-, AOX- und THM-Konzentrationen von GLAUNER ET AL. (2004) in einem öffentlichen Bad (Aufbereitung: Flockung/Sandfiltration/Chlorung). Dort wurde in einem Zeitraum hoher Besucherzahlen eine unvollständige DOC-Entfernung sowie zeitversetzt eine erhöhte Bildung an DNP festgestellt.

Aufbereitungsverfahren wie Ozonung und Adsorption an Aktivkohle können die Wasserqualität durch eine erhöhte Entfernung von DNP und deren Vorläuferverbindungen deutlich verbessern (GLAUNER ET AL. 2005a, BARBOT UND MOULIN 2008); sie verursachen aber unter Umständen hohe Investitionen und Betriebskosten für die Badbetreiber. Im Folgenden sollen die Möglichkeiten und Grenzen eines Einsatzes von NF zur Entfernung von DNP und DNP-Präkursoren in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung untersucht werden.

7.1.2 Validierung der Berechnungen zum Belastungsverlauf für ein Schwimmbecken mit konventionellem Aufbereitungsverfahren

Anhand von DOC *on-line* Messungen in einem Schulbad (Bad 3, Kap. 3.6.3.3) wurde die Berechnung des DOC-Verlaufs nach Gleichung (3.6) validiert. Das Schwimmbad bestand lediglich aus einem Becken, wodurch die Anzahl der Besucher und die Frischwasserzufuhr direkt mit der Konzentration an Belastungsstoffen im Becken korreliert werden konnten. So notierten die Lehrer die Anzahl der Kinder, die an einer Schwimmunterrichtsstunde teilnahmen, wobei jeder Schüler für jede Schulstunde (45 Minuten) einmal gezählt wurde. Abends und am Wochenende war das Bad für Vereine und für den privaten Besuch geöffnet. Während dieser Zeiträume wurden die Besucherzahlen vom Trainer bzw. Bademeister festgehalten. In der Rechnung wurde für den Belastungseintrag durch die Schwimmer und die Zufuhr von Frischwasser jeweils eine Totzeit von zwei Stunden zur Durchmischung des Systems berücksichtigt.

Der Geschwindigkeitskoeffizient k für die DOC-Entfernung durch das Aufbereitungsverfahren wurde über eine Anpassung der berechneten DOC-Abnahme über Nacht (Gleichung (3.7)) an die Messdaten über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt (25 Nächte, 1 bis 8 Uhr, ein Datenpunkt alle 30 Minuten, 375 Datenpunkte). Aus der Anpassung ergab sich für k ein Wert von 0,0037 1/h. Der Fehler ϕ_{Nacht} für die Anpassung über Nacht berechnete sich nach Gleichung (3.8) zu 0,02.

Abbildung 7.2 (a) zeigt die DOC-Messdaten, den berechneten DOC-Verlauf sowie die Residuen (r , Gl. (7.1)) über einen Zeitraum von neun Tagen, in Abbildung 7.2 (b) ist der *parity plot* mit Hilfslinien für Abweichungen um 8 % dargestellt.

$$r = \rho(\text{DOC}_{\text{berechnet}}) - \rho(\text{DOC}_{\text{on-line}}) \quad (7.1)$$

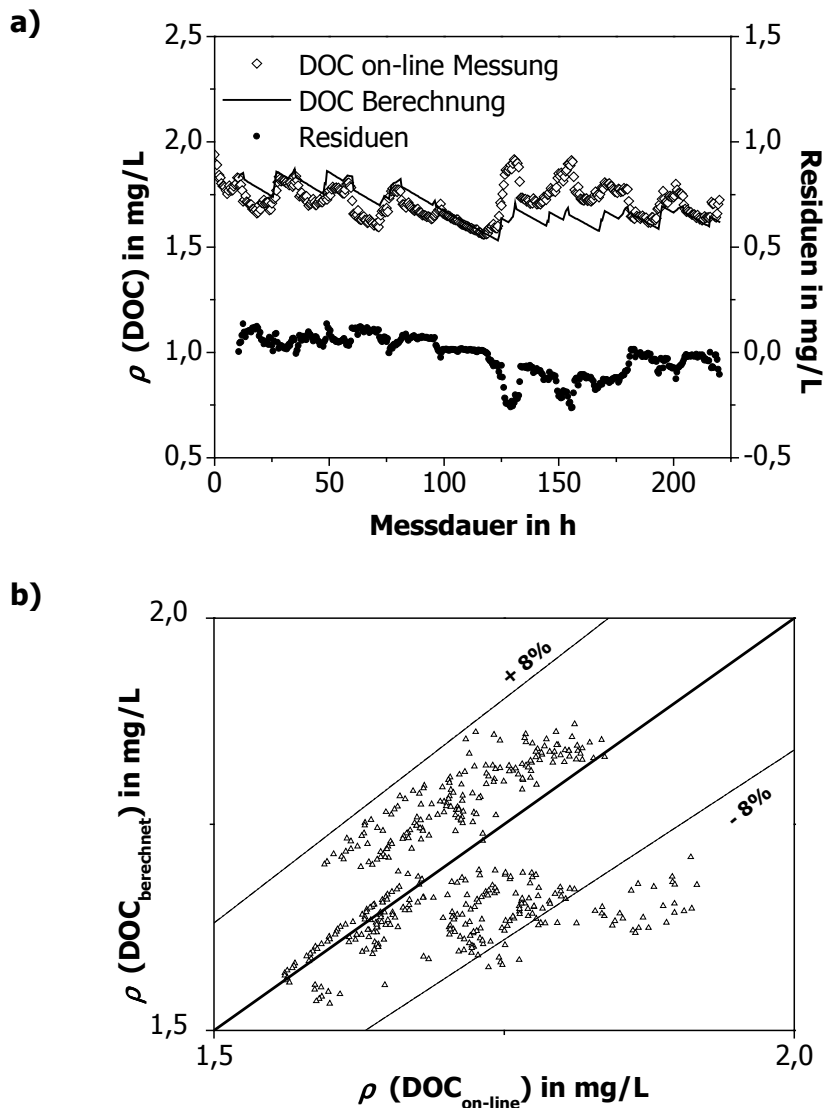


Abbildung 7.2: a) DOC-Messungen in einem Schulbad und der berechnete Verlauf der DOC-Konzentration über einen Zeitraum von neun Tagen. b) Parity-Plot.

Die Tendenz des DOC-Verlaufs konnte durch die Berechnung gut abgebildet werden. Die maximalen Abweichungen betragen 0,14 bzw. -0,26 mg/L bei einer durchschnittlichen DOC-Konzentration von 1,72 mg/L. Für den dargestellten Versuchszeitraum ergab sich nach Gleichung (3.8) ein Fehler ϕ von 0,05. Ähnliche Ergebnisse wurden für andere Zeiträume von 4 bis 7 Tagen erzielt (z. B. Abbildung 13.18 und Abbildung 13.19 im Anhang).

Eine Überschätzung der DOC-Konzentration in der Berechnung kann von einer Unterschätzung der Aufbereitungsleistung in Zeiträumen hoher Besucherzahlen hervorgerufen werden. Eine hohe Konzentration an Belastungsstoffen im Wasserkreislauf führt zu einer höheren Chlorzehrung aufgrund von Oxidationsreaktionen, die wiederum über eine erhöhte Chlordosierung kompensiert wird. Dies resultiert in einer bei hoher Belastung erhöhten DOC-Abbaurrate, die in der Berechnung nicht berücksichtigt wurde, die aber den Beobachtungen von GLAUNER ET AL. (2004) zufolge über einen Zeitraum von mehreren Tagen anhalten kann. In Abbildung 7.2 lässt sich dies beispielsweise zwischen den Betriebsstunden 36 und 46 beobachten, wo die negative Steigung der gemessenen DOC-Konzentration steiler verläuft als die der berechneten.

An einigen Stellen wurde die von den Schwimmern ins Wasser eingebrachte Belastung unterschätzt. Dies lässt sich möglicherweise mit einer größeren körperlichen Anstrengung der Teilnehmer während einer Unterrichts- oder Trainingsstunde erklären. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass stattgefundenen Unterrichtseinheiten in Einzelfällen vom zuständigen Betreuer nicht aufgezeichnet wurden.

Aufgrund der Dynamik der Schwimmbeckenwasserbelastung und wegen der belastungsabhängigen Oxidationsreaktionen bei höherer Chlordosierung lassen sich mit Gleichung (3.6) die DOC-Konzentrationen in einem Schwimmbecken über einen längeren Zeitraum nicht exakt simulieren. Es konnte aber gezeigt werden, dass sich die durchgeführten Berechnungen für eine Abschätzung des Konzentrationsverlaufs über einen begrenzten Zeitraum bei gegebener Belastungssituation und gegebener Aufbereitungsleistung eignen. Gleichung (3.6) kann somit für einen Vergleich unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren bei gleicher Belastungssituation herangezogen werden (Kapitel 7.3).

7.2 Rückhalt relevanter Verbindungen bei der NF von Schwimmbeckenwasser

In einem Universitätsschwimmbad wurden über Zeiträume von mehreren Wochen zwei Langzeitversuche bei unterschiedlichen Überströmungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Das Ziel der Untersuchungen war ein Vergleich des Rückhalts für DNP und DNP-Präkursoren verschiedener NF-Membranen unter realitätsnahen Bedingungen. Zusätzlich wurde in Laborversuchen der Einfluss des Drucks auf den DOC-Rückhalt untersucht.

7.2.1 Ionenrückhalt und Chlorbeständigkeit von Membranen

Bislang existieren keine publizierten Untersuchungen zum Einsatz von NF in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung. Im Zusammenhang mit dem Einsatz chlorhaltiger Chemikalien zu Oxidations- und Desinfektionszwecken in der Trinkwasseraufbereitung wurde die Chlorbeständigkeit von NF- und UO-Membranen jedoch von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht (Kap. 2.3.8).

Ein Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen zur Anwendung von NF zur Entfernung von DNP und ihrer Vorläuferverbindungen war eine Abschätzung der Stabilität der verwendeten Membranen unter Schwimmbeckenwasserbedingungen. Beim Einsatz chlortoleranter Membranen könnte auf ein Quenchen des im Wasser vorhandenen Chlors vor der NF verzichtet werden. Dies wäre im realen Betriebsbereich mit einem erheblich reduzierten Chemikalienaufwand verbunden. Da neben dem freien auch das gebundene Chlor (Chloramine) oxidierend wirkt, müssen bei der Auswahl geeigneter Membranen die Konzentrationen beider Stoffe berücksichtigt werden. Die Summe von freiem und gebundenem Chlor wird auch als „Gesamtchlor“ oder „aktives Chlor“ bezeichnet. Dessen Maximalwert liegt für das Beckenwasser nach DIN 19643 bei 0,8 mg/L (Tabelle 2.2). In der Realität können jedoch sowohl die Werte für freies als auch für gebundenes Chlor die Maximalwerte von Zeit zu Zeit deutlich überschreiten (z. B. Abbildung 7.1). Tabelle 7.1 zeigt

eine Auswahl von Konzentrationen an freiem und gebundenem Chlor, die während des Versuchszeitraums gemessen wurden (Auszug aus dem Betriebsbuch des Schwimmbads).

Tabelle 7.1: Konzentrationen an freiem und gebundenem Chlor im Beckenwasser während des Versuchszeitraums (Auszug aus dem Betriebsbuch). Die Messung erfolgte zweimal täglich durch den Bademeister mit Hilfe eines Küvetten-Schnelltests (Anfärbung mit N,N-diethyl-1,4-phenylendiamin).

Tag	ρ (Cl, frei) mg/L	ρ (Cl, gesamt) mg/L	Besucherzahl Personen/Tag
1	0,5	0,6	149
	0,5	0,6	
5	0,0	0,1	206
	0,1	0,1	
34	0,7	1,0	172
	1,0	1,1	
35	0,9	1,0	138
64	0,5	0,7	104
	0,6	0,9	
65	0,8	0,9	146
	0,6	0,9	
97	0,9	1,1	95
	0,9	1,2	
117	2,0	2,2	229
	2,2	2,3	
127	0,7	0,9	198
	0,7	0,9	
129	1,3	1,5	184
	1,2	1,4	
140	0,6	0,9	268
	0,6	0,9	

Bei der NP 030 handelt es sich um eine chemikalienbeständige PES-Membran. Ihre Chlorstabilität beträgt 35 000 ppm h, wobei zu Reinigungszwecken kurzzeitige Einzelkonzentrationen bis 200 mg/L angewendet werden können. Bei Dauerbelastung liegt die Konzentrationsgrenze unter 100 mg/L, aber deutlich oberhalb der im Schwimmbad auftretenden Konzentrationen. Die in den Datenblättern angegebenen maximalen Chlortoleranzen für XN 45 und SB 90 liegen bei 1 mg/L. In einer persönlichen Mitteilung der Firma TriSep (KNAPPE 2008) wurde allerdings auf eine möglicherweise geringere Langzeitstabilität der PA-Membran XN 45 gegenüber Chlor insbesondere in Verbindung mit

im Wasser vorhandenem Eisen oder Spuren anderer dreiwertiger Metalle hingewiesen. Die Membran NF besitzt nach Herstellerangaben keine Chlortoleranz und wurde in den hier vorgestellten Versuchen lediglich zum Vergleich mit der Membran XN 45 eingesetzt (Tabelle 3.5).

Bei den im Rahmen dieser Arbeit im Schwimmbad durchgeführten NF-Versuchen wurde die Änderung des Fluxes stark durch Deckschichtbildung beeinflusst (Kapitel 5.3). Aus diesem Grund wird im Folgenden für die Abschätzung einer eventuellen Membranschädigung in erster Linie die Änderung des Ionenrückhalts über die Versuchsdauer diskutiert. Abbildung 7.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Rückhalte an Ca^{2+} und Na^+ für die untersuchten Membranen. Die Rückhalte weiterer Kationen und Anionen finden sich in Tabelle 13.9 und Tabelle 13.10 im Anhang.

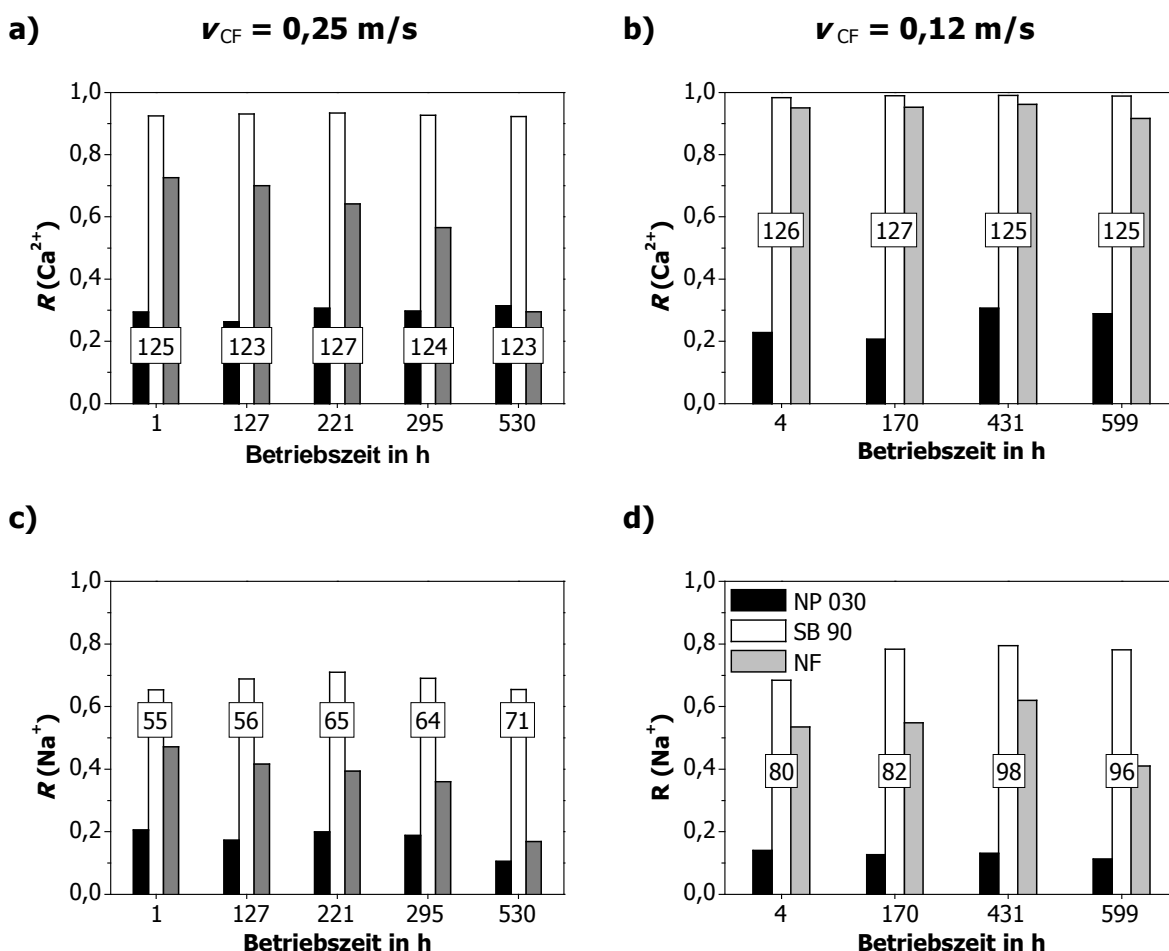


Abbildung 7.3: Kationenrückhalte zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten.
 a) Ca^{2+} -Rückhalt ($v_{CF} = 0,25 \text{ m/s}$). b) Ca^{2+} -Rückhalt ($v_{CF} = 0,12 \text{ m/s}$). c) Na^+ -Rückhalt ($v_{CF} = 0,25 \text{ m/s}$). d) Na^+ -Rückhalt ($v_{CF} = 0,12 \text{ m/s}$). Die Zahlen im Diagramm geben die jeweiligen Feedkonzentrationen in mg/L an.

Die Rohwasserkonzentrationen von Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} und Si blieben während des gesamten Versuchszeitraums relativ konstant. Im untersuchten Schwimmbad erfolgte die Einstellung des pH-Werts über Dosierung von Schwefelsäure, was die Schwankungen der Sulfatkonzentration erklärt. Für die Chlorung wurde Natriumhypochloritlösung (NaOCl) eingesetzt

und damit die Na^+ -Konzentration im Beckenwasser kontinuierlich erhöht. Die Chloridkonzentration stieg über den Versuchszeitraum kontinuierlich an, da Chlorid Bestandteil der Hypochlorit-Lösung ist, bei Oxidationsreaktionen des freien Chlors entsteht und über die Zugabe von Flockungsmittel eingetragen wurde (siehe auch Kapitel 5.3.2.1).

Für die Membran XN 45 nahm der Rückhalt für alle untersuchten Parameter ab dem Zeitpunkt der zweiten Probenahme kontinuierlich ab (vgl. auch DOC und AOX in Kapitel 7.2.2). Da der Flux dieser Membran zwischen den Betriebsstunden 73 und 333 eine Zunahme um 12 % zeigte (Abbildung 5.24) lässt sich schließen, dass die Struktur der aktiven PA-Schicht bereits nach relativ kurzer Versuchsdauer (≤ 120 h) Schädigungen aufwies. Neben dem freien und gebundenen Chlor, welche teilweise in Konzentrationen deutlich oberhalb der Grenzwerte nach DIN 19643 auftraten (Tabelle 7.1), kann auch im Wasser vorhandenes Eisen zu einer oxidativen Schädigung der Membran beitragen (DA SILVA ET AL. 2006, KNAPPE 2008). Im Rohwasser lagen die Eisenkonzentrationen häufig unterhalb oder knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze ($5 \mu\text{g/L}$), nach Versuchsende wurden jedoch in den Deckschichten aller Membranen Eisenoxid-Kristalle nachgewiesen (Kapitel 5.3.2).

Aufgrund der diskutierten Ergebnisse kann die Membran XN 45 für Anwendungen unter Schwimmbeckenwasserbedingungen nicht empfohlen werden (siehe auch Abbildung 7.3).

Obwohl die Chlortoleranz der PPI-Membran NF, die im zweiten Versuch eingesetzt wurde, vom Hersteller mit $< 0,1 \text{ mg/L}$ angegeben wurde, wies sie lediglich zwischen der dritten und vierten Probenahme einen signifikanten Rückgang im Rückhalt aller untersuchten Ionen auf. Dementsprechend kann nicht mit Sicherheit von einer Schädigung dieser Membran gesprochen werden. Sie sollte jedoch aufgrund der fehlenden Herstellergarantie für Schwimmbeckenwasseranwendungen ohne vorheriges Quenchen des Chlors nicht in Betracht gezogen werden. Die Ursache für die deutlichere Schädigung der Membran XN 45 im Vergleich zu NF kann neben dem unterschiedlichen Membranmaterial auch in unterschiedlich hohen Konzentrationen an freiem und gebundenem Chlor und weiteren Unterschieden in der Wasserzusammensetzung während der beiden Versuche begründet sein.

Bei einer höheren Überströmungsgeschwindigkeit ist für die NF bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen aufgrund der geringeren Konzentrationspolarisation mit einem höheren Rückhalt zu rechnen (Kap. 2.3.3). Die CA-Membran SB 90 zeigte für alle untersuchten Parameter stabile, hohe Rückhalte. Entgegen den Erwartungen für eine niedrigere Überströmungsgeschwindigkeit lagen die Rückhalte in dem Versuch mit $v_{\text{CF}} = 0,12 \text{ m/s}$ jedoch etwas höher als bei $v_{\text{CF}} = 0,25 \text{ m/s}$. Dies ist auf die Inhomogenitäten im Membranmaterial zurückzuführen, die für diese Membran relativ hoch waren (Kap. 4.2).

Wie nach der MWCO-Bestimmung zu erwarten (Kap. 4.1), lagen die Rückhalte für NP 030 deutlich niedriger als für die anderen Membranen. Für zweiwertige Kationen, DOC und AOX (Kap. 7.2.2) stieg der Rückhalt im Laufe der Versuchszeit an. Dies lässt sich auf das Fouling zurückführen (Kap.5.3). Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass sich eine Foulingschicht wie eine zweite Trennschicht verhalten und den Rückhalt insbesondere bei weniger dichten Membranen signifikant erhöhen kann (NGHIEM UND HAWKES 2007, NGHIEM ET AL. 2008). Der Rückgang im Rückhalt von Na^+ und K^+ lässt sich, ebenso wie die negativen Chloridrückhalte der Membranen NP 030 und XN 45 in Tabelle 13.9 über das Donnan-Gleichgewicht erklären. Ein hoher Rückhalt zweiwertiger Ionen kann bei der NF zu einem erhöhten Durchgang

gleichgeladener einwertiger Ionen führen, um die Elektroneutralität im Permeat zu erhalten (PEETERS ET AL. 1998, MELIN UND RAUTENBACH 2007). Für die Membran NP 030 lagen die Rückhalte im Versuch mit geringerer Überströmungsgeschwindigkeit wie zu erwarten etwas niedriger als im ersten Versuch.

7.2.2 Rückhalt von DNP und ihrer Vorläuferverbindungen

Die DOC- und AOX-Konzentrationen in Feed und in den Permeaten wurden während der beiden Langzeitversuche fünf bzw. vier mal bestimmt, um den Rückhalt der DNP und ihrer Vorläuferverbindungen zu vergleichen. Tabelle 7.2 und Tabelle 7.3 zeigen die ermittelten Rückhalte sowie die Feedkonzentrationen bei jeder Probenahme.

Zusätzlich wurden die THM-Konzentrationen in Feed und Permeaten bestimmt. Die Entspannung der Lösung während der NF (10 bar im Feed, Atmosphärendruck im Permeat) kann jedoch zu einem Ausgasen flüchtiger, unpolarer Verbindungen führen und somit die Ergebnisse der THM-Konzentrationen im Permeat unter Umständen verfälschen. Aus diesem Grund werden die THM-Rückhalte im Folgenden nicht diskutiert.

Die DOC-Konzentrationen wiesen Mittelwerte von 3,1 und 3,5 mg/L bei Variationskoeffizienten von 7 bzw. 10 % auf. Die AOX-Konzentration stieg von der ersten bis zur letzten Probenahme kontinuierlich an. Die THM-Konzentrationen (nicht gezeigt) schwankten mit Variationskoeffizienten von 22 und 31 % um Mittelwerte von 19 und 13 µg/L.

Tabelle 7.2: DOC- und AOX-Rückhalte bei der NF von Schwimmbeckenwasser (Langzeitversuch a). Rohwasser: Sandfilterablauf Bad 1. Betriebsbedingungen: $T = 26,4 \pm 0,1$ °C; $p = 10$ bar; $v_{CF} = 0,25$ m/s. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte von 3 (NP 030) oder 2 (SB 90, XN 45) parallel betriebenen Modulen.

Zeit in h		1	127	221	295	530
DOC						
ρ_{feed} (DOC)	mg/L	3,1	3,3	3,2	2,8	3,0
R (NP 030)	-	0,41	0,41	0,48	0,45	0,57
R (SB 90)	-	0,64	0,70	0,68	0,69	0,71
R (XN 45)	-	0,68	0,73	0,71	0,67	0,58
AOX						
ρ_{feed} (AOX)	µg/L	477	486	598	676	774
R (NP 030)	-	0,22	0,38	0,43	0,43	0,51
R (SB 90)	-	0,75	0,78	0,80	0,82	0,83
R (XN 45)	-	0,71	0,70	0,70	0,68	0,64

Für die Membranen SB 90 und NP 030 konnte in beiden Versuchen eine leichte Zunahme des Rückhalts an DOC und AOX mit zunehmender Feedkonzentration beobachtet werden. Bei NP 030 war dieser Effekt von einer Zunahme des Rückhalts mit der Filtrationszeit überlagert.

Dies deckt sich mit den in Kapitel 7.2.1 beschriebenen Beobachtungen für eine Zunahme des Rückhalts zweiwertiger Ionen über die Betriebsdauer und lässt sich auf das Fouling zurückführen.

Im Fall der Membran XN 45 nahm der DOC-Rückhalt ebenso wie der Salzzrückhalt (Kap. 7.2.1) nach ca. 220 Betriebsstunden signifikant ab, was vermutlich auf eine für Schwimmbadanwendungen ungenügende Chlortoleranz dieser Membran zurückzuführen ist. Trotz ihrer nach Herstellerangaben sehr niedrigen Chlortoleranz ($< 0,1$ ppm) zeigte die Membran NF dagegen über den gesamten Versuchszeitraum hohe DOC- und AOX-Rückhalte. Der Rückgang des Salzzrückhalts bei der letzten Probenahme (Kap. 7.2.1) nach einer Betriebszeit von 530 h lässt jedoch auch hier auf eine Verringerung der Membranintegrität schließen.

Tabelle 7.3: DOC- und AOX-Rückhalte bei der NF von Schwimmbeckenwasser (Langzeitversuch b). Rohwasser: Sandfilterablauf Bad 1. Betriebsbedingungen: $T = 27,3 \pm 0,4$ °C; $p = 10$ bar; $v_{CF} = 0,12$ m/s. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte von 3 (NP 030, SB 90) oder 2 (NF) parallel betriebenen Modulen.

Zeit in h		4	170	431	599
DOC					
ρ_{feed} (DOC)	mg/L	3,4	4,0	3,4	3,2
R (NP 030)	-	0,45	0,53	0,53	0,50
R (SB 90)	-	0,59	0,81	0,71	0,72
R (NF)	-	0,81	0,86	0,82	0,81
AOX					
ρ_{feed} (AOX)	µg/L	953	811	1033	1857
R (NP 030)	-	0,51	0,45	0,57	0,71
R (SB 90)	-	0,89	0,91	0,86	0,93
R (NF)	-	0,91	0,92	0,81	0,94

Da Schwimmbeckenwasser ständig freies Chlor enthält, stellt die maximale DNP Bildung einen weiteren wichtigen Parameter bezüglich der Aufbereitungsleistung dar. Abbildung 7.4 zeigt die maximale Bildung von AOX (a) und THM (b) in Feed, Permeaten und im Füllwasser des Schwimmbeckens nach 280 h Betriebsdauer. Die maximale AOX-Bildung im Feed befand sich in einem ähnlichen Bereich wie die direkt gemessenen AOX-Konzentrationen, während die maximale THM-Bildung fast das dreifache der durchschnittlich gemessene THM-Konzentration betrug ($7 \mu\text{g/L} \leq \rho(\text{THM}) \leq 25 \mu\text{g/L}$). Dies unterstreicht die Hypothese, dass bereits gebildete AOX als Vorläuferverbindungen für THM fungieren (GLAUNER ET AL. 2004).

Die AOX-Bildung konnte durch NF mit allen untersuchten Membranen deutlich reduziert werden: um 52 % für NP 030, 78 % für XN 45 und 84 % für SB 90. Der Rückgang der THM-Bildung betrug 26 % für NP 030, 45 % für XN 45 und 33 % für SB 90.

Der im Vergleich zu den AOX und AOX-Präkursoren relativ niedrige Rückhalt an THM-Präkursoren weist darauf hin, dass ein Teil der THM-Präkursoren in dem untersuchten

Schwimmbekkenwasser aus neutralen oder positiv geladenen Molekülen geringer Größe bestand (vgl. Kapitel 6) sowie auf die Bildungstendenz von THM aus AOX.

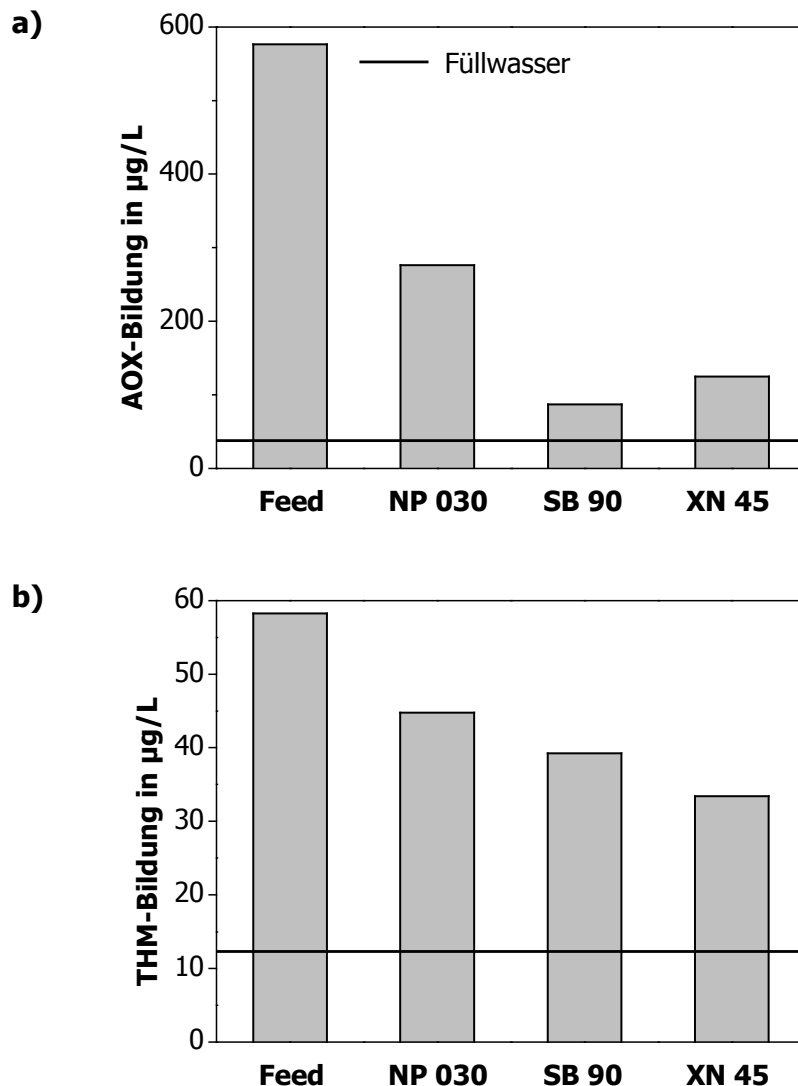


Abbildung 7.4: Maximale AOX- (a) und THM-Bildung (b) nach Chlorung (20 mg/L freies Chlor, 46 h Reaktionszeit).

$p = 10 \text{ bar}$; $T = 26,4 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$; $v_{CF} = 0,25 \text{ m/s}$; Probenahme nach 280 Betriebsstunden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Membranen SB 90 und NP 030 in zwei Versuchen über Zeiträume von 22 bzw. 25 Tagen als geeignet für die Entfernung des DOC und des AOX bei der Schwimmbekkenwasseraufbereitung erwiesen. Insbesondere die Entfernung von AOX ist für die Qualität des Beckenwassers von großer Bedeutung, da sich diese Stoffgruppe in der Mehrheit aus unbekanntem Substanzen zusammensetzt. Diese können möglicherweise gesundheitsschädlich und persistent sein oder als Vorläuferverbindungen für weitere DNP wie THM, halogenierte Essigsäuren oder andere, ihrerseits potenziell gesundheitsschädliche Oxidationsprodukte fungieren. In einer Studie von GLAUNER ET AL. (2004) wurde in einem öffentlichen Schwimmbad mit konventionellem Aufbereitungsverfahren über einen Zeitraum von mehreren Tagen ein Anstieg der durchschnittlichen DOC-Konzentration aufgrund hoher Besucherzahlen beobachtet. Die erhöhte DOC-Konzentration

verursachte eine zeitversetzte Vervielfachung der AOX- und THM-Konzentrationen im Beckenwasser, wobei die THM-Konzentration ihr Maximum erst nach drei Tagen an einem Tag mit sehr niedriger Besucherzahl erreichte und innerhalb der folgenden 24 h bis zum Ende des Messzeitraums nicht wieder abnahm (ZWIENER ET AL. 2007). Unter Berücksichtigung des Zeitversatzes in der THM-Bildung kann erwartet werden, dass eine zeitnahe Entfernung des DOC und AOX durch das Aufbereitungsverfahren durch einen Rückhalt der THM-Präkursoren auch die THM-Konzentration im Becken während und nach Perioden mit hohen Besucherzahlen signifikant reduziert.

7.2.3 Einfluss der transmembranen Druckdifferenz auf den DOC-Rückhalt

Aufgrund der experimentellen Anordnung musste für eine parallele Untersuchung verschiedener Membranen stets ein gemeinsamer Betriebsdruck gewählt werden. Die Langzeitversuche wurden bei $p = 10$ bar durchgeführt, was im Bereich des vom Hersteller empfohlenen Drucks für die Membran SB 90 lag. Nach KNAPPE (2008) könnte die Membran XN 45 bereits bei Drücken um 5 bar betrieben werden, während sich nach RUPPRICHT (2008) die Membran NP 030 bei Drücken um 10 bar eher wie eine dichte UF-Membran verhält und sie bei höheren Drücken (bis ca. 40 bar) deutlich höhere Rückhalte aufweisen kann. Im Rahmen von zweistündigen Laborversuchen wurde daher der Einfluss des Drucks auf den DOC-Rückhalt der Membranen NP 030, SB 90 und XN 45 untersucht (Abbildung 7.5).

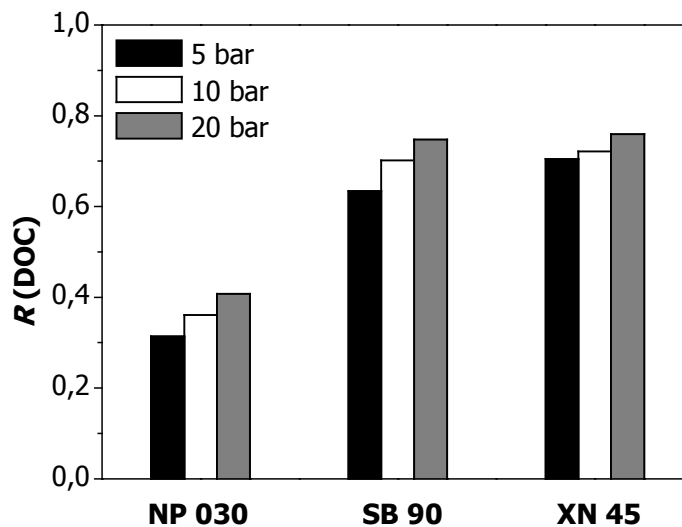


Abbildung 7.5: DOC-Rückhalt verschiedener NF-Membranen bei der Filtration von Schwimmbeckenwasser im Laborversuch.

Betriebsbedingungen: $T = 20$ °C, $v_{CF} = 0,25$ m/s, $p = 5, 10$ und 20 bar; $\rho(\text{DOC}) = 2,9 \pm 0,1$ mg/L).

Wie für die NF und UO nach dem Lösungs-Diffusions-Modell zu erwarten war (MULDER ET AL. 2005, MELIN UND RAUTENBACH 2007), stiegen die Rückhalte für alle Membranen mit steigender transmembranen Druckdifferenz. Zu Beginn der Langzeitversuche (Tabelle 7.2 und Tabelle 7.3) lagen die Rückhalte für alle Membranen etwas höher als in dem in Abbildung 7.5 dargestellten Laborversuch bei gleicher transmembranen Druckdifferenz (10 bar). Dies lässt sich mit der höheren Temperatur (> 26 °C) des Sandfilterablaufs im Schwimmbad und dem

höheren Wasserfluss durch die Membran erklären, der sich aus der geringeren Viskosität bei höheren Temperaturen ergibt.

Die Membran NP 030 zeigte mit 30 % die höchste prozentuale Zunahme des Rückhalts bei 20 bar im Vergleich zu 5 bar. Für die SB 90 betrug die Zunahme 18 %, für die XN 45 8 %. Eine transmembrane Druckdifferenz von 40 bar könnte auch für die NP 030 DOC-Rückhalte von deutlich über 50 % ermöglichen. Es müssten aber höhere Energiekosten in Kauf genommen werden.

Um die resultierende Wasserqualität, den Wasser- und Energieverbrauch sowie die Chlorbeständigkeit der Membranen im Dauerbetrieb und bei der Reinigung abschließend vergleichen zu können, sollten für die Auswahl der geeigneten Membranen für die Schwimmbadanwendungen mit den Membranen NP 030 und SB 90 Pilottests mit Wickelmodulen über einen Zeitraum von mindestens sechs Monaten durchgeführt werden.

7.3 Berechnung des Wasserverbrauchs und der DOC-Akkumulation im Schwimmbecken für verschiedene Aufbereitungsszenarien

Da bislang keine NF-Versuche in einem Schwimmbecken in realem Maßstab durchgeführt werden konnten, wurde für ein Aufbereitungsverfahren bestehend aus UF und NF mit Hilfe der in Kapitel 3.5.2 dargestellten und in Kapitel 7.1.2 validierten Gleichungen eine rechnerische Abschätzung der DOC-Akkumulation im Becken und des erforderlichen Wasserverbrauchs durchgeführt. Diese wurde mit den gemessenen und berechneten Daten des Kinderbeckens eines öffentlichen Hallenbades mit konventionellem Aufbereitungsverfahren (Bad 2, Kap. 3.6.3.3) verglichen.

Der Ersatz des Sandfilters durch UF gewährleistet eine höhere hygienische Sicherheit aufgrund der vollständigen Entfernung von Mikroorganismen und kann ein Biofouling der NF-Membranen verhindern (Kap. 5.3). Aufgrund des relativ hohen Wasserverbrauchs der Membranverfahren (Ausbeute NF üblicherweise $\leq 85\%$; UF $\leq 98\%$; SF $> 99\%$) wurde im Konzept des UF/NF Aufbereitungsverfahrens eine Rückspülwasseraufbereitung vorgesehen. Eine weitere Möglichkeit, den relativ hohen Wasserverbrauch der UF zu reduzieren, liegt in einer Verringerung des Aufbereitungsvolumenstroms Q_{AB} . Wie in Kapitel 2.2.3 dargestellt, wird im Zuge einer geplanten Erweiterung der DIN 19643 in Deutschland für Verfahrenskombinationen mit UF derzeit eine Reduktion des geforderten Aufbereitungsvolumenstroms um bis zu 50 % im Vergleich zu sandfilterbasierten Verfahren diskutiert. Dies wurde in den folgenden Berechnungen berücksichtigt, die für verschiedene Aufbereitungsvolumenströme durchgeführt wurden (100 %, 75 % und 50 % des ursprünglichen Volumenstroms).

Der Geschwindigkeitskoeffizient k wurde für die konventionelle Aufbereitung wie in Kapitel 7.1.2 über die Anpassung von Messwerten während der Schließzeiten des Bades ermittelt (Gleichung (3.7)). Für die Kombination aus UF und NF wurde k über die zu erwartende Aufbereitungsleistung der NF-Stufe berechnet (Gleichung (3.3)).

Abbildung 7.6 zeigt eine schematische Darstellung des UF/NF Aufbereitungsverfahrens, wie es für die Belastungsrechnung verwendet wurde. Um die Wasser- und Energiekosten zu minimieren, ist ein kontinuierlicher Betrieb der NF lediglich für die Rückspülwasserauf-

bereitung geplant. Ein zusätzlicher variabler Teilstrom $Q_{NF} = y_{NF} \cdot Q_{AB} \cdot \Delta_{UF1}$ kann an die Besucherzahlen angepasst werden. Hierbei ist y_{NF} der Anteil des UF-Permeats, der zusätzlich zur Rückspülwasseraufbereitung nanofiltriert wird. DOC-Verlauf und Wasserverbrauch wurden rechnerisch für unterschiedliche Werte von Q_{AB} und y_{NF} verglichen. Eine DOC-Eliminierung durch die Chlorung des Reinwassers vor Rückführung in das Schwimmbecken sowie eine Dosierung von Flockungsmittel und pH-Wert Einstellung vor den UF-Stufen wurden in der Berechnung nicht berücksichtigt und sind aus diesem Grund in Abbildung 7.6 nicht dargestellt.

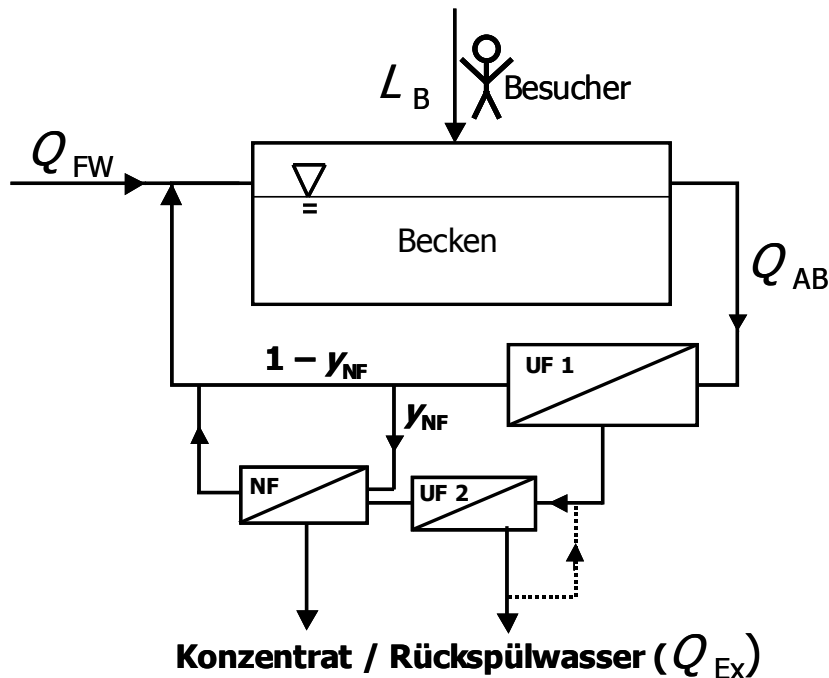


Abbildung 7.6: Modell eines Schwimmbeckenwasseraufbereitungsverfahrens mit UF, Rückspülwasseraufbereitung (UF/NF) und einem zusätzlichen variablen NF-Strom.

Eine weitere Reduzierung der Wasser- und Energiekosten kann über eine teilweise Rückführung des Rückspülwassers der zweiten UF erreicht werden (gestrichelte Linie). In der Rechnung wurde für jede der beiden UF-Stufen eine Gesamtausbeute von 98 % angenommen. Ähnliche Ergebnisse bezüglich des Verlaufs der DOC-Konzentration im Becken bei gleichzeitig niedrigerem zu erwartendem Wasserverbrauch könnten durch den Einsatz eines Sandfilters anstelle der ersten UF erreicht werden. Unter Berücksichtigung des Risikos einer Akkumulation von Mikroorganismen und weiterer DNP Präkursoren im Sandfilter ist die Anwendung von UF jedoch in jedem Fall vorzuziehen.

Für die Berechnungen wurde angenommen, dass der Frischwasseraustausch der Summe des NF Konzentrats bei einer Ausbeute von 80 % und dem Rückspülwasser der zweiten UF-Stufe bzw. dem Rückspülwasser des Sandfilters entspricht. Der Sandfilter des Beckenwasserkreislaufs, in dem die DOC-Messungen durchgeführt wurden (Kinder- und Nichtschwimmerbecken Bad 2, Kap. 3.6.3.3) wurde drei Mal wöchentlich mit einem Wasservolumen von 40 m^3 rückgespült. Sowohl für die UF/NF Szenarien als auch für die konventionelle Aufbereitung überstieg der berechnete Wasserverbrauch den nach DIN 19643 vorgeschrie-

benen Frischwasserzusatz von 30 L pro Badegast deutlich. Der tatsächliche Wasserverbrauch des Kinder- und Nichtschwimmerbeckens wurde an einer Wasseruhr abgelesen und lag deutlich über der Menge des Sandfilter-Rückspülwassers, unter anderem aufgrund zusätzlicher Frischwasserzufuhr zu Verdünnungszwecken (Pfeile in Abbildung 7.1 und Abbildung 7.7).

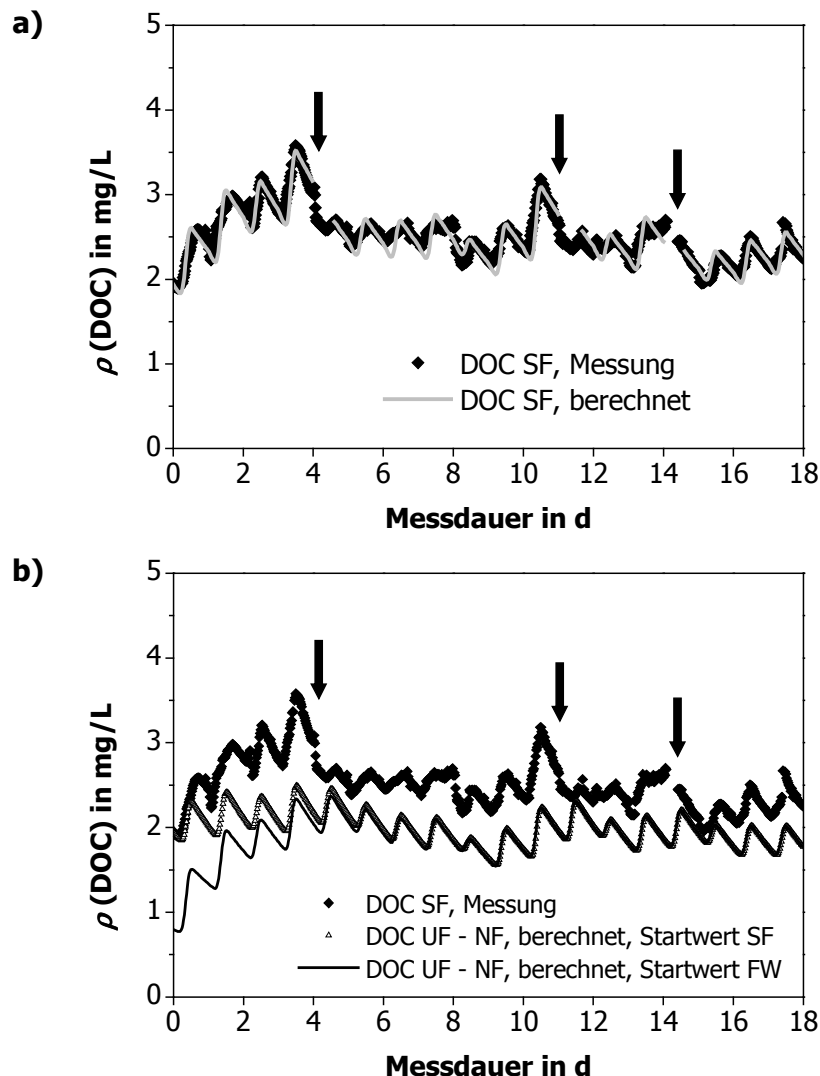


Abbildung 7.7: DOC-Messung im Kinderbecken eines öffentlichen Hallenbads im Vergleich zu a) dem berechneten Verlauf der DOC-Konzentration für konventionelle Aufbereitung (Anpassung der Besucherzahlen) und b) dem berechneten Verlauf der DOC-Konzentration für UF-NF Aufbereitung mit $y_{NF} = 0,002 \cdot \text{Besucherzahlen}$ und $Q_{AB, UF/NF} = 0,75 \cdot Q_{AB, SF}$. ↓ : Zusätzliche Frischwasserzufuhr. FW: Füllwasser.

Um die Modellbetrachtung der DOC-Entwicklung bei unterschiedlichen Aufbereitungsszenarien auf einen zweiten Schwimmbeckenwasserkreislauf anzuwenden, wurde Bad 2 ausgewählt. Kompliziert wurde dies, da der Beckenwasserkreislauf von Bad 2 aus mehreren Schwimmbecken bestand und für die untersuchten Kinder- und Nichtschwimmerbecken keine separaten Zahlen der Beckennutzer verfügbar waren. Daher wurde neben der Ermittlung von k auch die tageszeitliche Verteilung der Beckenbesucher anhand der DOC-Messungen berechnet. Hierfür wurde die Zahl der Beckenbesucher unter Annahme einer Normal-

verteilung während der Öffnungszeiten des Bades mit Hilfe der Methode kleinster Fehlerquadrate täglich an die DOC-Messungen angepasst (Abbildung 7.7 a). Die so bestimmten Besucherzahlen wurden auch bei der Abschätzung des DOC-Verlaufs im Falle einer UF/NF Aufbereitung herangezogen.

Der Geschwindigkeitskoeffizient, der für das konventionelle Aufbereitungsverfahren über eine Anpassung des DOC über mehrere Nächte des Messzeitraums bestimmt wurde (Gleichung (3.7)), lag bei $k = 0,0096$ 1/h. Der Fehler ϕ dieser Anpassung betrug nach Gleichung (3.8) 0,02 bei einer durchschnittlichen DOC-Konzentration von 2,4 mg/L und 61 Messpunkten.

Für die Aufbereitung mit UF und NF wurde angenommen, dass eine Entfernung des DOC nur während der NF mit einem Rückhalt von 70 % erfolgt (SB 90, Kapitel 7.2). Die Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten k erfolgte nach Gleichung (3.3) in Abhängigkeit vom NF-Teilstrom $Q_{NF} = \gamma_{NF} \cdot Q_{AB} \cdot \Delta_{UF1}$. In Tabelle 7.4 sind der berechnete Wasserverbrauch sowie die Mittelwerte, Minima und Maxima der DOC-Konzentrationen für unterschiedliche Aufbereitungsszenarien während des in Abbildung 7.7 dargestellten Zeitraums gegenübergestellt.

Tabelle 7.4: Vergleich der berechneten mittleren, minimalen und maximalen DOC Konzentrationen und des Wasserverbrauchs für unterschiedliche Aufbereitungsszenarien. n_{vis} : Besucherzahl (engl.: visitor).

	Q_{AB} m ³ /h	γ_{NF}	$\rho_{MW}(\text{DOC})$ mg/L	$\rho_{max}(\text{DOC})$ mg/L	$\rho_{min}(\text{DOC})$ mg/L	$Q_{Ex} = Q_{FW}$ m ³ /mon.
	190 ^{1) 2)}		2,5	3,5	1,8	480
SF	190		2,3	3,3	1,8	820
	190		2,6	3,8	1,9	615
	190	0	2,3	3,1	1,6	552
	128	0	3,1	3,7	1,9	414
UF	190	0,2 %	2,1	2,9	1,5	602
	190	Tag: 0,2 % Nacht: 0	2,2	3,0	1,5	586
NF	190	$0,002 \cdot n_{vis}$	1,6	2,1	1,1	820
	128 ²⁾	$0,002 \cdot n_{vis}$	2,0	2,5	1,6	615
	95	$0,0055 \cdot n_{vis}$	1,9	2,2	1,6	645

¹⁾ real; siehe Abbildung 7.7 a); ²⁾ siehe Abbildung 7.7 b).

Nach den Berechnungen liegt für den gleichen Aufbereitungsvolumenstrom der Wasserverbrauch für UF/NF stets über dem Rückspülwasserverbrauch des konventionellen Aufbereitungsverfahrens ($Q_{Ex} = 480$ m³/Monat, ¹⁾ in Tabelle 7.4). Allerdings übersteigen auch 820 m³/Monat nicht die Menge an Frischwasser, die dem konventionellen Aufbereitungsverfahren tatsächlich zugeführt wurden (ca. 1000 m³/Monat). Eine Verminderung des Aufbereitungsvolumenstroms um 25 % ohne einen zusätzlichen NF-Strom würde den Frischwasserverbrauch wesentlich verringern, aber andererseits zu einer höheren mittleren

DOC-Konzentration und damit zu einer höheren zu erwartenden DNP-Bildung führen. Eine zusätzliche NF von $0,2 \% \cdot Q_{AB}$ würde die Wasserqualität signifikant verbessern. Dabei verursacht eine Beschränkung der zusätzlichen NF auf die Öffnungszeiten des Bades (8:00 bis 22:00 Uhr) nur geringe Änderungen bezüglich der DOC-Konzentration und des Wasserverbrauchs. Eine Anpassung des NF-Teilstroms an die Besucherzahl führt zu einer deutlich weniger ausgeprägten Variation des DOC um seine mittlere Konzentration. Abbildung 7.7 b) zeigt die DOC on-line Messungen im Vergleich zum berechneten Verlauf der DOC Konzentration für eine UF/NF-Aufbereitung mit $\gamma_{NF} = 0,002 \cdot n_{vis}$ (Besucherzahl) und $Q_{AB,NF} = 0,75 \cdot Q_{AB,SF}$. Ein Vergleich zwischen Rechnungen mit dem Startwert der für konventionelle Aufbereitung aktuell gemessenen DOC-Konzentration im Becken einerseits und der DOC-Konzentration des Füllwassers andererseits zeigt, dass der Verlauf der DOC-Konzentration unabhängig von der Ausgangskonzentration nach einem Zeitraum von wenigen Tagen nur noch vom Aufbereitungsverfahren und der Belastungssituation abhängt (Abbildung 7.7 a).

Eine Verminderung der maximalen DOC-Konzentrationen in Zeiten hoher Besucherbelastung würde nicht nur zu einem signifikant verringerten Chlorverbrauch, sondern auch zu einer deutlich geringeren DNP Bildung und damit zu einer verbesserten Wasserqualität führen. Eine Verringerung von Q_{AB} um 50 %, wie es für die Erweiterung der DIN 19643 vorgesehen ist, würde eine weitere Verringerung des Wasserverbrauchs oder (bei Erhöhung von γ_{NF} , Tabelle 7.4) eine weitere Verbesserung der Wasserqualität in Zeiten hoher Belastung bewirken.

Es kann davon ausgegangen werden, dass während der UF in Abhängigkeit von der gewählten Membran sowie aufgrund von Oxidationsreaktionen des verbleibenden DOC mit Chlor die DOC-Konzentration im Aufbereitungsverfahren zusätzlich verringert wird. Da beide Entfernungsmechanismen in den Berechnungen nicht berücksichtigt wurden, liegt die zu erwartende tatsächliche DOC-Konzentration für ein UF/NF-Aufbereitungsverfahren unterhalb der Werte, die in Tabelle 7.4 dargestellt sind. Eine Optimierung der Ausbeuten von UF und NF könnten zu weiteren Einsparungen bezüglich der Wasser- und Energiekosten führen. Diese Aspekte konnten jedoch auf Basis der hier gezeigten Experimente im Labormaßstab nicht quantifiziert werden und sollten in Pilotversuchen untersucht werden.

Insbesondere der Einsatz der NF in einem belastungsabhängigen variablen Teilstrom in Kombination mit einer Rückspülwasseraufbereitung erscheint vielversprechend, da so gleichzeitig der Wasserverbrauch minimiert werden kann und in Zeiträumen großen Besucheraufkommens höher konzentriert vorliegende DNP-Vorläuferverbindungen belastungsgerecht entfernt werden können, die anderenfalls zu einer längerfristigen Zunahme von DNP wie AOX und THM führen würden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Nanofiltrations- (NF-) Membranen werden seit den 1970er Jahren entwickelt und in der Wasseraufbereitung eingesetzt. Sie zeichnen sich insbesondere durch einen hohen Rückhalt mehrwertiger Ionen sowie organischer Substanzen ab ca. 150 g/mol bei einer moderaten aufzuwendenden transmembranen Druckdifferenz aus. Mitte der 1990er Jahre lieferten Untersuchungen zum Rückhalt von Pestiziden erste Hinweise, dass neben dem Größenausschluss auch Effekte wie die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Membran und Molekül den Rückhalt organischer Substanzen bei der NF beeinflussen können.

Aufgrund der zunehmenden Detektion anthropogener Spurenstoffe im Wasserkreislauf sowie aufgrund strengerer Regulationen für die Trinkwasseraufbereitung besteht ein verstärktes Interesse an der Analyse und Beurteilung der Einflussgrößen auf den Rückhalt organischer Substanzen wie Pestizide oder pharmazeutisch aktiver Substanzen (PhACs) bei der NF. Von Relevanz sind hierbei insbesondere persistente polare Verbindungen, die in Verfahrensstufen wie Uferfiltration oder Adsorption an Aktivkohle nur unzureichend entfernt werden können. Eine detaillierte Kenntnis der Rückhaltemechanismen wird dazu beitragen, den Einsatz der NF zur Entfernung anthropogener Spurenstoffe bei der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung effektiver zu gestalten.

Aus der Trinkwasseraufbereitung ist bekannt, dass sich die NF auch zur Entfernung von Vorläuferverbindungen der Desinfektionsnebenprodukte (DNP) eignet. Sie wird jedoch in der der Trinkwasseraufbereitung ähnlichen Schwimmbeckenwasseraufbereitung (SBWA) bislang nicht eingesetzt. Neue technische Entwicklungen, steigende Wasser- und Energiekosten sowie das Ziel einer besseren Wasserqualität mit geringeren Gesundheitsrisiken führten in Deutschland in den vergangenen Jahren zur Erweiterung des Spektrums der Schwimmbeckenwasser-Aufbereitungsverfahren. Verfahrenskombinationen auf der Basis von Ultrafiltration (UF) anstelle des Sandfilters werden derzeit im Zuge einer Novellierung in die DIN 19634 aufgenommen. Ein membranbasiertes Aufbereitungssystem mit UF und NF könnte eine platz- und chemikaliensparende Alternative zu herkömmlichen Aufbereitungsverfahren darstellen. Bisher fehlen jedoch Untersuchungen der *performance* von NF-Membranen unter Schwimmbeckenwasserbedingungen.

Bei der Anwendung von Membranverfahren stellt Fouling und der damit verbundene Produktivitätsrückgang ein zentrales Problem dar, dessen Mechanismen trotz vieler Forschungsarbeiten zu dem Thema bisher nur zum Teil erklärt werden konnten. Die Entwicklung effizienter Betriebs- und Reinigungsstrategien für die NF kann helfen, diese Technologie in der Praxis mit weitaus größerem wirtschaftlichen Erfolg einzusetzen und so eine deutliche Verbesserung der Wasserqualität bei gleichzeitig wirtschaftlichem Betrieb zu erreichen.

Daraus ergaben sich für diese Arbeit folgende Ziele:

1. die Untersuchung und Bewertung unterschiedlicher Einflussfaktoren auf das Fouling, die Reinigung und den Rückhalt anthropogener Kontaminanten bei der NF
2. die Abschätzung des Potenzials der NF für die Reduzierung der DNP-Konzentration in Schwimmbeckenwasser.

Folgende Punkte waren dabei im Einzelnen zu untersuchen:

- Für eine Abgrenzung des Einflusses von Membranwiderstand und -oberflächeneigenschaften auf das Fouling bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen war es erforderlich, drei NF-Membranen mit ähnlichen Oberflächeneigenschaften und unterschiedlichen intrinsischen Widerständen auszuwählen. Die Foulingneigung der Membranen sollte in systematischen Versuchen mit Oberflächenwasser bei gleichem Anfangsflux J_0 einerseits und bei gleichem Anfangsdruck p andererseits verglichen werden. Änderungen der Überströmungsgeschwindigkeit und der Konzentration an organischen Wasserinhaltsstoffen sollten weiteren Aufschluss über die Foulingneigung der ausgewählten Membranen bringen. Abschließend war der Zusammenhang zwischen dem während der Filtration zusätzlich entstandenen Widerstand und der Masse abgelagerter Deckschichtbestandteile zu untersuchen.
- Um eine weitere Aufklärung der Foulingmechanismen zu erreichen und um verschiedene gängige und neue Methoden der Foulingcharakterisierung zu bewerten, waren für eine ausgewählte Membran Fouling- und Reinigungsexperimente durchzuführen. Dabei wurden die Deckschichten vor und nach dem Reinigungsschritt mit Hilfe unterschiedlicher Methoden charakterisiert.
- Am Beispiel ausgewählter Modellschubstanzen waren die Einflüsse von Rohwasser- und Substanzeigenschaften auf den Rückhalt von Pestiziden und PhACs bei der NF zu untersuchen. Hierbei sollte unter anderem der bislang kaum untersuchte Effekt einer Antiscalantdosierung für Rohwässer unterschiedlicher Ionenstärke evaluiert werden.
- In Versuchen im Labormaßstab sollten die Möglichkeiten der NF in der SBWA als potenziellem neuen Anwendungsfeld analysiert werden. Eine Laboranlage wurde im Bypass der Aufbereitung eines öffentlichen Hallenbads installiert, um bezüglich der Wasserzusammensetzung möglichst realitätsnahe Bedingungen zu erreichen. Im Zentrum der Untersuchungen stand, inwieweit sich die Unterschiede der Membraneigenschaften und die Besonderheiten der Schwimmbeckenwasserchemie auf die Foulingneigung verschiedener Membranen auswirkten. Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Analyse des Rückhalts organischer und anorganischer Wasserinhaltsstoffe. Damit sollte die Eignung der Membranen für die SBWA anhand ihrer Chlorbeständigkeit und ihres Rückhalts an

DNP und DNP-Präkursoren verglichen werden. Auf Basis der Versuchsergebnisse sollte eine NF-basierte Verfahrenskombination für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung konzipiert werden. Abschließend war für diese Verfahrenskombination eine Modellrechnung des Belastungsverlaufs im Schwimmbecken durchzuführen, um damit die zu erwartende Wasserqualität und den Wasserverbrauch abzuschätzen und mit konventionellen Aufbereitungsverfahren zu vergleichen.

Alle Versuche wurden in Flachkanal- oder Rührzellen bei konstantem Betriebsdruck durchgeführt.

Auswirkung der Filtrationsbedingungen und der Membraneigenschaften auf die Untersuchung des Foulings bei der NF

Drei NF-Membranen mit ähnlichen Oberflächeneigenschaften aber unterschiedlichen Membranwiderständen wurden ausgewählt, um im cross-flow Betrieb ihre Neigung zu organischem Fouling sowohl gleichem Anfangsdruck als auch bei gleichem Anfangsflux vergleichen.

In Filtrationsexperimenten mit einem huminstoffreichen Oberflächenwasser konnte gezeigt werden, dass sich die Anfangsbedingungen signifikant auf die Interpretation der vorherrschenden Fouling-Faktoren auswirken. Bei gleichem Anfangsdruck dominierte für die ausgewählten Membranen der Einfluss ihres intrinsischen Widerstands den Fluxrückgang. Bei gleichem Anfangsflux wurde der Fluxrückgang der untersuchten Membranen dagegen maßgeblich durch die Oberflächeneigenschaften beeinflusst. Zwischen dem durch Fouling entstandenen Widerstand W_f und dem Anfangsdruck bzw. Anfangsflux bestand dabei für alle Membranen ein exponentieller Zusammenhang. Die abnehmende Neigung der Foulingwiderstände in der logarithmischen Darstellung spiegelt den sinkenden Einfluss des Anfangsdrucks mit zunehmendem Membranwiderstand und des Anfangsfluxes mit zunehmendem Zetapotenzial wider (Abbildung 8.1).

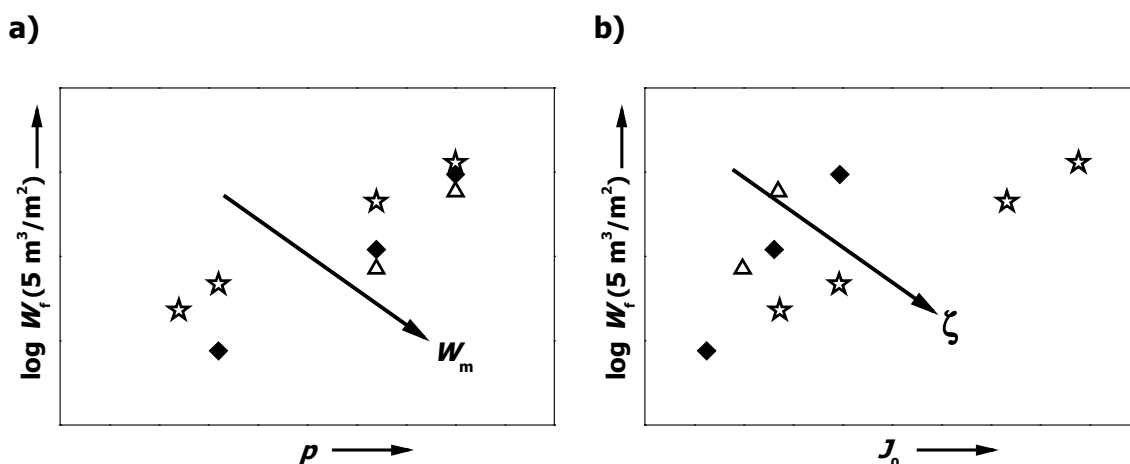


Abbildung 8.1: Einfluss von a) Druck und b) Anfangsflux auf den Foulingwiderstand nach Filtration von 5 m^3 Permeatvolumen pro m^2 Membranfläche. Die einzelnen Symbole stehen für die unterschiedlichen Membranen.

Ein geringerer Membranwiderstand bewirkt einen höheren Anfangsflux J_0 und damit bei gleicher Überströmungsgeschwindigkeit ein höheres J_0/k -Verhältnis (k : Stoffübergangskoeffizient der Rückdiffusion aus der Konzentrationspolarisationsschicht). Bei einem Vergleich

verschiedener Membranen bei gleichem Anfangsflux herrscht dagegen zu Versuchsbeginn ein ähnliches Verhältnis der konvektiven Strömungen parallel (Konzentrat) und senkrecht (Permeat) zur Membran (J/k -Verhältnis). Dadurch kann der Einfluss der hydrodynamischen Bedingungen auf das Membranfouling vernachlässigt werden und die Oberflächeneigenschaften gewinnen an Bedeutung.

Eine Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit bei gleichem Druck verringerte die Foulingneigung. Dabei reagierten die Membranen mit geringerem intrinsischen Widerstand empfindlicher auf die Änderung der hydrodynamischen Bedingungen.

Für die Untersuchung des Membranfoulings in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung wurden chlorbeständige NF-Membranen ausgewählt, die sich in ihren Materialien und Oberflächeneigenschaften, insbesondere der Hydrophobie und der Trenngrenze stark unterscheiden. Für diese Membranen dominierte auch bei Filtration bei gleichem Anfangsdruck der Einfluss von Eigenschaften wie Hydrophobie und MWCO (*molecular weight cut-off*) auf den Fluxrückgang der Membranen.

Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass bei der Foulingneigung verschiedener Membranen die Ausprägung der einzelnen Eigenschaften eine entscheidende Rolle spielt. Für Membranen ähnlichen Materials wirkt sich bei Filtration mit gleichem Anfangsdruck ein niedriger Membranwiderstand negativ auf die Fluxabnahme aus. Aus diesem Grund sollte die Performance von NF-Membranen für die Beurteilung ihrer Foulingneigung stets bei gleichem Anfangsflux verglichen werden. Ist dies auf Grund der experimentellen Gegebenheiten nicht möglich, muss der Membranwiderstand in der Auswertung berücksichtigt werden.

Weiterhin zeigte ein Vergleich der Laborversuche (Oberflächenwasser) und der Vor-Ort-Versuche (Schwimmbeckenwasser), dass sich der Einfluss von Rohwasserzusammensetzung und Betriebsbedingungen auf die Foulingneigung von NF-Membranen zuverlässig nur anhand systematischer Experimente unter kontrollierten Laborbedingungen bewerten lässt. Vor-Ort-Experimente, wie sie im Rahmen dieser Arbeit in einem Hallenbad durchgeführt wurden, können einen Anhaltspunkt für die Performance verschiedener Membranen geben. Insbesondere sind sie unabdingbar, um eine mögliche Schädigung der Membranintegrität sowie den Rückhalt relevanter Verbindungen unter realistischen Bedingungen zu untersuchen. Sie eignen sich jedoch nur bedingt, um einzelne Einflussfaktoren auf die Membranperformance voneinander abzugrenzen.

Zusammenhang zwischen Deckschichtmasse und Foulingwiderstand

Im Rahmen der in Abbildung 8.1 dargestellten Untersuchungen erfolgte nach Ende der Versuche eine Analyse der auf den Membranen bei unterschiedlichen Anfangsbedingungen abgelagerten Deckschichten (DS). Dem geringen Anteil anorganischer Rohwasserinhaltsstoffe entsprechend bestanden die Deckschichten zum größten Teil aus organischer Substanz. Daneben wurde in geringen Mengen Calcium, Eisen und Silicium detektiert. Das Verhältnis der Deckschichtmasse zur Rohwasserkonzentration stieg dabei in der Reihenfolge $\text{Ca} \leq \text{Si} < \text{Fe} \approx \text{OC}$ (OC: organischer Kohlenstoff).

Es konnte gezeigt werden, dass für alle Membranen der gleiche Zusammenhang zwischen der pro Quadratmeter Membranfläche abgelagerten Deckschichtmasse $m_{\text{DS, spez}}(\text{DS})$ und dem bis zum Versuchsende entstandenen Foulingwiderstand $W_{\text{f, end}}$ bestand (Abbildung 8.2).

Ähnliche Zusammenhänge ergaben sich für die Massen an Calcium, Eisen und Silicium in den Deckschichten.

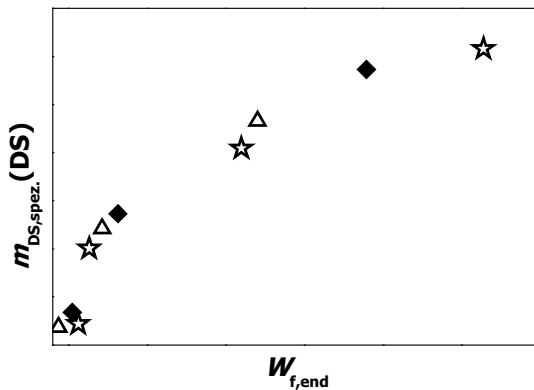


Abbildung 8.2: Zusammenhang zwischen der pro Quadratmeter Membranfläche abgelagerten Deckschichtmasse und dem bis zum Versuchsende entstandenen Foulingwiderstand.

Aus der abnehmenden Steigung lässt sich schließen, dass höhere konvektive Flüsse zur Membranoberfläche, unabhängig vom Membranwiderstand, zu einer Deckschichtkompaktierung führten. Diese bewirkt, dass eine Deckschicht ähnlicher Masse aber geringeren Volumens einen höheren Widerstand verursacht. Außerdem ist anzunehmen, dass die höheren Widerstände bei höheren Drücken nicht ausschließlich durch die auf der Membran abgelagerte Deckschicht verursacht wurden, sondern auch Faktoren wie die zunehmende Konzentrationspolarisation und Gelschichtbildung eine Rolle spielten.

Neben der Deckschichtmasse wirken sich in erster Linie die Dichte und die Struktur der Deckschicht auf den Foulingwiderstand aus.

Der gemeinsame Zusammenhang für die untersuchten Membranen spricht dafür, dass der Deckschichtaufbau bei gegebener Rohwasserzusammensetzung in erster Linie von den Betriebsbedingungen beeinflusst wird und die Unterschiede in den Membraneigenschaften (hier: intrinsischer Widerstand und Zetapotenzial) eine untergeordnete Rolle spielen. Diese Ergebnisse sollten für Membranen mit größeren Unterschieden bezüglich ihrer Hydrophobie und Rauigkeit verifiziert werden.

Reinigung einer Polyamid NF-Membran nach Filtration unterschiedlicher Rohwässer

Am Beispiel der Membran NF 270 wurden verschiedene Einflussfaktoren auf die Reinigungswirkung untersucht und umfangreiche Charakterisierungen der Deckschichten vor und nach den Reinigungszyklen vorgenommen. Als Reinigungslösungen dienten HCl- und NaOH-Lösungen der Konzentration 0,01 mol/L. Daraus konnten folgende Zusammenhänge abgeleitet werden:

- In Abhängigkeit vom **pH-Wert** der Reinigungslösung lassen sich selektiv bestimmte Deckschichtbestandteile entfernen:
Bei einer Grundwasser-Deckschicht, die weitgehend aus Calciumcarbonat-Kristallen bestand, bewirkte eine Reinigung bei **pH = 2** die vollständige Wiederherstellung des Ausgangsfluxes und die weitgehende Entfernung der anorganischen Ablagerungen. Gleiches wurde nach Filtration eines salzarmen, huminstoffreichen Oberflächenwassers für einen alkalischen Reinigungsschritt beobachtet (**pH = 12**). Bei Anwesenheit organischer und anorganischer Rohwasserinhaltsstoffe gelang eine Wiederherstellung des Ausgangsfluxes nur durch eine Kombination saurer und alkalischer Reinigungszyklen.
- Mit Zunahme der **Konzentration anorganischer Wasserinhaltsstoffe im Rohwasser** erhöhte sich die Fluxabnahme während der Filtration und verringerte sich die

Wirkung eines alkalischen Reinigungszyklus. Die anorganischen Deckschichtbestandteile behinderten also die Lösung der Foulants in der alkalischen Reinigungslösung und führten somit zu einem verbleibenden Foulingwiderstand.

- Eine geringere **Überströmungsgeschwindigkeit** während der Filtration huminstoffreicher Oberflächenwässer verschiedener Leitfähigkeit wirkte sich negativ auf den Fluxrückgang aus. Sie zeigte aber keinen Einfluss auf die Höhe des Fluxes nach einem alkalischen Reinigungsschritt. Die bei geringerem J/k -Verhältnis zusätzlich abgelagerte Deckschicht führte also zu einem zusätzlichen Foulingwiderstand, stellte aber kein Hindernis bei der Deckschichtentfernung dar. Es lässt sich schließen, dass die oberen Schichten bei Filtration unter konstantem Betriebsdruck aufgrund des geringeren Fluxes weniger kompaktiert sind und das Verhalten der Deckschicht bezüglich der chemischen Reaktion mit dem Reinigungsmittel und des Abtransports der Deckschichtbestandteile nicht verändern.
- Mit Hilfe von **SEC/OCD** (Größenausschlusschromatographie mit Detektion des organischen Kohlenstoffs) konnte festgestellt werden, dass innerhalb der NOM-Fraktionen der untersuchten Oberflächenwässer die Makromoleküle das höchste Foulingpotenzial bei der NF aufwiesen. Die Makromoleküle trugen bei einem alkalischen Reinigungsschritt den größten Teil zum reversiblen Fouling bei. Irreversibles Fouling wurde durch niedermolekulare organische Säuren und hydrophobe Huminstoffe verursacht, die sich in unteren Lagen der Deckschicht befanden oder in alkalischem Milieu schlechter lösten. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Ionenstärke für die SEC von entscheidender Bedeutung ist und bei der Interpretation der Chromatogramme beachtet werden muss.

Einfluss der Betriebsbedingungen und der Feedmatrix auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe

Die Untersuchung des Rückhalts polarer organischer Substanzen bei der NF erfolgte anhand unterschiedlicher Rohwässer, die mit ausgewählten Modellsubstanzen (MS) dotiert wurden. Es zeigten sich Einflüsse der molaren Masse, der Ladung und der Hydrophobie des Moleküls. Die Rückhalte von MS ähnlicher Molekülgröße nahmen wie erwartet jeweils von positiver nach negativer Ladung und von hydrophob nach hydrophil zu. Diese Tendenzen ließen sich bei der Filtration in demineralisiertem Wasser (DI), in Modellwässern unterschiedlicher Ionenstärke sowie in Oberflächen- und Grundwasser beobachten.

Für neutrale und positiv geladene Moleküle wurde tendenziell ein höherer Rückhalt bei niedrigerer Substanzkonzentration festgestellt (5 µg/L vs. 100 µg/L). Bei geringerer Substanzkonzentration wirkten sich vermutlich Adsorptionseffekte positiv auf den gemessenen Rückhalt aus.

Bei *cross-flow*-Filtration in Flachkanalzellen war der Rückhalt positiv geladener und hydrophober Moleküle aufgrund der verminderten Konzentrationspolarisation gegenüber Rührzellenexperimenten leicht erhöht. Für einen qualitativen Vergleich des Rückhalts unterschiedlicher organischer Substanzen erwiesen sich jedoch sowohl die Rührzellen- als auch die *cross-flow*-Experimente als geeignet. Allgemein lässt sich feststellen, dass eine Verringerung der Konzentrationspolarisation (*cross-flow*-Betrieb, höhere Überströmungsgeschwindigkeit) zu einer Erhöhung des Rückhalts und zu einer Angleichung des Rückhalts

von Substanzen unterschiedlicher Ladung und Hydrophobie führt, da die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Membranoberfläche abgeschwächt werden.

Bezüglich des Einflusses der Rohwasserzusammensetzung auf den Rückhalt der untersuchten MS ergaben sich folgende Zusammenhänge:

- Eine Zunahme der Ionenstärke und insbesondere der Konzentration mehrwertiger Kationen führt zu einer Abschirmung negativer Ladungen auf der Membranoberfläche. Zusätzlich kann die Adsorption zweiwertiger Kationen an der Membranoberfläche zu einer Ladungsumkehr führen. Durch diese Effekte nimmt der Rückhalt negativ geladener Substanzen ab und der Rückhalt positiv geladener Substanzen zu.
- Bei einem Rohwasser hoher Ionenstärke kann die Zugabe eines Antiscalants den Einfluss der Ionenstärke auf den Rückhalt positiv geladener organischer Spurenstoffe umkehren, indem mehrfach geladene Kationen durch Komplexbildung „inaktiviert“ werden. Eine Anwendung der Antiscalants NaHMP und Ameroyal 710 in DI führte dagegen für die meisten MS zu einer Erhöhung des Rückhalts, wobei dieser Effekt für die positiv geladenen MS am stärksten ausgeprägt war. Gleiches ließ sich für eine „Überdosierung“ der Antiscalants bei Rohwässern niedrigerer Ionenstärke beobachten. In diesem Fall überwog also der Effekt der Antiscalants den der Komplexbildung mehrwertiger Kationen.
- Für die Filtration ausgewählter MS in DI verursachte eine alkalische Reinigung einen deutlichen Rückgang des Rückhalts, da ein erhöhter pH-Wert zu einer Deprotonierung funktioneller Gruppen des Membranmaterials und damit zu einem „Aufquellen“ und einer erhöhten Durchlässigkeit der Membran führen kann. Bei nachfolgender Filtration der Stoffe in Flusswasser war dieser Effekt jedoch nicht zu beobachten. Dies lässt sich auf die Pufferwirkung der Wasserinhaltsstoffe zurückführen. Die Wirkung des Reinigungsmittels erwies sich damit als stark abhängig von der Feedmatrix.

Bei Filtration natürlicher Wässer mit dem Ziel der Entfernung organischer Spurenstoffe können also sowohl die Wassermatrix als auch Stoffe, die wie Antiscalants zur Optimierung der Aufbereitung zugegeben werden, den Rückhalt der Kontaminanten beeinflussen. Für die Dimensionierung einer Aufbereitungsanlage sollte der zu erwartende Rückhalt unter genauer Berücksichtigung der Substanzeigenschaften, Rohwasserzusammensetzung und Betriebsbedingungen bestimmt werden. Auch der Effekt eines Reinigungsmittels sollte in einem konkreten Anwendungsfall durch gezielte Laborversuche bestimmt werden.

Entfernung von DNP und ihrer Präkursoren in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung (SBWA)

In Langzeitfiltrationsexperimenten mit Sandfiltrat eines Universitätsschwimmbads konnte anhand der Ionen-, DOC- und AOX (an Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogene)-Rückhalte gezeigt werden, dass sich die untersuchten Celluloseacetat- und Polyethersulfonmembranen SB 90 bzw. NP 030 grundsätzlich für die SBWA eignen. Der Einsatz der Membranen XN 45 und NF (Polyamid bzw. Polypiperazinamid) kann dagegen aufgrund ihrer ungenügenden Chlortoleranz ohne vorherige Entfernung des aktiven Chlors nicht empfohlen werden. Die SB 90 zeigte stabile hohe Rückhalte gegenüber DNP und ihren Vorläuferverbindungen (AOX: 80 %, DOC: 70 %). Die entsprechenden Rückhalte der NP 030

bewegten sich um 50 % bzw. 40 % und nahmen aufgrund von Porenfouling über den Versuchszeitraum zu.

In den durchgeführten Versuchen zum Einsatz der NF in der SBWA wurde auf allen Membranen Biofouling detektiert. Aus diesem Grund wird empfohlen, die NF in Kombination mit einer UF (Vollstrom) einzusetzen. Die UF bietet einerseits einen sicheren Rückhalt von Bakterien und Viren und neigt andererseits im Vergleich zum Sandfilter weniger zur Verkeimung und zur Speicherung von DNP-Präkursoren.

Für die kontinuierliche Beschreibung des Belastungsverlaufs im Schwimmbecken wurde eine Modellrechnung auf der Basis von Massenbilanzen durchgeführt. Das Ergebnis wurde anhand von DOC *on-line*-Messungen in einem öffentlichen Hallenbad validiert. Dabei diente der DOC als Modellparameter für DNP-Vorläuferverbindungen. In den Rechnungen wurde sowohl die Entfernung des DOC in der Aufbereitung als auch Verdünnungseffekte durch die Frischwasserzufuhr berücksichtigt. Es konnte gezeigt werden, dass die Modellrechnungen den Konzentrationsverlauf bei gegebener Belastungssituation und gegebener Aufbereitungsleistung über einen Zeitraum von ein bis zwei Wochen gut beschreiben können.

Der gemessene DOC-Rückhalt der Membran SB 90 wurde für die Simulation einer Verfahrenskombination aus UF und NF (in variablem Teilstrom) mit Rückspülwasseraufbereitung herangezogen. Diese wurden mit DOC *on-line*-Messdaten und Berechnungen eines öffentlichen Hallenbads mit konventioneller Wasseraufbereitung (Flockung/Sandfiltration/Chlorung) verglichen.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Einsatz chlortoleranter NF-Membranen in der SBWA

- die Konzentrationen an DNP und ihrer Vorläuferverbindungen im Schwimmbecken reduzieren,
- in Kombination mit einem UF-NF-Rückspülwasseraufbereitungssystem den Frischwasserverbrauch signifikant verringern und
- den Chlorverbrauch deutlich senken kann (geringere Chlorzehrung der UF gegenüber dem Sandfilter; weniger Reaktionspartner bei geringerer Konzentration an DNP-Präkursoren).

Aus wirtschaftlicher Sicht sollte die NF in einem belastungsorientierten variablen Teilstrom betrieben werden. Dieser Ansatz bietet die Möglichkeit, DNP-Vorläuferverbindungen bei angemessenem Wasserverbrauch bedarfsgerecht aus dem Schwimmbeckenwasserkreislauf zu entfernen.

Ausblick

Die NF stellt ein vielversprechendes Verfahren zur Entfernung anthropogener Kontaminanten in der Trink- und Schwimmbeckenwasseraufbereitung dar. Ihre Wirtschaftlichkeit wird unter Umständen von Fouling limitiert. Die im Rahmen dieser Dissertation erzielten Ergebnisse zeigen, dass Membran- und Rohwassereigenschaften sowie die Betriebsbedingungen den Fluxrückgang und den Rückhalt der Membranen in unterschiedlichem Maße beeinflussen. Bei der Untersuchung des Membranfoulings können je nach Versuchsansatz unterschiedliche Einflussfaktoren dominieren.

Im Laufe der Untersuchungen ergaben sich weitere interessante Fragestellungen, die im Rahmen weiterer Untersuchungen vertieft werden sollten. Als Beispiele seien hier genannt:

Weitergehende Deckschichtcharakterisierung mit SEC/OCD, SEC/ICP-MS und ¹³C-NMR

Die Ergebnisse bezüglich der Ablagerung einzelner NOM-Fraktionen während der Filtration und ihrer Ablösung während eines Reinigungsschritts sollten durch Untersuchungen mit weiteren Wässern und Membranen unterschiedlicher Eigenschaften verifiziert werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Deckschichtproben mit den Rohwasserproben könnten die Deckschichtproben vor der SEC-Analyse entsalzt werden (z. B. mittels Dialyse).

Maßgeblichen Einfluss auf das organische Fouling und die Reinigung bei der NF von Oberflächenwässern übt die Anwesenheit von Metallen aus. Ergänzende Messungen mit einer Kopplung von SEC und ICP-MS könnten dazu beitragen, die Bindung zwischen NOM und Metallen in den Rohwässern, Deckschichten und Reinigungslösungen zu analysieren und so den Reinigungsprozess optimieren zu können. Weiterhin könnten Untersuchungen mit ¹³C-NMR entscheidende Erkenntnisse zur Strukturaufklärung der organischen Deckschichtbestandteile beisteuern.

Einfluss von Antiscalants auf den Rückhalt anthropogener Spurenstoffe in der Trinkwasseraufbereitung

Für die Membran NF 270 wurde ein deutlicher Einfluss der Antiscalantdosierung auf den Rückhalt verschiedener Pestizide und Pharmazeutika nachgewiesen, wobei sich die Anwesenheit der Antiscalants in Abhängigkeit der Rohwassermatrix unterschiedlich auswirkte. Systematische Versuche mit weiteren Membranen, verschiedenen Rohwässern und unterschiedlichen Antiscalantkonzentrationen könnten einen wertvollen Beitrag zur Klärung der Rückhaltemechanismen von NF-Membranen liefern und für die Praxis eine Vorhersage der zu erwartenden Veränderungen in verschiedenen Anwendungsfällen ermöglichen.

Pilottests zum Einsatz der NF in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen im Labormaßstab ergaben in Zusammenhang mit den Berechnungen der Beckenwasserqualität vielversprechende Ergebnisse bezüglich der Performance von NF-Membranen in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung. Aufgrund des hohen Umwälzvolumenstroms der Schwimmbecken war die Behandlung eines vollständigen Aufbereitungszyklus mit den eingesetzten Anlagen jedoch nicht möglich. In Pilottests sollten folgende Punkte näher untersucht werden:

- *Fluxrückgang und Fouling von NF Wickel- oder Hohlfasermodulen in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung bei Verwendung von UF anstelle des Sandfilters im Vollstrom.*

Als Schwerpunkt dieser Untersuchungen sollte eine Optimierung der Betriebsbedingungen und der Reinigungszyklen erfolgen. Ein wichtiger Aspekt wäre zudem die Betrachtung der Besonderheiten von Schwimmbeckenwasser und ihrer Auswirkungen auf Flux und Fouling/Scaling (z. B. niedrige Hydrogencarbonatkonzentration, erhöhte Temperatur).

Durch den Einsatz von UF-Membranen, die in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung bereits etabliert sind, könnte Biofouling von NF-Membranen minimiert werden. Zusätzlich zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Membranen sollten Neuentwicklungen auf dem Gebiet der chlorbeständigen NF-Membranen in Betracht gezogen werden, da neuere Membranen unter Umständen eine bessere Performance bezüglich Flux, Fouling und Rückhalt aufweisen.

- *Entwicklung der Beckenwasserqualität über einen Zeitraum von mehreren Wochen bis Monaten und Vergleich mit etablierten Aufbereitungsverfahren.*

Es sollte vor allem eine mögliche Akkumulation niedermolekularer DNP und deren Auswirkung auf die Wasserqualität hinsichtlich Zytotoxizität und Genotoxizität berücksichtigt werden. Bei Untersuchung verschiedener Bäder könnte dies zusätzlich zur Aufklärung der Bildung niedermolekularer DNP im Schwimmbeckenwasserkreislauf beitragen.

- *Vergleich des Wasser- und Energieverbrauchs der Verfahrenskombination UF/NF mit herkömmlichen Aufbereitungsverfahren.*

Aufgrund der Dynamik der Schwimmbeckenwasserbelastung und des Chlordintrags können die durchgeführten Berechnungen nur einen Anhaltspunkt für den tatsächlich benötigten Frischwasseraustausch liefern. Zudem können die tatsächlichen Konzentrat- und Rückspülwasserströme erst nach Optimierung der Ausbeute der UF- und NF-Stufen bestimmt werden. Beides sollte in Pilotexperimenten untersucht werden, um die Wirtschaftlichkeit der Membranverfahren mit herkömmlichen Aufbereitungsverfahren vergleichen zu können.

Im Rahmen eines Folgeprojekts ist erstmals die Installation einer Pilotanlage (UF im Vollstrom/NF in variablem Teilstrom) mit Rückspülwasseraufbereitung (UF/NF) in einem öffentlichen Hallenbad geplant. Hier sollen die aufgeführten Aspekte behandelt und die wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit der vorgeschlagenen Verfahrenskombination abgeschätzt werden.

9 Literaturverzeichnis

Abbt-Braun, G. (1993): Praktische Aspekte von Huminstoffen. In: DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung, Band 5: Wasserchemie für Ingenieure. R. Oldenbourg Verlag GmbH, München.

Agbekodo, K., Legube, B., Dard, S. (1996): Atrazine and simazine removal mechanisms by nanofiltration: influence of natural organic matter concentration. *Water Res.*, 30, 2535-2542.

Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G. (1995): Environmental and biological monitoring of chloroform in indoor swimming pools. *J. Chromatogr. A*, 710, 181-190.

Ahn, W., Kalinichev, A. G., Clark, M. M. (2008): Effects of background cations on the fouling of polyethersulfone membranes by natural organic matter: Experimental and molecular modeling study. *J. Membr. Sci.*, 309, 128-140.

Aiken, G., Cotsaris, E. (1995): Soil and hydrology: their effect on NOM. *J. - Am. Water Works Assoc.*, 87, 36-45.

Al-Amoudi, A., Lovitt, R. W. (2007): Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *J. Membr. Sci.*, 303, 4-28.

Al-Amoudi, A., Williams, P., Mandale, S., Lovitt, R. W. (2007): Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability. *Sep. Purif. Technol.*, 54, 234-240.

Al-Zoubi, H., Hilal, N., Darwish, N. A., Mohammad, A. W. (2007): Rejection and modelling of sulphate and potassium salts by nanofiltration membranes: neural network and Spiegler-Kedem model. *Desalination*, 206, 42-60.

Amy, G., Cho, J. (1999): Interactions between natural organic matter (NOM) and membranes: rejection and fouling. *Water Sci. Technol.*, 40, 131-134.

Ang, W., Lee, S., Elimelech, M. (2006): Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.*, 272, 198-210.

Artug, G., Roosmasari, I., Richau, K., Hapke, J. (2007): A comprehensive characterization of commercial nanofiltration membranes. *Sep. Sci. Technol.*, 42, 2947-2986.

- Ates, N., Yilmaz, L., Kitis, M., Yetis, U. (2009): Removal of disinfection by-product precursors by UF and NF membranes in low-SUVA waters. *J. Membr. Sci.*, 328, 104-112.
- Bacchin, P., Aimar, P., Sanchez, V. (1995): Model for colloidal fouling of membranes. *AIChE Journal* 42, 368-376.
- Barbot, E., Moulin, P. (2008): Swimming pool water treatment by ultrafiltration-adsorption process. *J. Membr. Sci.*, 314, 50-57.
- Bellona, C., Drewes, J. (2005): The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes. *J. Membr. Sci.*, 249, 227-234.
- Bellona, C., Drewes, J., Xu, P., Amy, G. (2004): Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - a literature review. *Water Res.*, 38, 2795-2809.
- Berg, P., Hagemeyer, G., Gimbel, R. (1997): Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration. *Desalination*, 113, 205-208.
- Bernard, A., Carbonnelle, S., de Burbure, C., Michel, O., Nickmilder, M. (2006): Chlorinated pool attendance, atopy, and the risk of asthma during childhood. *Environ. Health Perspect.*, 114, 1567-1573.
- Bernard, A., Carbonnelle, S., Michel, O., Higuier, S., de Burbure, C., Buchet, J., Hermans, C., Dumont, X., 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.
- Bhattacharjee, C., Datta, S. (1996): Analysis of mass transfer during ultrafiltration of PEG-6000 in a continuous stirred cell: effect of back transport. *J. Membr. Sci.*, 119, 39-46.
- Boussahel, R., Montiel, A., Baudu, M. (2002): Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration. *Desalination*, 145, 109-114.
- Boussu, K., Belpaire, A., Volodin, A., Van Haesendonck, C., Van der Meeren, P., Vandecasteele, C., Van der Bruggen, B. (2007): Influence of membrane and colloid characteristics on fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 2289, 220-230.
- Boussu, K., de Baerdemaeker, J., Dauwe, C., Weber, M., Lynn, K. G., Depla, D., Aldea, S., Vankelecom, I. F. J., Vandecasteele, C., Van der Bruggen, B. (2007a): Physico-chemical characterization of nanofiltration membranes. *ChemPhysChem*, 8, 370-379.
- Boussu, K., Van der Bruggen, B., Volodin, A., Snauwaert, J., Van Haesendonck, C., Vandecasteele, C. (2005): Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM. *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 632-638.
- Boussu, K., Vandecasteele, C., Van der Bruggen, B. (2008): Relation between membrane characteristics and performance in nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, 310, 51-65.
- Boussu, K., Zhang, Y., Cocquyt, J., Van der Meeren, P., Volodin, A., Van Haesendonck, C., Martens, J. A., Van der Bruggen, B. (2006): Characterization of polymeric nanofiltration membranes for systematic analysis of membrane performance. *J. Membr. Sci.*, 278, 418-427.

- Bowen, W. R., Doneva, T. A. (2000): Atomic force microscopy studies of nanofiltration membranes: surface morphology, pore size distribution and adhesion. *Desalination*, 129, 163-172.
- Bowen, W. R., Jenner, F. (1995): Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: an assessment and review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 56, 141-200.
- Bowen, W. R., Mohammad, A. W., Hilal, N. (1997): Characterization of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy. *J. Membr. Sci.*, 126, 91-105.
- Bowen, W. R., Welfoot, J. S. (2002): Modelling the performance of membrane nanofiltration - critical assessment and model development. *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1121-1137.
- Bowen, W. R., Welfoot, J. S. (2005): Modelling the performance of nanofiltration membranes. In: Schäfer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D. (Hrsg.), *Nanofiltration - principles and applications*. Elsevier Advanced Technology, United Kingdom.
- Braeken, L., Ramaekers, R., Zhang, Y., Maes, G., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C. (2005): Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds. *J. Membr. Sci.*, 252, 195-203.
- Braghetta, A., Di Giano, F. A., Ball, W. (1997): Nanofiltration of natural organic matter: pH and ionic strength effects. *J. Environ. Eng.*, 123, 628-641.
- Braghetta, A., Di Giano, F. A., Ball, W. P. (1998): NOM accumulation at NF membrane surface: impact of chemistry and shear. *J. Environ. Eng.*, 124, 1087-1098.
- Briggs, G. G. (1981): Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors and the parachor. *J. Agric. Food Chem.*, 29, 1050-1059.
- Cadotte, J., Forester, R., Kim, M., Petersen, R., Stocker, T. (1988): Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology. *Desalination*, 70, 77-88.
- Cambridge Soft (2001), *CS Chem3D 8.0 for Windows, User's Guide*.
- Carlson, S., Haesselbarth, U. (1972): Purification and disinfection processes in swimming pool treatment. *Vom Wasser*, 39, 41-51.
- Carman, P. C. (1938): Fundamental principles of industrial filtration – A critical review of present knowledge. *Transactions of the Institute of Chemical Engineering*, 16, 168-188.
- Cessna, A. J., Grover, R. (1978): Spectrophotometric determination of dissociation constants of selected acidic herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 26, 1978, 289-292.
- Chamberlain, K., Evans, A. A., Bromilow, R. H. (1996): 1-Octanol/water partition coefficients (Kow) and pKa for ionizable pesticides measured by a pH-metric method. *Pesticide Science*, 47, 265-271.
- Chellam, S., Krasner, S. (2001): Disinfection byproduct relationships and speciation in chlorinated nanofiltered waters. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3988-3999.

- Chen, J. P., Kim, S. L., Ting, Y. P. (2003): Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach. *J. Membr. Sci.*, 219, 27-45.
- Chen, V., Li, H., Li, D., Tan, S., Petrus, H. B. (2006): Cleaning strategies for membrane fouled with protein mixtures. *Desalination*, 200, 198-200.
- Childress, A. E., Elimelech, M. (1996): Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 119, 253-268.
- Childress, A., Elimelech, M. (2000): Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3710-3716.
- Comer, J., Chamberlain, K., Evans, A. (1995): Validation of pH-metric technique for measurement of pKa and logPOW of ionizable herbicides. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 3, 307-313.
- Comerton, A. M., Andrews, R. C., Bagley, D. M. (2009): The influence of natural organic matter and cations on the rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by nanofiltration. *Water Res.*, 43, 613-622.
- Comerton, A. M., Andrews, R. C., Bagley, D. M. (2009a): The influence of natural organic matter and cations on fouled nanofiltration membrane effective molecular weight cut-off. *J. Membr. Sci.*, 327, 155-163.
- Contreras, A. E., Kim, A., Li, Q. (2009): Combined fouling of nanofiltration membranes: Mechanisms and effect of organic matter. *J. Membr. Sci.*, 327, 87-95.
- Cyna, B., Chagneau, G., Bablon, G., Tanghe, N. (2002): Two years of nanofiltration at the Mery-sur-Oise plant, France. *Desalination*, 147, 69-75.
- 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, 97-101.
- da Silva, M. K., Tessaro, I. C., Wada, K. (2006): Investigation of oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes by monochloramine solutions. *J. Membr. Sci.*, 282, 375-382.
- de la Rubia, A., Rodriguez, M., Leon, V. M., Prats, D. (2008): Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra- and nanofiltration of surface water. *Water Res.*, 42, 714-722.
- DIN 19 643: Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Teil 1: Allgemeine Anforderungen (1997). Teil 2: Verfahrenskombination: Adsorption - Flockung - Filtration - Chlorung (1997). Teil 3: Verfahrenskombination: Flockung - Filtration - Ozonung - Sorptionsfiltration - Chlorung (1997). Teil 4: Verfahrenskombination: Flockung - Ozonung - Mehrschichtfiltration - Chlorung (1999). Teil 5: Verfahrenskombination: Flockung - Filtration - Adsorption an Aktivkohle - Chlorung (2000). Normausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- Donnan, F. G. (1924): The theory of membrane equilibria. *Chem. Rev.*, 1, 73-90.

DOW Chemical Company 2010: FILMTEC Membranes - Basics of RO and NF: Membrane Description. Tech Manual Excerpt, Form No. 609-02004-504. www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0042/0901b80380042dd8.pdf?filepath=liquidseps/pdf/s/noreg/609-02004.pdf&fromPage=GetDoc. Zugriff 27.04.10.

Dresner, L. (1972): Integration of the extended Nernst-Planck equations in the hyperfiltration of multicomponent solutions. *Desalination*, 10, 27-46.

Dudziak, M., Bodzek, M. (2009): Selected factors affecting the elimination of hormones from water using nanofiltration. *Desalination*, 240, 236-243.

DVGW-Arbeitsblatt W 295 (1997): Ermittlung von Trihalogenmethanbildungspotentialen von Trink-, Schwimmbecken- und Badebeckenwässern. Regelwerk der Deutschen Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), Wirtschafts- und Verlagsges. Gas und Wasser mbH, Bonn.

Elimelech, M., Chen, J., Waypa, J. (1994): Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyser. *Desalination*, 95, 269-286.

Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A. E., Hong, S. (1997): Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.*, 127, 101-109.

EN ISO 9562 (2005): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX), H14. Normausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.

Erdinger, L., Kirsch, F., Sonntag, H. G. (1998): Irritating effects of disinfection byproducts in swimming pools. *Zentralbl. Hyg. Umweltmed.*, 200, 491-503.

Erdinger, L., Kuehn, K. P., Kirsch, F., Feldhues, R., Froebel, T., Nohynek, B., Gabrio, T. (2004): Pathways of trihalomethane uptake in swimming pools. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 207, 571-575.

Fairbrother, I. F., Mastin, H. (1924): Studies in electro-endosmosis. *J. Chem. Soc.*, 125, 2319-2330.

Field, R. W., Wu, D., Howell, J. A., Gupta, B. B. (1995): Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Membr. Sci.*, 100, 259-272.

Fievet, P., Sbai, M., Szymczyk, A., Vidonne, A. (2003): Determining the z-potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance. *J. Membr. Sci.*, 226, 227-236.

Flemming, H., Schaule, G., Griebe, T., Schmitt, J., Tamachkiarowa, A. (1997): Biofouling – the Achilles heel of membrane processes. *Desalination*, 113, 215-225.

Fonseca, C. A., Scott, S. R., Greenberg A. R., Hernandez, M. T. (2007): Extra-cellular polysaccharides, soluble microbial products, and natural organic matter impact on nanofiltration membranes flux decline. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2491-2497.

Freger, V., Arnot, T. C., Howell, J. A. (2000): Separation of concentrated organic/inorganic salt mixtures by nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, 178, 185-193.

- Freger, V., Gilron, J., Belfer, S. (2002): TFC polyamide membranes modified by grafting of hydrophilic polymers: an FT-IR/AFM/TEM study. *J. Membr. Sci.*, 209, 283-292.
- Frimmel, F. H. (1999): *Wasser und Gewässer: Ein Handbuch*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg·Berlin.
- Frimmel, F. H., Glauner, T., Zwiener, C. (2004): Schwimm- und Badebeckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht. *A. B. Arch. Badew.* 57(10), 586-594.
- Frimmel, F. H., Kumke, M. (1998): Optische Parameter zur Stickstoffcharakterisierung vom Trinkwasser bis zum Abwasser. In: Matsché, N. (Hrsg.), *Der spektrale Absorptionskoeffizient zur Bestimmung der organischen Abwasserbelastung*, Wiener Mitteilungen 156, ISBN 3-85234-047-0.
- Frimmel, F. H., Müller, M. B. (Hrsg., 2006): *Heil-Lasten - Arzneimittelrückstände in Gewässern*. 10. Berliner Kolloquium der Gottlieb Daimler- und Karl Benz-Stiftung. Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- Frimmel, F., Saravia, F., Gorenflo, A. (2004a): NOM removal from different raw waters by membrane filtration. *Water Sci. Technol.*, 2004, 4(4), 165-174.
- Gebhardt, W. (2001): Increased use of membrane technology in water affairs. *F&S, Filtrieren und Separieren*, 15, 288-291.
- Glater, J., Hong, S., Elimelech, M. (1994): The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane. *Desalination*, 95, 325-345.
- Glauner, T. (2007): *Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser – Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Glauner, T., Frimmel, F. H., Zwiener, C. (2004): Swimming pool water. The required quality and what can be done technologically. *GWF, Wasser/Abwasser*, 145, 706-713.
- Glauner, T., Kunz, F., Zwiener, C., Frimmel, F. H. (2005a): Elimination of swimming pool water disinfection by-products with advanced oxidation processes (AOPs). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 33, 585-594.
- Glauner, T., Waldmann, P., Frimmel, F. H., Zwiener, C. (2005): Swimming pool water-fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents. *Water Res.*, 39, 4494-4502.
- Gloede, M., Melin, T. (2006): Potentials and limitations of molecular modelling approaches for scaling and scale inhibiting mechanisms. *Desalination*, 199, 26-28.
- Gloede, M., Melin, T. (2008): Physical aspects of membrane scaling. *Desalination*, 224, 71-75.
- Gorenflo, A., Eker, S. and Frimmel, F.H. (2001): Surface and pore fouling of flat sheet nanofiltration and ultrafiltration membranes by NOM. *Proceedings of the International Conference on Membrane Technology for Waste Water Reclamation and Reuse*, Tel Aviv, Israel, 127–140.

- Gorenflo, A. (2003): Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Greenlee, L. F., Lawler, D. F., Freeman, B. D., Marrot, B., Moulin, P. (2009): Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Res.*, 43, 2317-2348.
- Guo, L., Nordmark, C. E., Spurlock, F. C., Johnson, B. R., Li, L., Lee, J. M., Goh, K. S. (2004): Characterizing dependence of pesticide load in surface water on precipitation and pesticide use for the Sacramento River watershed. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 3842-3852.
- Gupta, V. K., Hwang, S., Krantz, W. B., Greenberg, A. R. (2007): Characterization of nanofiltration and reverse osmosis membrane performance for aqueous salt solutions using irreversible thermodynamics. *Desalination*, 208, 1-18.
- Gwon, E., Yu, M., Oh, H., Ylee, Y. (2003): Fouling characteristics of NF and RO operated for removal of dissolved matter from groundwater *Water Res.*, 37, 2989-2997.
- Hagen, K. (2007): Membranverfahren in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung. *GWF, Wasser/Abwasser* 148, 806-807.
- Hagmeyer, G., Gimbel, R. (1998): Modeling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values. *Desalination*, 117, 247-256.
- Hanke, I., Singer, H., McArdell, C., Mural, R., Herold, T., Oechlin, R., Kipfer, R. (2007): Pharmaceuticals and pesticides in groundwater. *GWA*, 87, 187-196.
- Hansch, C., Leo, A., Hoekman, D. (1995): Exploring QSAR: hydrophobic, electronic and steric constants. American Chemical Society, Washington, USA.
- Hasson, D., Drak, A., Semiat, R. (2003): Induction times induced in an RO system by antiscalants delaying CaSO₄ precipitation. *Desalination*, 157, 193-207.
- Heberer, T. (2002): Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.*, 131, 5-17.
- Heberer, T. (2002a): Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J. Hydrol.*, 266, 175-189.
- Heberer, T. (2006): Verhalten von Arzneimittelrückständen bei der Abwasserreinigung. In: Frimmel, F. H., Müller, M. B. (Hrsg.), *Heil-Lasten - Arzneimittelrückstände in Gewässern*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- Heijman, S. G. J., Guo, H., Li, S., van Dijk, J. C., Wessels, L. P. (2009): Zero liquid discharge: Heading for 99 % recovery in nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 236, 357-362.
- Her, N., Amy, G., Jarusutthirak, C. (2000): Seasonal variations of nanofiltration (NF) foulants: identification and control. *Desalination*, 132, 143-160.
- Her, N., Amy, G., Plottu-Pecheux, A., Yoon, Y. (2007): Identification of nanofiltration membrane foulants. *Water Res.*, 41, 3936-3947.

- Hobbs, C., Hong, S., Taylor, J. (2006): Effect of surface roughness on fouling of RO and NF membranes during filtration of a high organic surficial groundwater. *J. Wat. Suppl.: Res. and Technol. - AQUA*, 55, 559-570.
- Hobby, R., Hagemeyer, G., Lange, B. and Gimbel, R. (2004): Application of an ultrafiltration pilot plant for the treatment of swimming pool water. *GWF, Wasser/Abwasser* 145, 700-704.
- Hoersch, P., Gorenflo, A., Fuder, C., Deleage, A., Frimmel, F. H. (2005): Biofouling of ultra- and nanofiltration membranes for drinking water treatment characterized by fluorescence in situ hybridization (FISH). *Desalination*, 172, 41-52.
- Hofmann, T., Baumann, T., Bundschuh, T., Kammer, F., Leis, A., Schmitt, D., Schäfer, T., Thieme, J., Totsche, K. U., Zänker, H. (2003): *Aquatische Kolloide I: Eine Übersichtsarbeit zur Definition, zu Systemen und zur Relevanz*. *Grundwasser*, 8, 203-212.
- Hong, S., Elimelech, M. (1997): Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 132, 159-181.
- Howe, K. J., Ishida, K. P., Clark, M. M. (2002): Use of ATR/FTIR spectrometry to study fouling of microfiltration membranes by natural waters. *Desalination*, 147, 251-255.
- Huber, S. A. (1998): Evidence for membrane fouling by specific TOC constituents. *Desalination*, 119, 229-234.
- Huber, S., Frimmel, F. H. (1992): A liquid chromatographic system with multidetection for the direct determination of hydrophilic organic compounds in natural waters. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342, 198-200.
- Huber, S. A., Frimmel, F.H. (1996): Size-exclusion chromatography with organic carbon detection (LC-OCD). A fast and reliable method for the characterization of hydrophilic organic matter in natural waters. *Vom Wasser*, 86, 277-90.
- Infektionsschutzgesetz IfSG (2000): Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen. *Bundesgesetzblatt Teil 1*, 33, 1045-1077.
- Ivnitsky, H., Katz, I., Minz, D., Volvovic, G., Shimoni, E., Kesselman, E., Semiat, R., Dosoretz, C. G. (2007): Bacterial community composition and structure of biofilms developing on nanofiltration membranes applied to wastewater treatment. *Water Res.*, 41, 3924-3935.
- Jacobasch, H. J., Schurz, J. (1988): Characterization of polymer surfaces by means of electrokinetic measurements. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 77, 40-48.
- Jacobasch, H.-J., Simon, F., Werner, C., Bellmann C. (1996): Bestimmung des Zetapotentials aus Strömungspotential- und Strömungsstrommessungen. *Technisches Messen*, 12, 447-452.
- Judd, S. J., Black, S. H. (2000): Disinfection by-product formation in swimming pool waters: a simple mass balance. *Water Res.*, 34, 1611-1619.
- Judd, S. J., Bullock, G. (2003): The fate of chlorine and organic materials in swimming pools. *Chemosphere*, 51, 869-879.
- Kakkis, E., Palmire, V. C., Strong, C. D., Bertsch, W., Hansch, C., Schirmer, U. (1984): Quantitative structure-activity relationships in the inhibition of photosystem II chloroplasts by phenylureas. *J. Agric. Food Chem.*, 32, 133-144.

- Kang, G., Gao, C., Chen, W., Jie, X., Cao, Y., Yuan, Q. (2007): Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane. *J. Membr. Sci.*, 300, 165-171.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. (2008): The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Res.*, 42, 3498-3518.
- Kaune, A., Knorrenschild, M., Kettrup, A. (1995): Predicting 1-octanol-water partition coefficient by high-performance liquid chromatography gradient elution. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 352, 303-12.
- Kedem, O., Katchalsky, A. (1958): Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to nonelectrolytes. *Biochim. Biophys. Acta*, 27, 229-246.
- Kim, H., Shim, J., Lee, S. (2002): Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water *Chemosphere*, 46, 123-130.
- Kim, T., Drewes, J. E., Scott Summers, R., Amy, G. L. (2007): Solute transport model for trace organic neutral and charged compounds through nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Water Res.*, 41, 3977-3988.
- Kimura, K., Amy, G., Drewes, J., Heberer, T., Kim, T., Watanabe, Y. (2003): Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *J. Membr. Sci.*, 227, 113-121.
- Kimura, K., Amy, G., Drewes, J., Watanabe, Y. (2003a): Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection *J. Membr. Sci.*, 221, 89-101.
- Kiso, Y., Sugiura, Y., Kitao, T., Nishimura, K. (2001): Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 192, 1-10.
- Knappe, P. (2008), TriSep Corporation: Persönliche Mitteilung (E-Mail am 21.10.2008).
- Kündig, W., Neukom, H., Deuel, H. (1961): Untersuchungen über Getreideschleimstoffe - II. Über die Gelierung wässriger Lösungen von Weizenmehlpentosanen durch Oxydationsmittel. *Helvetica Chimica Acta*, 114, 969-976.
- Küster, F. W., Thiel, A. (1985): Rechentafeln für die chemische Analytik. Walter de Gruyter, Berlin - New York.
- Kwon, Y., Tang, C. Y., Leckie, J. O. (2006): Change of membrane performance due to chlorination of crosslinked polyamide membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 5895-5902.
- La Rotonda, M. I., Amato, G., barbato, F., Silipo, C., Vittoria, A. (1983): Relationships between octanol-water partition data, chromatographic indexes and their dependence on pH in a set of nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR)*, 2, 68-173.

- Lankes, U., Mueller, M. B., Weber, M., Frimmel, F. H. (2009): Reconsidering the quantitative analysis of organic carbon concentrations in size exclusion chromatography. *Water Res.*, 43, 915-924.
- Laurie, R. D., Bercz, J. P., Wessendarp, T. K., Condie, L. W. (1986): Studies of the toxic interactions of disinfection by-products. *EHP, Environ. Health Perspect.*, 69, 203-207.
- Lee, H., Amy, G., Cho, J., Yoon, Y., Moon, S., Kim, I. (2001): Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter. *Water Res.*, 35(14), 3301-3308.
- Lee, S., Amy, G., Cho, J. (2004): Applicability of Sherwood correlations for natural organic matter (NOM) transport in nanofiltration (NF) membranes. *J. Membr. Sci.*, 240, 49-65.
- Lee, S., Cho, J., Elimelech, M. (2005): Combined influence of natural organic matter (NOM) and colloidal particles on nanofiltration membrane fouling. *J. Membr. Sci.*, 262, 27-41.
- Lee, S., Elimelech, M. (2007): Salt cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *Water Res.*, 41, 1134-1142.
- Lee, S., Lee C. (2000): Effect of operating conditions on CaSO₄ scale formation mechanism in nanofiltration for water softening. *Water Res.* 34, 3854-3866.
- Lee, S., Moon, J., Yim, S., Moon, S., Cho, J. (2002): The relationship between flux decline of NF membranes with NOM transport characteristics: convection versus diffusion. *Desalination*, 2147, 237-241.
- Li, J., Blatchley, I. (2007): Volatile Disinfection Byproduct Formation Resulting from Chlorination of Organic-Nitrogen Precursors in Swimming Pools. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 6732-6739.
- Li, Q., Elimelech, M. (2004): Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4683-4693.
- Liikanen, R., Kiuru, H., Peuravuori, J., Nystroem, M. (2005): Nanofiltration flux, fouling and retention in filtering dilute model waters. *Desalination*, 175, 97-109.
- Liikanen, R., Yli-Kuivila, J., Laukkanen, R. (2002): Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water. *J. Membr. Sci.*, 195, 265-276.
- Lin, C., Lin, A. Y., Sri Chandana, P., Tsai, C. (2009): Effects of mass retention of dissolved organic matter and membrane pore size on membrane fouling and flux decline. *Water Res.*, 43, 389-394.
- Linder, C., Kedem, O. (2005): History of nanofiltration membranes 1960 to 1990. In: Schäfer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D. (Hrsg.), *Nanofiltration - principles and applications*. Elsevier Advanced Technology, United Kingdom.
- Lipp, P. (2007): Bestandsaufnahme zum Betrieb von Mikro-/Ultrafiltrationsanlagen in der öffentlichen Wasserversorgung in Deutschland. *Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser* 33.

- Mänttari, M., Nyström, M. (2000): Critical flux in NF of high molar mass polysaccharides and effluents from the paper industry. *J. Membr. Sci.*, 170, 257-273.
- Melin, T., Rautenbach, R. (2007): *Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Metzger, U., Le-Clech, P., Stuetz, R., Frimmel, F., Chen, V. (2007): Characterisation of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes *J. Membr. Sci.*, 301, 180–189.
- Mitsutake, K. I., Iwamura, H., Shimizu, R., and Fujita, T. (1986): Quantitative structure-activity relationship of photosystem II inhibitors in chloroplasts and its link to herbicidal action. *J. Agric. Food Chem.*, 34, 725-732.
- Mohammad, A. W., Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N. A. (2007): Prediction of permeate fluxes and rejections of highly concentrated salts in nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 289, 40-50.
- Mulder, M. (1996): *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande.
- Mulder, M. H. V., van Voorthuizen, E. M., Peeters, J. M. M. (2005): Membrane characterization. In: Schäfer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D. (Hrsg.), *Nanofiltration - principles and applications*. Elsevier Advanced Technology, United Kingdom.
- Müller, M. B. (2004): *Bewertung von Anreicherungs- und Fraktionierungsverfahren für die strukturelle Charakterisierung der gelösten organischen Substanz in Gewässern*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Müller, S., Skibinski, B., Uhl, W. (2008): Einfluss durch Flockung/Ultrafiltration aufbereiteter Volumenströme auf die Partikelkonzentration in Schwimmbadenwasser. *Wasser 2008 (Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft)*, 28. -30. April 08, 309 - 314.
- Müller, U., Baldauf, G., Osmera, S., Götsche, R. (2009): Erfassung und Bewertung von Nanofiltrations- und Niederdruckumkehrosmosanlagen in der öffentlichen Wasserversorgung in Deutschland. *Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser* 39.
- Nakatsuka, S., Nakate, I., Miyano, T. (1996): Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. *Desalination*, 106, 55-61.
- Naylor, T. (1996): Polymer membranes - Materials, structures and separation performance. *Rapra Rev. Rep.*, 8, 1-48.
- Nazareth, R. I., Sokoloski, T. D., Witiak, D. T., 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.
- Nghiem, L. D., Schäfer, A. I. (2005): Trace contaminant removal with nanofiltration. In: Schäfer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D. (Hrsg.), *Nanofiltration - principles and applications*. Elsevier Advanced Technology, United Kingdom.

- Nghiem, L. D., Schäfer, A. I. (2006): Critical risk points of nanofiltration and reverse osmosis processes in water recycling applications. *Desalination*, 187, 303-312.
- Nghiem, L. D., Schäfer, A. I., Elimelech, M. (2005a): Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7698-7705.
- Nghiem, L. D., Schaefer, A. I., Elimelech, M. (2006a): Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane. *J. Membr. Sci.*, 286, 52-59.
- Nghiem, L. D., Hawkes, S. (2007): Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size. *Sep. Purif. Technol.*, 57, 176-184.
- Nghiem, L. D., Vogel, D., Khan, S. (2008): Characterising humic acid fouling of nanofiltration membranes using bisphenol A as a molecular indicator. *Water Res.*, 42, 4049-4058.
- Nightingale, E. R. (1959): Phenomenological theory of ion solvation - effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem.*, 63, 1381-1387.
- Nilson, J. A., DiGiano, F. A. (1996): Influence of NOM composition on nanofiltration. *J. - Am. Water Works Assoc.*, 88, 53-66.
- Norberg, D. (2003): Characterization and selection of RO/NF membranes for the treatment of highly organic brackish surface water. Master Thesis, University of Central Florida.
- Norberg, D., Hong, S., Taylor, J., Zhao, Y. (2007): Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes. *Desalination*, 202, 45-52.
- Nyström, M., Lindstrom, M., Matthiasson, E. (1989): Streaming potential as a tool in the characterization of ultrafiltration membranes. *Colloids Surf.*, 36, 297-312.
- Park, N., Cho, J. (2008): Natural organic matter diffusivity for transport characterizations in nanofiltration and ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 315, 133-140.
- Peeters, J. M. M., Boom, J. P., Mulder, M. H. V., Strathmann, H. (1998): Retention Measurements of Nanofiltration Membranes with Electrolyte Solutions, *J. Membr. Sci.*, 145, 199-209.
- Peters, T. (2004): Membranverfahren - Möglichkeiten und Grenzen für die Schwimmbeckenwasser-Aufbereitung. *A.B. Arch. Badew.* 57(3), 144 - 153.
- Peters, T., Kraume, M. (2005): Developments and prospects of pressure-driven membrane processes. *Chem. Ing. Tech.*, 77, 473-485.
- Plakas, K. V., Karabelas, A. J. (2009): Triazine retention by nanofiltration in the presence of organic matter: The role of humic substance characteristics. *J. Membr. Sci.*, 336, 86-100.
- Plakas, K. V., Karabelas, A. J., Wintgens, T., Melin, T. (2006): A study of selected herbicides retention by nanofiltration membranes - The role of organic fouling. *J. Membr. Sci.*, 284, 291-300.

- Radjenovic, J., Petrovic, M., Ventura, F., Barcelo, D. (2008): Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Res.*, 42, 3601-3610.
- Reemtsma, T., Jekel, M. (2006): Organic pollutants in the water cycle. Properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Reißmann, F., Schulze, E., Albrecht, V. (2005): Application of a combined UF/RO system for the reuse of filter backwash water from treated swimming pool water. *Desalination*, 178, 41-49.
- Rice, R. G., Gomez-Taylor, M. (1986): Occurrence of by-products of strong oxidants reacting with drinking water contaminants - scope of the problem. *EHP, Environ. Health Perspect.*, 69, 31-44.
- Richardson, S. D. (2007): Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.* 79, 4295-4323.
- Richardson, S. D. (2008): Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.* 80, 4373-4402.
- Ridgway, H. F., Justice, C. A., Whittaker, C., Argo, D. G., Olson, B. H. (1984): Biofilm fouling of RO membranes - its nature and effect on treatment of water for reuse. *J. - Am. Water Works Assoc.*, 76, 94-102.
- Rohmann, U. (1993): Grundlagen des „Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts“. In: DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung, Band 5: Wasserchemie für Ingenieure. R. Oldenbourg Verlag GmbH, München.
- ROSA (2006): Reverse Osmosis System Analysis Version 6.1. DOW Water & Process Solutions.
- Rupprich, W. (2008), Microdyn Nadir: Persönliche Mitteilung (E-Mail am 24.10.2008).
- Saito, H., Koyasu, J., Yoshida, K., Shigeoka, T., Koike, S. (1993): Cytotoxicity of 109 chemicals to goldfish GFS cells and relationships with 1-octanol/water partition coefficient. *Chemosphere* 26, 1015-1028.
- Sangster, J. (1994): Phase diagrams and thermodynamic properties of binary organic systems based on 1,2-, 1,3-, 1,4-diaminobenzene or benzidine. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23, 295-338.
- Sangster Research Lab (2008): LOGKOW, Canadian National Committee for CODATA, <http://logkow.cisti.nrc.ca/logkow/search.html>. Zugriff Februar 2008.
- Saravia, F., Zwiener, C., Frimmel, F. (2006): Interactions between membrane surface, dissolved organic substances and ions in submerged membrane filtration. *Desalination*, 192, 280-287.
- Schafer, M. L., Peeler, J. T., Gardner, W. S., Campbell, J. E. (1969): Pesticides in drinking water. Waters from the Mississippi and Missouri Rivers. *Environ. Sci. Technol.*, 3, 1261-1269.

Schäfer, A. I., Andritsos, N., Karabelas, A. J., Hoek, E. M. V., Schneider, R., Nyström, M. (2005): Fouling in nanofiltration. In: Schäfer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D. (Hrsg.), *Nanofiltration - principles and applications*. Elsevier Advanced Technology, United Kingdom.

Schäfer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D. (1998): Nanofiltration of natural organic matter: removal, fouling and the influence of multivalent ions. *Desalination*, 118, 109-122.

Schäfer, A., Fane, A., Waite, T. (2000): Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters. *Desalination*, 131, 215-224.

Schäfer, A., Nghiem, L., Waite, T. (2003): Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 182-188.

Schäfer, A., Pihlajamäki, A., Fane, A., Waite, M. (2004): Natural organic matter removal by nanofiltration: effects of solution chemistry on retention of low molar mass acids versus bulk organic matter. *J. Membr. Sci.*, 242, 73-85.

Schaep, J., Vandecasteele, C. (2001): Evaluating the charge of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 188, 129-136.

Schlögl, R. (1966): Membrane Permeation in systems far from equilibrium. *Ber. Bunsenges.*, 70(4), 400-414.

Schock, G., Miguel, A. (1987): Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules. *Desalination*, 64, 339-352.

SciFinder Scholar (2007). American Chemical Society. Version 2007.

Seidel, A., Elimelech, M. (2002): Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control. *J. Membr. Sci.*, 203, 245-255.

Sharp, E., Parsons, S., Bruce, J. (2006): Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. *Sci. Total Environ.*, 363, 183-194.

Sherwood, T. K., Brian, P. L. T., Fisher, R. E., Dresner, L. (1965): Salt concentration at phase boundaries in desalination by reverse osmosis. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4, 113-118.

Shim, Y., Lee, H., Lee, S., Moon, S., Cho, J. (2002): Effects of natural organic matter and ionic species on membrane surface charge. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3864-3871.

Shon, H. K., Smith, P. J., Vigneswaran, S., Ngo, H. H. (2007): Effect of a hydrodynamic cleaning of a cross-flow membrane system with a novel automated approach. *Desalination*, 202, 351-360.

Simon, A., Nghiem, L. D., Le-Clech, P., Khan, S. J., Drewes, J. E. (2009): Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes. *J. Membr. Sci.*, 340, 16-25.

Smoluchowski, M. (1905): Zur Theorie der elektrischen Kataphorese und der Oberflächenleitung. *Physikalische Zeitschrift*, 17, 529-531.

- Soice, N. P., Greenberg, A. R., Krantz, W. B., Norman, A. D. (2004): Studies of oxidative degradation in polyamide RO membrane barrier layers using pendant drop mechanical analysis. *J. Membr. Sci.*, 243, 345-355.
- Sontheimer, H., Spindler, P., Rohmann, U. (1980): *Wasserchemie für Ingenieure*. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH).
- Specht, C., Frimmel, F. H. (2000): Specific interactions of organic substances in size-exclusion chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2361-2366.
- Spiegler, K. S., Kedem, L. (1966): Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. *Desalination*, 1, 311-326.
- Squillace, P. J., Scott, J. C., Moran, M. J., Nolan, B. T., Kolpin, D. W. (2002): VOCs, pesticides, nitrate, and their mixtures in groundwater used for drinking water in the United States. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1923-1930.
- SRC (2008): Interactive LogKow (KowWin) Demo, Syracuse research corporation. <http://www.srcinc.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=385>. Zugriff im Februar 2008.
- SRC (2008a): Interactive PhysProp Database Demo, Syracuse research corporation. <http://www.srcinc.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=386>. Zugriff im Februar 2008.
- Stade, E. (1992): *Membranen und Membranprozesse – Grundlagen und Anwendungen*. VCH Verlag, Weinheim.
- Stauder, S., Baldauf, G. (2004): Zur Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser: Erfassung und Bewertung der gegenwärtig eingesetzten Technologien. *A. B. Arch. Badew.* 57, 36-40.
- Steinle-Darling, E., Reinhard, M. (2008): Nanofiltration for trace organic contaminant removal: Structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5292-5297.
- Stoller, M., Chianese, A. (2006): Optimization of membrane batch processes by means of the critical flux theory. *Desalination*, 191, 62-70.
- Stumm, W., Morgan, J. J. (1981): *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley & Sons, New York.
- Sturm, S., Kiefer, J., Eichhorn, E. (2007): Befunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwässern und deren Eintragspfade - Bedeutung für die Wasserwirtschaft und das Zulassungsverfahren. *Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser* 31, 185-311.
- Stuart, B. H. (2004): *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Chinchester, USA.
- Takacs-Novak, K., Noszal, B., Toekes-Koevesdi, M., Szasz, G. (1995): Acid-base Properties of Terbutaline in Terms of Protonation Macro- and Microconstants. *J. Pharm. Pharmacol.*, 47, 431-435.
- Ternes, T. A. (1998): Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.*, 32, 3245-3260.

- Ternes, T., Siegrist, H., Joss, A. (2006): Vorkommen und Herkunft von Arzneistoffen in Fließgewässern. In: Frimmel, F. H., Müller, M. B. (Hrsg.), Heil-Lasten - Arzneimittelrückstände in Gewässern. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- Thurman, E. M. (1985): Organic geochemistry of natural waters. Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publishers, Dordrecht, Niederlande.
- Tomlin, C. (1994): The Pesticide Manual, 10th edition. British Crop Protection Council, Farnham, UK.
- Tran, T., Bolto, B., Gray, S., Hoang, M., Ostarcevic, E. (2007): An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant. *Water Res.*, 41, 3915-3923.
- Tran-Ha, M. H., Santos, V., Wiley, D. E. (2005): The effect of multivalent cations on membrane-protein interactions during cleaning with CTAB. *J. Membr. Sci.*, 251, 179-188.
- TrinkwV (2011): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001 (BGBl. I, S. 959), Fassung der Bekanntmachung vom 28. November 2011 (BGBl. I S. 2370), die durch Artikel 2 Absatz 19 des Gesetzes vom 22. Dezember 2011 (BGBl. I S. 3044) geändert worden ist.
- UBA (2011): Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001, 16. Änderung, Stand: November 2011. Umweltbundesamt.
- UN Water (2009): Water in a changing world. The United Nations world water development report 3. UNESCO Publishing: <http://publishing.unesco.org/>, ISBN: 978-9-23104-095-5.
- Urase, T., Sato, K. (2007): The effect of deterioration of nanofiltration membrane on retention of pharmaceuticals. *Desalination*, 202, 385-391.
- Van der Bruggen, B., Braeken, L., Vandecasteele, C. (2002): Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds. *Desalination*, 147, 281-288.
- Van der Bruggen, B., Maenttaeri, M., Nystroem, M. (2008): Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them. A review. *Sep. Purif. Technol.*, 63, 251-263.
- Van der Bruggen, B., Schaep, J., Maes, W., Wilms, D., Vandecasteele, C. (1998): Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters. *Desalination*, 117, 139-147.
- Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C. (2002): Modelling of the retention of uncharged molecules with nanofiltration. *Water Res.*, 36, 1360-1368.
- Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C. (2003): Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environ. Pollut.*, 122, 435-445.
- Vankelecom, I. F. J., de Smet, K., Gevers, L. E. M., Jacobs, P. A. (2005): Nanofiltration membrane materials and preparation. In: Schäfer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D. (Hrsg.), *Nanofiltration - principles and applications*. Elsevier Advanced Technology, United Kingdom.

- Vasan, S. S., Field, R. W. (2006): On maintaining consistency between the film model and the profile of the concentration polarization layer. *J. Membr. Sci.*, 279, 434-438
- Verliefde, A. R. D. (2008a): Rejection of organic micropollutants with high pressure membranes (NF/RO). Dissertation, Delft University of Technology.
- Verliefde, A., Cornelissen, E., Amy, G., Van der Bruggen, B., van Dijk, H. (2007): Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. *Environ. Pollut.*, 146, 281-289.
- Verliefde, A. R. D., Cornelissen, E. R., Heijman, S. G. J., Hoek, E. M. V., Amy, G. L., Van der Bruggen, B., van Dijk, J. C. (2009): Influence of solute-membrane affinity on rejection of uncharged organic solutes by nanofiltration membranes. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2400-2406.
- Verliefde, A. R. D., Cornelissen, E. R., Heijman, S. G. J., Petrinic, I., Luxbacher, T., Amy, G. L., Van der Bruggen, B., van Dijk, J. C. (2009a): Influence of membrane fouling by (pretreated) surface water on rejection of pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 330, 90-103.
- Verliefde, A. R. D., Cornelissen, E. R., Heijman, S. G. J., Verberk, J. Q. J. C., Amy, G. L., Van der Bruggen, B., van Dijk, J. C. (2008): The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, 322, 52-66.
- Verliefde, A. R. D., Heijman, S. G. J., Cornelissen, E. R., Amy, G., Van der Bruggen, B., van Dijk, J. C. (2007a): Influence of electrostatic interactions on the rejection with NF and assessment of the removal efficiency during NF/GAC treatment of pharmaceutically active compounds in surface water. *Water Res.*, 41, 3227-3240.
- Villanueva, C. M., Cantor, K. P., Grimalt, J. O., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A., Garcia-Closas, R., Serra, C., Carrato, A., Castano-Vinyals, G., Marcos, R., Rothman, N., Real, F. X., Dosemeci, M., Kogevinas, M. (2007): Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools. *Am. J. Epidemiol.*, 165, 148-156.
- Villanueva, C. M., Gagniere, B., Monfort, C., Nieuwenhuijsen, M. J., Cordier, S. (2007a): Sources of variability in levels and exposure to trihalomethanes. *Environ. Res.*, 103, 211-220.
- Vrijenhoek, E. M., Hong, S., Elimelech, M. (2001): Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 188, 115-128.
- Vrouwenvelder, J. D., Graf von der Schulenburg, D. A., Kruithof, J. C., Johns, M. L., van Loosdrecht, M. C. M. (2009): Biofouling of spiral-wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: A feed spacer problem. *Water Res.*, 43, 583-594.
- Vrouwenvelder, J. D., van Paassen, J. A. M., van Agtmaal, J. M. C., van Loosdrecht, M. C. M., Kruithof, J. C. (2009a): A critical flux to avoid Biofouling of spiral wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: Fact or fiction? *J. Membr. Sci.*, 326, 36-44.
- Walse, S. S., Mitch, W. A. (2008): Nitrosamine carcinogens also swim in chlorinated pools. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 1032-1037.

- Wang, C., Xang, F., Liu, L., Fu, Z., Xue, Y. (2009): Hydrophilic and antibacterial properties of polyvinyl alcohol/4-vinylpyridine graft polymer modified polypropylene non-woven fabric membranes. *J. Membr. Sci.*, 345, 223-232.
- Watters, J. C., Klein, E., Fleischman, M., Roberts, J. S., Hall, B. (1986): Rejection spectra of reverse osmosis membranes degraded by hydrolysis or chlorine attack. *Desalination*, 1986, 60, 93-110.
- Weis, A., Bird, M. R., Nyström, M. (2003): The chemical cleaning of polymeric UF membranes fouled with spent sulphite liquor over multiple operational cycles. *J. Membr. Sci.*, 216, 67-79.
- Whittaker, C., Ridgway, H., Olson, B. H. (1984): Evaluation of cleaning strategies for removal of biofilms from reverse-osmosis membranes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 48, 395-403.
- Wijmans, J. G., Baker, R. W. (1995): The solution-diffusion model: a review. *J. Membr. Sci.* 107, 1-21.
- WRRL (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie).
- Wu, C., Witter, J. D., Spongberg, A. L., Czajkowski, K. P. (2009): Occurrence of selected pharmaceuticals in an agricultural landscape, western Lake Erie basin. *Water Res.*, 43, 3245-3260.
- Xu, P., Drewes, J. (2006): Viability of nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranes for multi-beneficial use of methane produced water. *J. Membr. Sci.*, 53, 67-76.
- Xu, P., Drewes, J., Kim, T., Bellona, C., Amy, G., Schulze, E. (2006): Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. *J. Membr. Sci.*, 279, 165-175.
- Yamamura, H., Kimura, K., Okajima, T., Tokumoto, H., Watanabe, Y. (2008): Affinity of Functional Groups for Membrane Surfaces: Implications for Physically Irreversible Fouling. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5310-5315.
- Yangali-Quintanilla, V., Kim, T. U., Kennedy, M., Amy, G. (2008): Modeling of RO/NF membrane rejections of PhACs and organic compounds: a statistical analysis. *Drinking Water Engineering and Science (DWES)*, 1, 7-15.
- Yangali-Quintanilla, V., Sadmani, A., McConville, M., Kennedy, M., Amy, G. (2009): Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes. *Water Res.*, 43, 2349-2362.
- Yoon, Y., Westerhoff, P., Yoon, J., Snyder, S. A. (2004): Removal of 17 β -estradiol and fluoranthene by nanofiltration and ultrafiltration. *J. Environ. Eng.*, 130, 1460-1467.
- Zhang, Y., Van der Bruggen, B., Chen, G. X., Braeken, L., Vandecasteele, C. (2004): Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix. *Sep. Purif. Technol.*, 2004, 38, 163-172.

Zhu, H., Nyström, M. (1998): Cleaning results characterized by flux, streaming potential and FTIR measurements. *Coll. Surf. A*, 138, 309-321.

Zhu, X., Elimelech, M. (1997): Colloidal Fouling of Reverse Osmosis Membranes: Measurements and Fouling Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3654-3662.

Zularisam, A. W., Ismail, A. F., Salim, R. (2006): Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review. *Desalination*, 194, 211-231.

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

Zwiener, C., Glauner, T., Frimmel, F. H. (2000): Biodegradation of pharmaceutical residues investigated by SPE-GC/ITD-MS and on-line derivatization. *J. High Resolut. Chrom.*, 23, 474-478.

Zwiener, C., Richardson, S. D., De Marini, D. M., Grummt, T., Glauner, T., Frimmel, F. H. (2007): Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 363-372.

10 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

10.1 Lateinische Buchstaben

A	Flächeninhalt	m^2
a	Aktivität	-
B	Membrankonstante	m/s
b	Beweglichkeit	$(\text{mol s})/\text{kg}$
b_{FK}	Breite des Feedkanals	m
c	Stoffmengenkonzentration	mol/L
d_{F}	Dicke eines Spacerfilaments	m
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
E	Entfernung von Deckschichtbestandteilen während eines Reinigungsschritts	
h	Höhe	m
J	Lösemittelflux durch die Membran	$\text{L}/(\text{m}^2 \text{ s})$
\bar{J}	Molarer Flux durch die Membran	$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$
k	Stoffübergangskoeffizient	m/s
k_{r}	Geschwindigkeitskonstante (Reaktion 1. Ordnung)	$1/\text{s}$
$K_{\text{S4,3}}$	Säurekapazität	mol/L
$K_{\text{B8,2}}$	Basenkapazität	mol/L
L	Länge	m
L_{p}	Membrankonstante, molare Permeabilität	$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s bar})$
l_{m}	Maschenweite des Spacers	m

M	Molmasse	g/mol
n	Anzahl der Messpunkte	-
p	Druck	bar
Δp	Transmembrane Druckdifferenz	bar
P	Permeabilität	L/(m ² s bar)
Q	Volumenstrom	L/h
r	Radius	m
r_{DOC}	Residuum (hier: $\rho(\text{DOC}_{\text{berechnet}}) - \rho(\text{DOC}_{\text{on-line}})$)	mg/L
R	Rückhalt	-
T	Temperatur	°C oder K
V	Volumen	m ³
v	Geschwindigkeit	m/s
\bar{V}_i	molares Volumen	m ³ /mol
W	Widerstand	1/m
X	Entfernung eines Belastungsstoffs in der Schwimmbeckenaufbereitung während eines Durchgangs	%
x	Ortskoordinate	m
x_M	Membrandicke (aktive Schicht)	m
z	Ionenwertigkeit	-

10.2 Griechische Buchstaben

δ	Grenzschichtdicke	m
Δ	Ausbeute	
ε	Porosität im Anströmquerschnitt	-
ε_i	Dielektrizitätskonstante eines Mediums	-
ε_0	Permittivität des Vakuums	F/m
η	dynamische Viskosität	kg/(m s)
κ	spezifische elektrische Leitfähigkeit	S/cm
λ	Verteilungskoeffizient	-
μ	chemisches Potenzial	J/mol
ν	kinematische Viskosität	m ² /s
π	osmotischer Druck	bar

θ	statischer Kontaktwinkel	°
ρ	Massenkonzentration	g/L
Φ	Fehler	-
φ	elektrochemisches Potenzial	V
ω	Rührgeschwindigkeit	1/s

10.3 Indizes

A	Adsorption
AB	Aufbereitung
B	Badegast, Schwimmer
C	Kuchenbildung (engl.: <i>cake formation</i>)
CP	Konzentrationspolarisation (engl.: <i>concentration polarization</i>)
DS	Deckschicht
EX	Wasseraustausch (engl.: <i>exchange</i>)
F	Feed (Rohwasser, Zulauf)
FK	Feedkanal
FW	Frischwasser
G	Gelschichtbildung
irr	irreversibel
K	Konzentrat
M	Membran, Membranoberfläche
P	Permeat
PF	Porenfouling
pool	Schwimmbecken (engl.: <i>pool</i>)
rev	reversibel
S	gelöste Substanz
SP	Spacer
vis	Besucherzahl (engl.: <i>visitors</i>)

10.4 Akronyme

AAC	Ammoniumacetat
-----	----------------

ACN	Acetonitril
AFM	Atomkraftmikroskopie (engl.: <i>atomic force microscopy</i>)
AOP	engl.: <i>advanced oxidation processes</i>
AOX	an Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogene
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl.: <i>attenuated total reflexion</i>)
CA	Celluloseacetat
CF	Überströmung (engl.: <i>cross-flow</i>)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CWF	Reinwasserflux (engl.: <i>clean water flux</i>)
DI	demineralisiert (engl.: <i>deionized</i>)
DNP	Desinfektionsnebenprodukte
DOM	gelöste organische Substanz (engl.: <i>dissolved organic matter</i>)
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EPS	extrazelluläre Polysaccharide (engl.: <i>extra-cellular polysaccharides</i>)
FTIR	Fouriertransformations-Infrarot-Spektroskopie
IEP	isoelektrischer Punkt
LPRO	Niederdruckumkehrosiose (engl.: <i>low pressure reverse osmosis</i>)
MBR	Membranbioreaktor
MS	Modellsubstanzen
MWCO	<i>molecular weight cut-off</i> (Trenngrenze einer Membran)
NF	Nanofiltration
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NOM	natürliche organische Substanz (engl.: <i>natural organic matter</i>)
NTU	Nephelometrischer Trübungswert (engl.: <i>nephelometric turbidity unit</i>)
PA	Polyamid
PE	Polyester
PES	Polyethersulfon
PhAC	pharmazeutisch aktive Substanz (engl.: <i>pharmaceutically active compound</i>)
POP	persistente organische Schadstoffe (engl.: <i>persistent organic pollutants</i>)
PPI	Polypiperazinamid
PS	Polysulfon

REM	Rasterelektronenmikroskopie
RMS	Quadratisches Mittel, hier: Mittelrauwert (engl.: <i>root mean square</i>)
SBWA	Schwimmbeckenwasseraufbereitung
SDS	Natriumdodecylsulfat, engl.: <i>Sodium Dodecyl Sulfate</i>
SEC-OCD	Größenausschlusschromatographie mit Detektion von organischem Kohlenstoff (engl.: <i>size exclusion chromatography organic carbon detection</i>)
SF	Sandfilter
SMP	lösliche mikrobiologische Produkte (engl.: <i>soluble microbiological products</i>)
S/N	Signal-zu-Rausch (engl.: <i>signal-to-noise</i>)
SUVA	spezifische UV-Absorption
TFC	Dünnschicht-Komposit-Membran (engl.: <i>thin-film-composite</i>)
THM	Trihalogenmethane
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose

10.5 Konstanten

F	Faradaykonstante (96 485 C/mol)
\Re	ideale Gaskonstante (8,314 J/(mol K))

11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Thematische Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit.	3
Abbildung 1.2:	Strukturierung der vorliegenden Arbeit.	3
Abbildung 2.1:	Typische Trenngrenzen und Betriebsdrücke druckgetriebener Membranverfahren zur Trennung wässriger Lösungen (verändert nach MELIN UND RAUTENBACH 2007).	14
Abbildung 2.2:	Schematische Darstellung eines cross-flow Membranprozesses. Q_F , Q_P , Q_K : Feed-, Permeat- und Konzentratvolumenstrom.	15
Abbildung 2.3:	Konzentrationsprofil einer Substanz i an der Membran unter stationären Bedingungen. δ : Dicke der laminaren Grenzschicht (Verändert nach MULDER 1996, SCHÄFER ET AL. 2005).	26
Abbildung 3.1:	Strukturformeln der untersuchten Modellsubstanzen in undissoziiertem Zustand.....	57
Abbildung 3.2:	Schematischer Aufbau der Rührzellenversuche. PI: Druckanzeige; TI: Temperaturanzeige; FI: Flussmessung; : Membranen.....	60
Abbildung 3.3:	Fließbild der Anlage 2 im batch-Betrieb. LC: Kontrolle des Flüssigkeitsstands im Tank; M: Pumpenmotor; TI: Temperaturanzeige; PI: Druckanzeige; FI: Anzeige des Volumenstroms WI: Anzeige der Masse.	62
Abbildung 3.4:	Fließbild der Anlage 1 im Durchlaufbetrieb (Schwimmbad). TI, PI, FI: Anzeigen von Temperatur, Druck und Fluss; LC: Kontrolle des Flüssigkeitsstandes im Tank; M: Pumpenmotor (verändert nach Gorenflo 2003).	64
Abbildung 3.5:	Vereinfachtes Schema eines Schwimmbeckenwasserkreislaufs mit konventioneller Aufbereitung. Q_{FW} : Frischwasserzufuhr, Q_{EX} : Wasseraustausch, Q_{AB} : Aufbereitungsvolumenstrom, L_B : Belastungseintrag durch die Schwimmer.....	66
Abbildung 3.6:	Einteilung der Membranen für die Charakterisierung des Foulings.	69

Abbildung 3.7:	Vorgehensweise bei der Deckschichtanalyse.	71
Abbildung 4.1:	Bestimmung des MWCO der Membranen DK (a) und NP 030 (b). Symbole: Messwerte; durchgezogene Linien: Anpassung der experimentellen Daten; gestrichelte Linie: 90 % Rückhalt; Pfeil: ermittelter MWCO der Membran.	83
Abbildung 4.2:	Zetapotenzial der Membranen a) NF, b) NP 030, c) SB 90 und d) XN 45 bei verschiedenen pH-Werten ($c(\text{KCl}) = 0,001 \text{ mol/L}$, Raumtemperatur). Symbole: Messwerte; Linien: Anpassung der experimentellen Daten.	88
Abbildung 4.3:	Topografien der Membranen a) NF, b) XN 45, c) SB 90 und d) NP 030 (AFM-Analyse im Tapping Mode TM ; Kantenlänge: $3 \mu\text{m}$).	90
Abbildung 4.4:	Strukturformeln von Monomeren, die bei der Herstellung verschiedener NF-Membranen eingesetzt werden: a) aliphatisch/aromatische FILMTEC TM Polyamid NF-Membran, auch als Polypiperazinmembran bezeichnet (DOW 2010); b) quervernetztes, vollaromatisches Polyamid nach NAYLOR (1996); c) Polysulfon (Stützschicht) nach NAYLOR (1996); d) Celluloseacetat (NAYLOR 1996); e) Polyethersulfon (NAYLOR 1996).	92
Abbildung 4.5:	ATR-FTIR Spektren der PPI- und PA-Membranen NF, NF 270, DK, DL, XN 45.	93
Abbildung 4.6:	ATR-FTIR Spektren der PES- und CA-Membranen NP 030, SB 90, CG.	94
Abbildung 5.1:	Anfangsflux J_0 (gefüllte Symbole) der Membranen NF 270, DL und DK bei Filtration von mit Huminstoffen versetztem Albwasser ($v_{\text{CF}} = 0,22 \text{ m/s}$; $\rho(\text{DOC}) = 14 \text{ mg/L}$) und unterschiedlichen Betriebsdrücken im Vergleich zum CWF (leere Symbole mit Trendlinie).	97
Abbildung 5.2:	Einfluss eines Filtrationsstops auf den relativen Flux bei der NF von Oberflächenwasser (Membran: NF 270; $\rho(\text{DOC}) = 10 \text{ mg/L}$; $p = 10 \text{ bar}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$). Dauer des Filtrationsstops: ca. 8 Stunden.	98
Abbildung 5.3:	Flux der Membranen NF 270, DL und DK bei Filtration von mit NOM versetztem Albwasser. $v_{\text{CF}} = 0,22 \text{ m/s}$; $\rho(\text{DOC}) = 14 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$. a) $p = 8 \text{ bar}$; b) $p = 16 \text{ bar}$; c) $p = 20 \text{ bar}$	99
Abbildung 5.4:	Flux der Membranen NF 270, DL und DK bei Filtration von mit NOM versetztem Albwasser. $v_{\text{CF}} = 0,22 \text{ m/s}$; $\rho(\text{DOC}) = 14 \text{ mg/L}$	101
Abbildung 5.5:	Einfluss des Anfangsfluxes J_0 und des Drucks p auf den relativen Flux der Membranen NF 270, DK und DL nach Filtration von 5 m^3 Permeatvolumen pro m^2 Membranfläche (Rohwasser: mit NOM versetztes Albwasser; $v_{\text{CF}} = 0,2 \text{ m/s}$; $\rho(\text{DOC}) = 14 \text{ mg/L}$).	102

Abbildung 5.6: Einfluss des Membranwiderstands (a, b) und des Zetapotenzials (c, d) auf den Foulingwiderstand der Membranen NF 270, DK und DL nach Filtration von 5 m³ Permeatvolumen pro m² Membranfläche (Rohwasser: Alb+NOM; v_{CF} = 0,22 m/s; ρ(DOC) = 14 mg/L; pH = 7). Linke Spalte: Vergleich bei gleichem Druck; rechte Spalte: Vergleich bei gleichem Anfangsflux. 103

Abbildung 5.7: Einfluss von a) Anfangsflux und b) Druck auf den Foulingwiderstand der Membranen NF 270, DK und DL nach Filtration von 5 m³ Permeatvolumen pro m² Membranfläche (Rohwasser: Alb+NOM; v_{CF} = 0,22 m/s; ρ(DOC) = 14 mg/L)..... 105

Abbildung 5.8: Zusammenhang zwischen Masse und Zusammensetzung der Deckschichten und dem bis zum Versuchsende entstandenen zusätzlichen Widerstand: a) Masse (Wägung), b) Calcium, c) Eisen, d) Silicium. Rohwasser (Mittelwerte aller Versuche): ρ(DOC) = 14 mg/L; ρ(Ca²⁺) = 14 mg/L; ρ(Feⁿ⁺) = 0,2 mg/L; ρ(Si) = 2,6 mg/L. 106

Abbildung 5.9: Zusammenhang zwischen der Menge an Wasserinhaltsstoffen in der Membranstruktur und dem bis zum Versuchsende entstandenen zusätzlichen Widerstand: a) organischer Kohlenstoff, b) Calcium, c) Eisen, d) Silicium. Rohwasser (Mittelwerte aller Versuche): ρ(DOC) = 14 mg/L; ρ(Ca²⁺) = 14 mg/L; ρ(Feⁿ⁺) = 0,2 mg/L; ρ(Si) = 2,6 mg/L. 108

Abbildung 5.10: Einfluss a) der Überströmungsgeschwindigkeit und b) der DOC-Konzentration auf den relativen Flux der Membranen NF 270, DK und DL nach Filtration von 5 m³ Permeatvolumen pro m² Membranfläche (Rohwasser: Albwasser, Zugabe von NOM bei ρ(DOC) = 11 mg/L; p = 20 bar; T = 20 °C. a) ρ(DOC) = 11 mg/L; b) v_{CF} = 0,27 m/s). 109

Abbildung 5.11: Relativer Flux nach den Adsorptions- und Filtrationsversuchen in der Rührzelle. HO: Hohlochseewasser mit demineralisiertem Wasser (Verhältnis 1:1), „HO+Alb“: Hohlochseewasser und Albwasser (Verhältnis 57:73), ρ(DOC) = 10 mg/L. Membran: NF 270. 111

Abbildung 5.12: Kontaktwinkel der Membran NF 270 nach den Adsorptions- und Filtrationsversuchen in der Rührzelle im Vergleich zur neuen Membran. HO: Hohlochseewasser mit demineralisiertem Wasser (Verhältnis 1:1), „HO +Alb“: Hohlochseewasser und Albwasser (Verhältnis 57:73). ρ(DOC) = 10 mg/L. 112

Abbildung 5.13: CWF vor einem alkalischen Reinigungsschritt (VR, NaOH 0,01 mol/L), nach der Reinigung (NR) und zu Versuchsende (VE) bei Filtration natürlicher Wässer (Filtration: p = 10 bar; T = 20 °C; t = 140 h. Reinigung: p = 2 bar; v_{CF} = 0,27 m/s; T = 20 °C; t = 30 min). 115

Abbildung 5.14:	REM-Aufnahme einer Deckschicht nach Filtration von Grundwasser Vergrößerung (a) und EDX-Analyse eines Kristalls (b).	118
Abbildung 5.15:	Entfernung verschiedener Deckschichtbestandteile während saurer und alkalischer Reinigungszyklen. Filtration: Grundwasser, 4 bar, 20 °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s, 150 h. Reinigung: 2 bar, 20 °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s, 30 Minuten, 0,01 mol/L NaOH oder 0,01 mol/L HCl-Lösung. Kombination: NaOH - HCl - NaOH, jeweils 30 Minuten.....	119
Abbildung 5.16:	REM-Aufnahme der Membran NF 270 nach Filtration von Oberflächenwasser („HO+Alb“). Rohwasserzusammensetzung und Versuchsbedingungen während der Filtration siehe Tabelle 5.6.	121
Abbildung 5.17:	Fotografien von Membrandeckschichten nach Filtration von HO- und Albwasser (a) sowie nach einem alkalischen Reinigungsschritt (b). Rohwasserzusammensetzung und Versuchsbedingungen während Filtration und Reinigung siehe Tabelle 5.4.....	121
Abbildung 5.18:	REM-Aufnahmen der Membran NF 270 mit Deckschicht im Querschnitt nach Filtration von HO- und Albwasser (a, b) sowie nach einem alkalischen Reinigungsschritt (c, d). Rohwasserzusammensetzung und Versuchsbedingungen während Filtration und Reinigung siehe Tabelle 5.6.	122
Abbildung 5.19:	SEC/OCD-Chromatogramm des Rohwassers („HO+Alb“) und Unterteilung in verschiedene Fraktionen.....	125
Abbildung 5.20:	SEC/OCD-Chromatogramme von Hohlohseewasser bei unterschiedlichen Ionenstärken (Leitfähigkeit eingestellt durch Zugabe von Phosphatpuffer). b: OC-Signale normiert auf die Chromatogrammflächen.	127
Abbildung 5.21:	SEC/UV-Chromatogramme von Hohlohseewasser bei unterschiedlichen Ionenstärken (Leitfähigkeit eingestellt durch Zugabe von Phosphatpuffer). b: UV-Signale normiert auf die Chromatogrammflächen.	128
Abbildung 5.22:	SEC/OCD-Chromatogramme von Feed und Permeat (a), Reinigungslösungen (b) und Deckschichten (DS) vor und nach der Reinigung (c) für die NF von Oberflächenwasser („HO+Alb“). Rohwasserzusammensetzung und Versuchsbedingungen während Filtration und Reinigung siehe Tabelle 5.4.	130
Abbildung 5.23:	SEC/OCD-Chromatogramme von Feed und Reinigungslösung (a) sowie Deckschichten vor und nach der Reinigung (b) für die NF von Oberflächenwasser („HO+Alb“). Rohwasserzusammensetzung und Versuchsbedingungen während Filtration und Reinigung siehe Tabelle 5.4. OC-Signale auf die Chromatogrammflächen normiert.	131
Abbildung 5.24:	Relativer Flux in Abhängigkeit vom filtrierten Permeatvolumen während der NF von Schwimmbeckenwasser. $p = 10$ bar.	136

Abbildung 5.25: Masse an organischem Kohlenstoff (OC) und unterschiedlichen Elementen (i) in den Deckschichten bezogen auf die aktive Membranfläche in m^2 ($m_{DS, spez.}$). Betriebsbedingungen während der Filtrationsexperimente: 10 bar; 26,7 °C. a) $v_{CF} = 0,25$ m/s; $t_{Betrieb} = 850$ h. b) $v_{CF} = 0,12$ m/s; $t_{Betrieb} = 670$ h..... 139

Abbildung 5.26: Masse an organischem Kohlenstoff (OC) und unterschiedlichen Elementen (i) in den Deckschichten bezogen auf die aktive Membranfläche in m^2 und auf das filtrierte Permeatvolumen in L. Betriebsbedingungen während der Filtrationsexperimente: 10 bar; 26,7 °C. a) $v_{CF} = 0,25$ m/s; $t_{Betrieb} = 850$ h. b) $v_{CF} = 0,12$ m/s; $t_{Betrieb} = 670$ h. 140

Abbildung 5.27: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren verschiedener Membrandeckschichten nach Filtration von Schwimmbeckenwasser (850 Stunden, Versuch A). a) und b): REM-Aufnahmen organischer Strukturen (SB 90 bzw. XN 45), c) REM-Aufnahme und d) EDX-Spektrum von Eisenkristallen (XN 45), e) REM-Aufnahme und f) EDX-Spektrum von Siliciumkristallen (XN 45). 142

Abbildung 6.1: Rückhalt der MS in DI-Wasser. Membran: NF 270, pH 7, $p = 6$ bar, $T = 20$ °C, $v_{Rührer} = 180$ 1/min. o, +, -: neutrale, positive bzw. negative Ladung bei pH = 7. 150

Abbildung 6.2: Rückhalt der MS über der Molmasse und dem Distributionskoeffizienten $\log D$ bei pH 7..... 151

Abbildung 6.3: Rückhalte von Metamitron, Clofibrinsäure, Atrazin und Terbutalin in Rühr- und Flachkanalzellen für Filtration mit Albwasser ($\rho_i = 100$ $\mu\text{g/L}$). Betriebsbedingungen Rührzellen: $p = 6$ bar, $T = 20$ °C, $v_{Rührer} = 180$ 1/min, Probenahme nach 1,5 und 3 h. Flachkanalzellen: $p = 10$ bar, $T = 25$ °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s, Probenahme: 8 x über einen Zeitraum von 200 h. 152

Abbildung 6.4: Rückhalte von Metamitron, Clofibrinsäure, Atrazin und Terbutalin in Flachkanalzellen für Filtration mit Albwasser bei Zugabe von 100 und 5 $\mu\text{g/L}$ je Substanz. Betriebsbedingungen 100 $\mu\text{g/L}$: $p = 10$ bar, $T = 25$ °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s, $n = 2$, Probenahme: 8 x über einen Zeitraum von 200 h. 5 $\mu\text{g/L}$: 4 bar, $T = 20$ °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s, $n = 6$, Probenahme: 3 x über einen Zeitraum von 230 h. 153

Abbildung 6.5: Rückhalte verschiedener MS in Oberflächenwasser (Alb, Alb+NOM) bei Rohwasserkonzentrationen ρ_i von 5 $\mu\text{g/L}$ 154

Abbildung 6.6: Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI- und Albwasser. +: positive Ladung; -: negative Ladung (pH = 7)..... 155

Abbildung 6.7:	Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI-Wasser sowie in Grundwasser mit und ohne Zusatz von NaHMP (10 mg/L).....	156
Abbildung 6.8:	Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI-Wasser ohne und mit Zusatz von CaCl ₂ (Ionenstärke: 4,5 mmol/L und 9 mmol/L).	157
Abbildung 6.9:	Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI-Wasser ohne und mit Zusatz von CaCl ₂ , NaCl und Na ₂ SO ₄ (Ionenstärke: jeweils 4,5 mmol/L). Die Permeatkonzentrationen der Substanzen Metamitron, Pirimicarb, MCPA, Clofibrinsäure, Salbutamol und Bentazon lagen im Versuch mit Na ₂ SO ₄ unterhalb der Bestimmungsgrenze.	158
Abbildung 6.10:	Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI-Wasser ohne und mit Zusatz von CaCl ₂ (Ionenstärke: 4,5 mol/L) sowie CaCl ₂ und Ameroyal 710 (4,3 und 8,6 mg/L).	160
Abbildung 6.11:	Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI-Wasser ohne und mit Zusatz von CaCl ₂ (Ionenstärke: 4,5 mol/L) sowie CaCl ₂ und NaHMP (4,3 mg/L).	161
Abbildung 6.12:	Rückhalt von Clofibrinsäure, Atrazin, Terbutalin und Metamitron in a) demineralisiertem Wasser und b) Albwasser. Die Pfeile kennzeichnen den Zeitpunkt der Reinigung (NaOH, pH 11, 60 min).....	162
Abbildung 6.13:	Rückhalt verschiedener NF-Membranen bezüglich a) Metamitron, b) Clofibrinsäure, c) Atrazin, d) Terbutalin in DI.....	164
Abbildung 6.14:	Rückhalt verschiedener NF-Membranen bezüglich a) Metamitron, b) Clofibrinsäure, c) Atrazin, d) Terbutalin in Albwasser.....	165
Abbildung 7.1:	Quasi on-line Messung der DOC-Konzentration im Kinderbecken eines öffentlichen Hallenbads. Die Messung der Chlorkonzentration erfolgte einmal täglich durch den Schwimmbadbetreiber. : Richtwert für gebundenes Chlor nach DIN 19 643 (0,2 mg/L). : Zusätzliche Frischwasserzufuhr.....	168
Abbildung 7.2:	a) DOC-Messungen in einem Schulbad und der berechnete Verlauf der DOC-Konzentration über einen Zeitraum von neun Tagen. b) Parity-Plot.	170
Abbildung 7.3:	Kationenrückhalte zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten.....	173
Abbildung 7.4:	Maximale AOX- (a) und THM-Bildung (b) nach Chlorung (20 mg/L freies Chlor, 46 h Reaktionszeit).	177
Abbildung 7.5:	DOC-Rückhalt verschiedener NF-Membranen bei der Filtration von Schwimmbeckenwasser im Laborversuch.	178

Abbildung 7.6:	Modell eines Schwimmbeckenwasseraufbereitungsverfahrens mit UF, Rückspülwasseraufbereitung (UF/NF) und einem zusätzlichen variablen NF-Strom.....	180
Abbildung 7.7:	DOC-Messung im Kinderbecken eines öffentlichen Hallenbads im Vergleich zu a) dem berechneten Verlauf der DOC-Konzentration für konventionelle Aufbereitung (Anpassung der Besucherzahlen) und b) dem berechneten Verlauf der DOC-Konzentration für UF-NF Aufbereitung mit $y_{NF} = 0,002 \cdot \text{Besucherzahlen}$ und $Q_{AB, UF/NF} = 0,75 \cdot Q_{AB, SF}$. : Zusätzliche Frischwasserzufuhr. FW: Füllwasser.....	181
Abbildung 8.1:	Einfluss von a) Druck und b) Anfangsflux auf den Foulingwiderstand nach Filtration von 5 m ³ Permeatvolumen pro m ² Membranfläche. Die einzelnen Symbole stehen für die unterschiedlichen Membranen.....	187
<i>Abbildung 8.2:</i>	<i>Zusammenhang zwischen der pro Quadratmeter Membranfläche abgelagerten Deckschichtmasse und dem bis zum Versuchsende entstandenen Foulingwiderstand.....</i>	<i>189</i>
Abbildung 13.1:	Molekülmodellierung der MS, durchgeführt mit der Software Chem3D pro (Spezies, die bei pH 7 vorliegen). Grau: C; Weiß: H; Rot: O; Blau: N; Grün: Cl; Gelb: P.....	236
Abbildung 13.2:	Bestimmung des MWCO der untersuchten Membranen: a) CG, b) DL, c) NF, d) NF 270, e) SB 90, f) XN 45. Punkte: experimentelle Daten; durchgezogene Linien: asymptotischer Fit der experimentellen Daten; gestrichelte Linie entspricht: 90 % Rückhalt.	238
Abbildung 13.3:	Einfluss des Drucks auf a) den Flux und b) die Permeabilität der Membranen NF 270, DL und DK (T = 20 °C, demineralisiertes Wasser).	241
Abbildung 13.4:	Einfluss der Temperatur auf die Permeabilität der Membranen NF 270, DK und DL (demineralisiertes Wasser) bei a) 4 bar, b) 10 bar, c) 16 bar und d) 20 bar.	242
Abbildung 13.5:	REM-Aufnahmen der Membranen a) NF und b) XN 45 (neue Membranen, gespült mit MQ-Wasser).....	243
Abbildung 13.6:	EDX-Spektren der Membranen CG, DK, DL und NF 270.....	244
Abbildung 13.7:	Einfluss der Hydrophobie (a, b), der Trenngrenze (c, d) und der Rauigkeit (e, f) auf den Foulingwiderstand der Membranen NF 270, DK und DL nach Filtration von 5 m ³ Permeatvolumen pro m ² Membranfläche (Rohwasser: Alb+NOM; $v_{CF} = 0,22$ m/s; $\rho(\text{DOC}) = 14$ mg/L; pH = 7). Linke Spalte: Vergleich bei gleichem Druck; rechte Spalte: Vergleich bei gleichem Anfangsflux.	247

Abbildung 13.8:	Masse des pro Quadratmeter Membranfläche in der Membranstruktur detektierten Calcium.....	248
Abbildung 13.9:	REM-Aufnahme der Membran NF 270 nach Filtration von HO- und Abwasser. Versuchsbedingungen während der Filtration siehe Tabelle 5.4.	248
Abbildung 13.10:	SEC/OCD-Chromatogramme einer Deckschicht nach Filtration von Oberflächenwasser („HO+Alb“) in den Verdünnungsverhältnissen 1:4 und 1:16. a) relatives OC-Signal des Messgeräts; b) OC-Signal normiert auf die Fläche unter dem jeweiligen Chromatogramm.	249
Abbildung 13.11:	SEC/UV-Chromatogramme von Feed und Reinigungslösung (a) sowie Deckschichten vor und nach der Reinigung (b) für die NF von Oberflächenwasser („HO+Alb“). Rohwasserzusammensetzung und Versuchsbedingungen während Filtration und Reinigung siehe Tabelle 5.6. UV-Signale auf die Chromatogrammflächen normiert.....	250
Abbildung 13.12:	SEC/OCD (a) und SEC/UV (b) Chromatogramme von Abwasser sowie gelösten Membrandeckschichten nach Filtration von Abwasser. OC- und UV-Signale auf die Chromatogrammflächen normiert.	251
Abbildung 13.13:	Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme einer Membrandeckschicht nach Anfärbung mit DAPI (SB 90, Versuch a).	252
Abbildung 13.14:	Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme einer Membrandeckschicht (NP 030, Versuch a) nach Anfärbung mit SYBR green (grüne Signale, lebende Zellen) und PI (rote Signale, tote Zellen).	252
Abbildung 13.15:	Zusammenhang zwischen Rückhalt und Molmasse (a) bzw. K_{OW} -Wert (b) für die bei pH 7 ungeladenen MS.	253
Abbildung 13.16:	Einfluss des Drucks auf den Rückhalt von a) Glycerin ($M = 92$ g/mol), b) Raffinose ($M = 504$ g/mol) und c) Atrazin ($M = 216$ g/mol) bei NF in DI Wasser. Betriebsbedingungen: $T = 25$ °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s. Versuche mit Glycerin und Raffinose: $\rho(\text{DOC}) = 2$ mg/L; $\rho(\text{Atrazin}) = 250$ µg/L.....	254
Abbildung 13.17:	Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI-Wasser sowie mit und ohne Zusatz der Antiscalants NaHMP und Ameroyal 710 (je 4,3 mg/L).....	255
Abbildung 13.18:	DOC on-line Messungen in einem Schulbad und der berechnete Verlauf der DOC-Konzentration über einen Zeitraum von vier Tagen (a). Parity-Plot (b).....	258
Abbildung 13.19:	DOC on-line Messungen in einem Schulbad und der berechnete Verlauf der DOC-Konzentration über einen Zeitraum von sieben Tagen (a). Parity-Plot (b).....	259

12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Konzentrationen der häufigsten Kationen und Anionen in einem Grund- und einem Oberflächenwasser (aus FRIMMEL 1999).	9
Tabelle 2.2:	Anforderungen an aufbereitetes Wasser und Beckenwasser nach DIN 19643 (Auszug). *) gilt nur für Hallenbäder.....	12
Tabelle 2.3:	Empirisch ermittelte Konstanten zur Berechnung des Stoffübertragungskoeffizienten bei der Konzentrationspolarisation.	28
Tabelle 2.4:	Maßnahmen zur Vermeidung von Fouling bei NF und UO nach SCHÄFER ET AL. (2005).	37
Tabelle 3.1:	Zusammensetzung des Albwassers. Probenahme am 27.11.2007. n.b.: nicht bestimmt. ELF: elektrische Leitfähigkeit.	50
Tabelle 3.2:	Zusammensetzung des Hohlohseewassers. Probenahme am 09.06.2009 (HO 26). n.b.: nicht bestimmt.....	51
Tabelle 3.3:	Zusammensetzung des Hohlohseekonzentrats.	52
Tabelle 3.4:	Zusammensetzung des Grundwassers. Probenahmen vom 28.02.2008 und vom 04.11.2009. n. b.: nicht bestimmt; n. n.: nicht nachweisbar.	53
Tabelle 3.5:	Relevante Herstellerangaben zu den untersuchten Membranen.	55
Tabelle 3.6:	Relevante Eigenschaften der untersuchten Pestizide und PhAC. A: pK_a für saure funktionelle Gruppe; B: pK_a für basische funktionelle Gruppe. n. a.: nicht anwendbar. o: neutral, -: negativ, +; positiv.....	59
Tabelle 3.7:	Bedingungen während der Reinigungszyklen.	63
Tabelle 3.8:	Überströmungsgeschwindigkeiten (v_{CF}) und Reynoldszahlen (Re) im Feedkanal in Abhängigkeit vom eingestellten Konzentratolumenstrom und vom eingesetzten Feedspacer.	65
Tabelle 3.9:	Referenzsubstanzen zur Trenngrenzenbestimmung.	69

Tabelle 3.10:	HPLC-Bedingungen bei der Quantifizierung der Pestizide und pharmazeutisch aktiven Substanzen (PhAC).	78
Tabelle 3.11:	ESI- und MS-Bedingungen bei der Quantifizierung der Pestizide und pharmazeutisch aktiven Substanzen. (A): HPLC-Methode für neutrale und negativ geladene Moleküle; (B): HPLC-Methode für positiv geladene Moleküle.....	79
Tabelle 4.1:	Ermittelter MWCO der untersuchten Membranen (10 bar, 25 °C, $v_{CF} = 0,27$ m/s).	84
Tabelle 4.2:	Clean water flux, Permeabilität (P) und intrinsischer Widerstand (W_M) der untersuchten Membranen (10 bar, $20 \pm 0,5$ °C).....	85
Tabelle 4.3:	Kontaktwinkel θ der untersuchten Membranen (n=10).	86
Tabelle 4.4:	Zetapotenzial der Membranen bei pH = 7. ¹ Messung am AVT, RWTH Aachen (KCl, 0,001 mol/L, Zeta-Cad, CAD Instruments), ² NORBERG 2003 (NaCl, 0,02 mol/L, BI-EKA, Brookhaven Instruments Co).....	89
Tabelle 4.5:	Rauigkeit der untersuchten Membranen im Tapping Mode TM . ¹ Messung am INT, KIT Campus Nord: Nanoscope Multimode IIIa; gescannte Fläche: 3 μm x 3 μm , ² NORBERG ET AL. (2007): Nanoscope, gescannte Fläche: 10 m x 10 μm	90
Tabelle 5.1:	Eigenschaften der Membranen DK, DL und NF 270.	96
Tabelle 5.2:	Relativer Flux vor und nach der Membranreinigung mit HCl (0,01 mol/L) und NaOH (0,01 mol/L). Filtration: T = 20 °C; $v_{CF} = 0,27$ m/s; p = 6 bar (Alb) oder 4 bar (Grundwasser GW); t \approx 150 h. Reinigung: T = 20 °C; $v_{CF} = 0,27$ m/s; p = 2 bar, t = 30 min pro Lösung. J_{VR} : Flux vor der Reinigung; J_{NR} : Flux nach der Reinigung. Die Fluxmessung erfolgte mit dem jeweiligen Rohwasser.	113
Tabelle 5.3:	Vergleich der Rohwasserzusammensetzung (Grundwasser GW), des Rückhalts und der nach 150 Betriebsstunden pro Quadratmeter Membranfläche abgelagerten Masse $m_{DS, spez.}$. n. n.: nicht nachweisbar	117
Tabelle 5.4:	Vergleich der Rohwasserzusammensetzung (Oberflächenwasser „HO+Alb“), des Rückhalts, der nach 140 Betriebsstunden pro Quadratmeter Membranfläche abgelagerten Masse $m_{DS, spez.}$ und der Entfernung während eines alkalischen Reinigungsschritts (0,01 mol/L NaOH) für verschiedene Wasserinhaltsstoffe. n. b.: nicht bestimmbar. Filtrationsbedingungen: Membran NF 270, p = 10 bar, T = 20 °C, $v_{CF} = 0,11$ m/s. J/J_0 (VR) = 0,47; J/J_0 (NR) = 0,87.	123
Tabelle 5.5:	Informationsgehalt, Vor- und Nachteile der verschiedenen Deckschichtcharakterisierungsmethoden. DS: Deckschicht.....	133

Tabelle 5.6:	Anfangsflux J_0 der untersuchten Membranen bei der NF von Schwimmbeckenwasser. Rohwasser: Sandfilterablauf Bad 1. Betriebsbedingungen: $T = 26,7 \pm 0,6$ °C; $p = 10$ bar; $v_{CF,a} = 0,25$ m/s, $v_{CF,b} = 0,12$ m/s. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte und Abweichungen von 3 ⁽¹⁾ oder 2 ⁽²⁾ parallel betriebenen Modulen.....	135
Tabelle 5.7:	Durchschnittliche Wasserzusammensetzung im Sandfiltrat während der Versuche zur NF im Schwimmbad. Mittelwert und Standardabweichung ergaben sich aus jeweils 5 (a) bzw. 4 (b) Probenahmen. n. n.: nicht nachweisbar.	137
Tabelle 5.8:	Werte charakteristischer Größen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts in Füll- und Beckenwasser. Mittelwerte und Standardabweichungen aus vier (Füllwasser) und fünf (Beckenwasser) Probenahmen über einen Zeitraum von zwei Wochen.	138
Tabelle 5.9:	Einfluss der Membraneigenschaften, der Rohwasserzusammensetzung und der Betriebsbedingungen auf die Foulingbildung bei der Filtration von Oberflächen- (OW) und Schwimmbeckenwasser (SW). NA: Natriumazid.	146
Tabelle 7.1:	Konzentrationen an freiem und gebundenem Chlor im Beckenwasser während des Versuchszeitraums (Auszug aus dem Betriebsbuch). Die Messung erfolgte zweimal täglich durch den Bademeister mit Hilfe eines Küvetten-Schnelltests (Anfärbung mit N,N-diethyl-1,4-phenylendiamin).	172
Tabelle 7.2:	DOC- und AOX-Rückhalte bei der NF von Schwimmbeckenwasser (Langzeitversuch a). Rohwasser: Sandfilterablauf Bad 1. Betriebsbedingungen: $T = 26,4 \pm 0,1$ °C; $p = 10$ bar; $v_{CF} = 0,25$ m/s. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte von 3 (NP 030) oder 2 (SB 90, XN 45) parallel betriebenen Modulen.....	175
Tabelle 7.3:	DOC- und AOX-Rückhalte bei der NF von Schwimmbeckenwasser (Langzeitversuch b). Rohwasser: Sandfilterablauf Bad 1. Betriebsbedingungen: $T = 27,3 \pm 0,4$ °C; $p = 10$ bar; $v_{CF} = 0,12$ m/s. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte von 3 (NP 030, SB 90) oder 2 (NF) parallel betriebenen Modulen.....	176
Tabelle 7.4:	Vergleich der berechneten mittleren, minimalen und maximalen DOC Konzentrationen und des Wasserverbrauchs für unterschiedliche Aufbereitungsszenarien. n_{vis} : Besucherzahl (engl.: visitor).	182
Tabelle 13.1:	Zusammensetzung des ultrafiltrierten Abwassers für Probenahmen zwischen dem 14.12.2007 und dem 04.03.2009. n.b.: nicht bestimmt.	234

Tabelle 13.2:	Klassifikationen und CAS-Nummern der untersuchten organischen Spurenstoffe. Die Substanzen wurden von der Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg bezogen.	235
Tabelle 13.3:	Gegenüberstellung von AOX-Messungen von Schwimmbadproben an verschiedenen Stellen des Aufbereitungskreislaufs (Bad 1) vor und nach Begasung mit Stickstoff (die angegebenen Werte stellen jeweils Mittelwert und Abweichung von Doppelbestimmungen dar). ..	237
Tabelle 13.4:	Anpassungsparameter der Trenngrenzenbestimmung der untersuchten Membranen.	239
Tabelle 13.5:	Zusammenfassung der ermittelten Membraneigenschaften.	240
Tabelle 13.6:	Anpassungsparameter der Zetapotenzialdaten.	242
Tabelle 13.7:	Experimentelle Bedingungen der in Kapitel 5.1.1 bis 5.1.5 diskutierten Versuche zur Untersuchung von Foulingmechanismen bei der NF.	245
Tabelle 13.8:	Vergleich der Foulingwiderstände W_f ($5 \text{ m}^3/\text{m}^2$) und $W_{f,\text{end}}$	246
Tabelle 13.9:	Ionen- und Siliciumrückhalte bei der NF von Schwimmbeckenwasser A (Rohwasser: Sandfilterablauf Bad 1. Betriebsbedingungen: $T = 26,4 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$; $p = 10 \text{ bar}$; $v_{\text{CF, A}} = 0,25 \text{ m/s}$). Angegeben sind jeweils die Mittelwerte von 3 (NP 030) oder 2 (SB 90, XN 45) parallel betriebenen Modulen.	256
Tabelle 13.10:	Ionen- und Siliciumrückhalte bei der NF von Schwimmbeckenwasser B (Rohwasser: Sandfilterablauf Bad 1. Betriebsbedingungen: $T = 27,4 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$; $p = 10 \text{ bar}$; $v_{\text{CF, B}} = 0,12 \text{ m/s}$). Angegeben sind jeweils die Mittelwerte von 3 (NP 030, SB 90) oder 2 (NF) parallel betriebenen Modulen.	257

13 Anhang

13.1 Anhang zu Kapitel 3

Tabelle 13.1: Zusammensetzung des ultrafiltrierten Abwassers für Probenahmen zwischen dem 14.12.2007 und dem 04.03.2009. n.b.: nicht bestimmt.

Parameter	14.12.2007	11.01.2008	21.01.2009	04.03.2009	Einheit
pH	6,4 (6 °C)	6,6 (6,9 °C)	7,5 (4,6 °C)	7,1 (6,4 °C)	
ELF	140	157	218	163	µS/cm
Redox	215	234	247	264	mV
Trübung	3,6	2,7	n. b.	n. b.	NTU
TOC	2,5	2,0	n. b.	2,9	mg/L
DOC	2,4	2,0	2,0	2,3	mg/L
Al ⁿ⁺	245	85	19	66	µg/L
B	< 20	< 20	< 20	< 20	µg/L
Ba ²⁺	114	114	113	103	µg/L
Ca ²⁺	15,5	15,8	19,9	16,4	mg/L
Fe ⁿ⁺	299	129	28	59	µg/L
K ⁺	2,8	2,5	2,4	2,7	mg/L
Mg ²⁺	3,1	3,1	4,0	3,1	mg/L
Na ⁺	7,1	7,5	14,5	8,5	mg/L
P	139	36	100	81	µg/L
Si	3,1	3,3	3,4	3,2	mg/L
Sr ²⁺	45	46	52	46	µg/L
Cl ⁻	10,7	13,0	23,8	14,9	mg/L
NO ₃ ⁻	8,4	9,2	6,4	9,4	mg/L
SO ₄ ²⁻	13,7	13,6	11,7	13,6	mg/L
HCO ₃ ⁻	36,6	42,7	n. b.	n. b.	mg/L

Tabelle 13.2: Klassifikationen und CAS-Nummern der untersuchten organischen Spurenstoffe. Die Substanzen wurden von der Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg bezogen.

Substanz	Substanzklasse	CAS-Nr.
Acephat	Insektizid	30560-19-1
Atrazin	Herbizid	1912-24-9
Bentazon	Herbizid	25057-89-0
Carbamazepin	Antiepileptikum	298-46-4
Clofibrinsäure	Blutfettregulator (Metabolit)	882-09-7
Ibuprofen	Analgetikum	15687-27-1
Isoproturon	Herbizid	34123-59-6
MCPA	Herbizid	94-74-6
Metamitron	Herbizid	41394-05-2
Pirimicarb	Insektizid	23103-98-2
Primidon	Antiepileptikum	125-33-7
Propham	Herbizid	122-42-9
Pyroquilon	Fungizid	57369-32-1
Salbutamol	Sympathomimetikum	18559-94-9
Terbutalin	Sympathomimetikum	23031-25-6

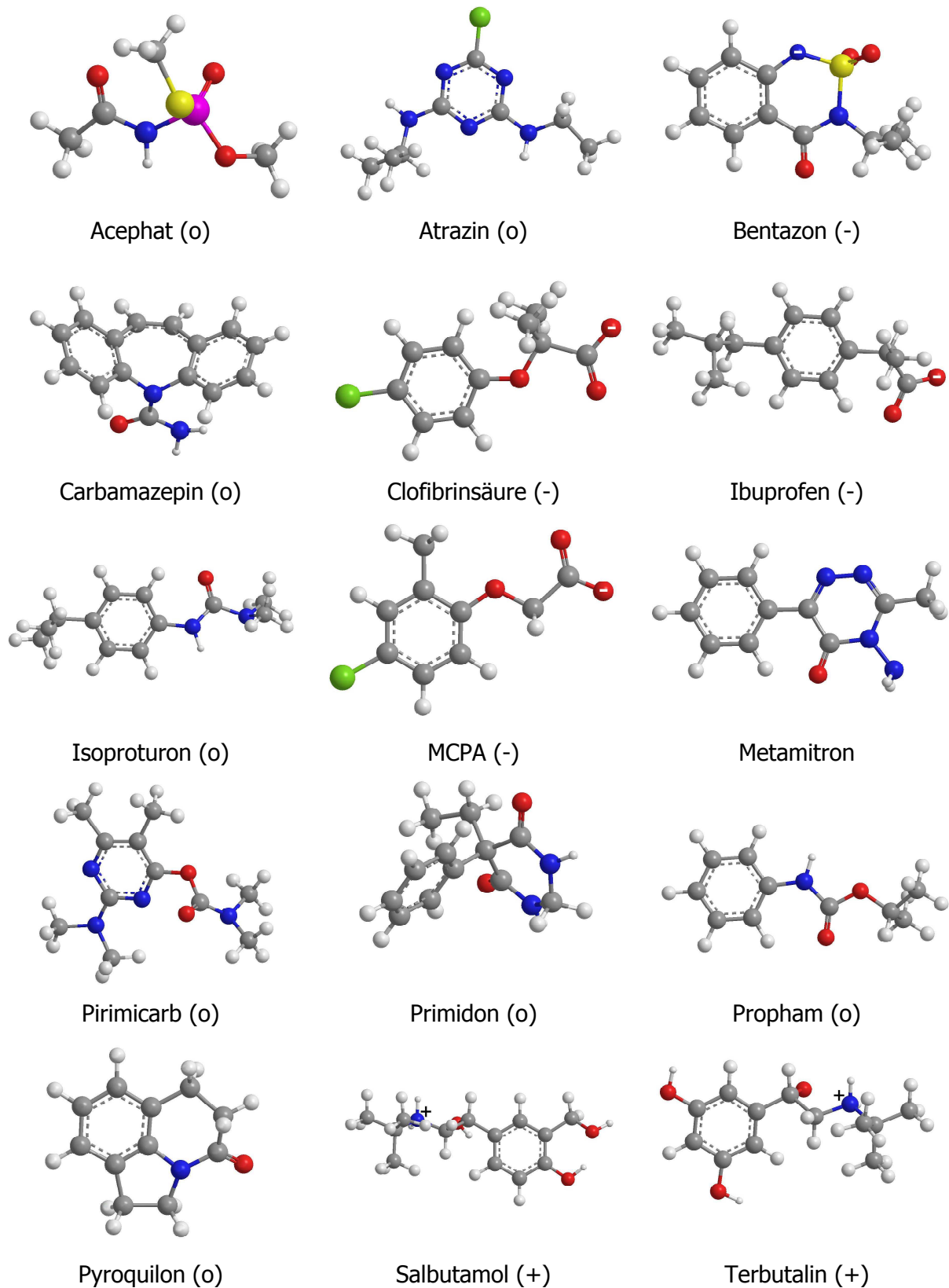


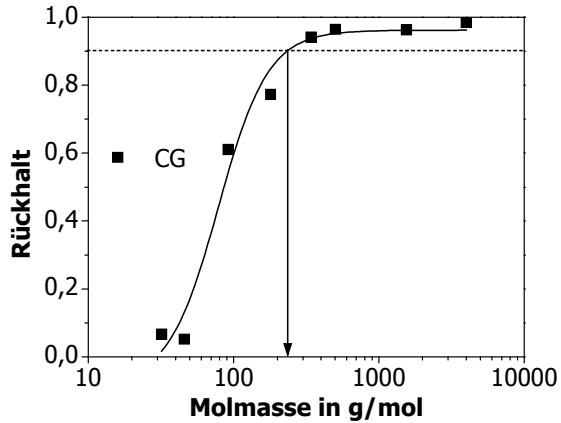
Abbildung 13.1: Molekülmodellierung der MS, durchgeführt mit der Software Chem3D pro (Spezies, die bei pH 7 vorliegen). Grau: C; Weiß: H; Rot: O; Blau: N; Grün: Cl; Gelb: P.

Tabelle 13.3: Gegenüberstellung von AOX-Messungen von Schwimmbadproben an verschiedenen Stellen des Aufbereitungskreislaufs (Bad 1) vor und nach Begasung mit Stickstoff (die angegebenen Werte stellen jeweils Mittelwert und Abweichung von Doppelbestimmungen dar).

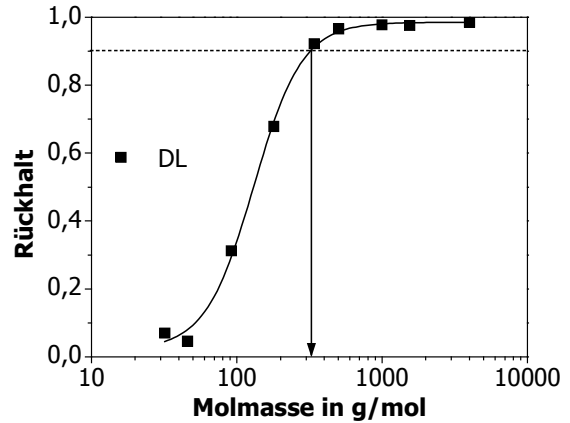
	AOX, ohne Begasung mg/L	AOX, nach Begasung mg/L
Beckenwasser	1,19 ± 0,17	1,10 ± 0,17
Sandfilterablauf	1,17 ± 0,01	1,04 ± 0,09
Entnahmestelle des Wassers für die NF-Versuche aus dem Beckenwasserkreislauf (nach SF)	1,53 ± 0,14	1,29 ± 0,02
Zulauf NF-Anlage	1,51 ± 0,02	1,43 ± 0,05

13.2 Anhang zu Kapitel 4

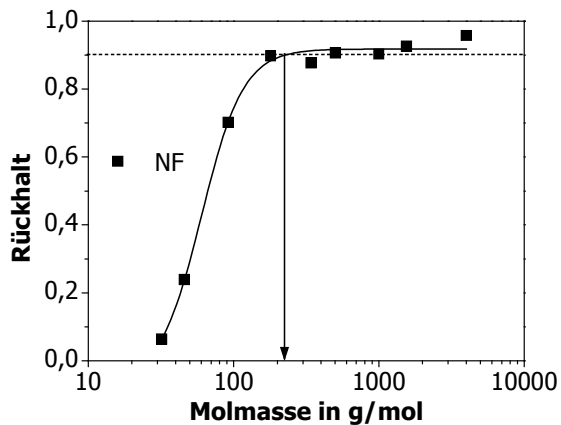
a)



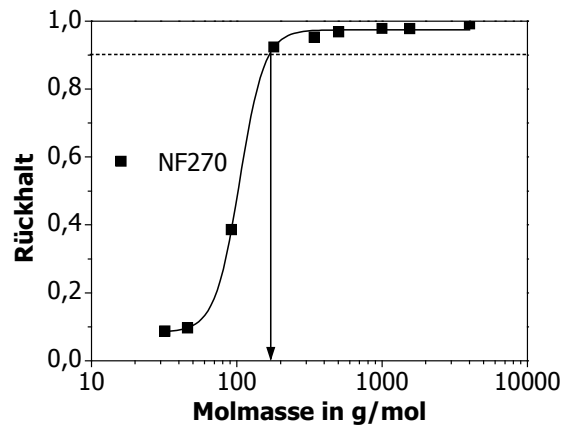
b)



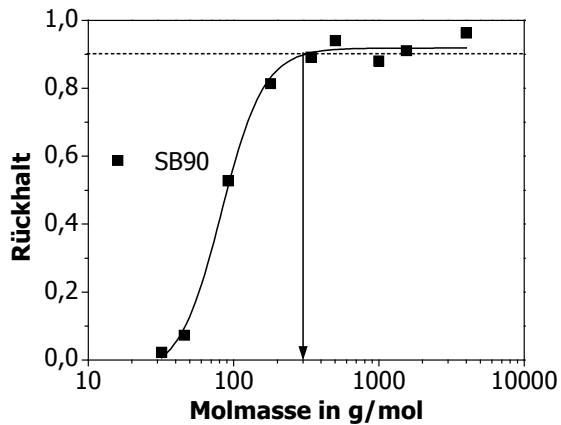
c)



d)



e)



f)

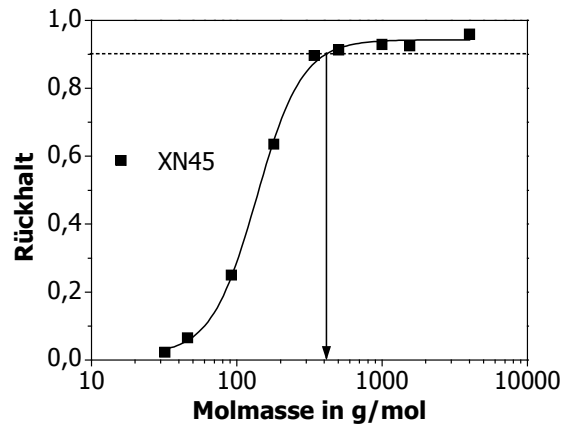


Abbildung 13.2: Bestimmung des MWCO der untersuchten Membranen: a) CG, b) DL, c) NF, d) NF 270, e) SB 90, f) XN 45. Punkte: experimentelle Daten; durchgezogene Linien: asymptotischer Fit der experimentellen Daten; gestrichelte Linie entspricht: 90 % Rückhalt.

Tabelle 13.4: Anpassungsparameter der Trenngrenzenbestimmung der untersuchten Membranen.

	CG	DK	DL	NF	NF 270	NP 030	SB 90	XN 45
A₁	- 0,08	0,07	0,02	- 0,06	0,08	- 0,04	- 0,05	0,02
Standard -fehler	0,18	0,01	0,02	0,09	0,01	0,06	0,06	0,02
A₂	0,96	0,97	0,98	0,92	0,97	1,00	0,92	0,94
Standard -fehler	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	1	0,02	0,01
x₀	79	94	131	60	105	354	83	137
Standard -fehler	16	1	6	5	2	50	6	4
p	2,54	4,73	2,61	3,01	5,13	1,29	2,98	2,77
Standard -fehler	1,01	0,47	0,25	0,47	0,42	0,19	0,59	0,20
X²/F	0,0050	0,0001	0,0005	0,0007	0,0002	0,0024	0,0011	0,0003
R²	0,969	0,999	0,997	0,994	0,999	0,981	0,992	0,998

Tabelle 13.5: Zusammenfassung der ermittelten Membraneigenschaften.

Größe	Einheit	CG	DK	DL	NF	NF 270	NP 030	SB 90	XN 45
MWCO	g/mol	234	157	321	227	167	2016	311	410
W_M	10^{13} l/m	15,0	11,9	8,6	5,3	2,7	16,9	16,4	7,3
Kontaktwinkel	°	65	29	36	29	32	71	65	33
Zetapotenzial	mV	- 4,0	- 4,7	- 7,6	- 39,7	- 18,3	- 22,6	- 15,0	- 22,6
RMS	nm	7,9	10,2	13,2	6,5	14,6	8,0	9,8	13,2

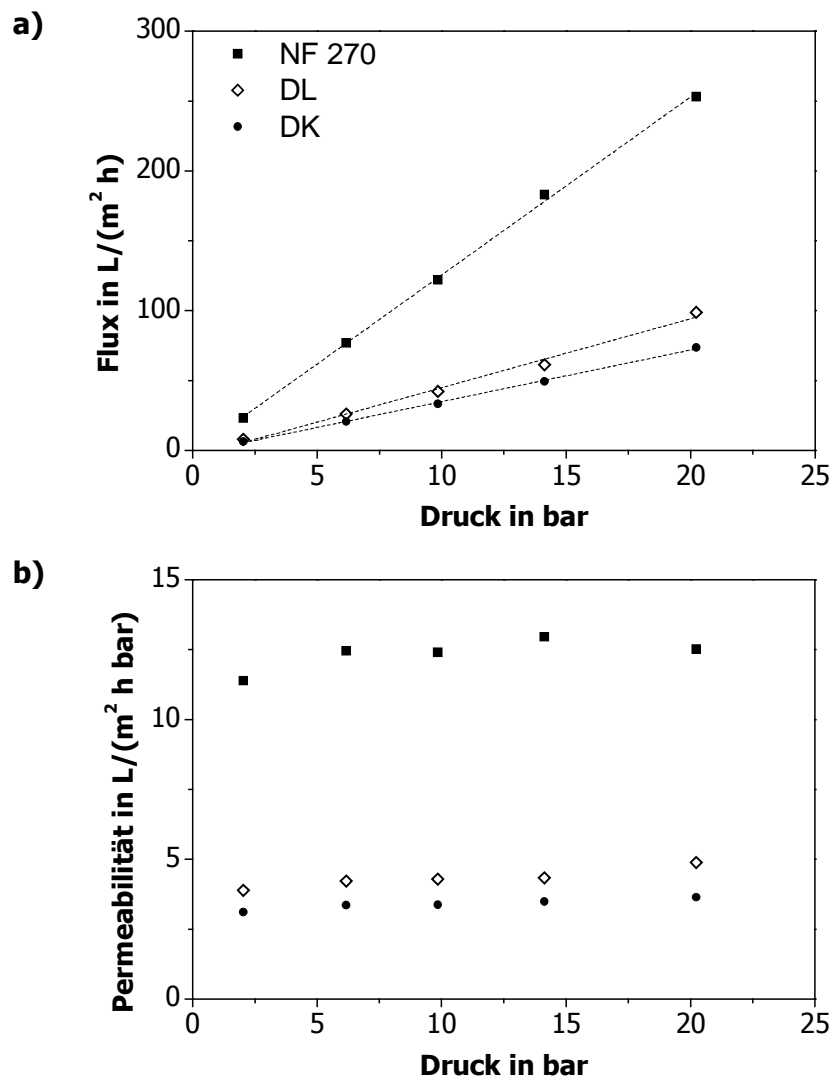


Abbildung 13.3: Einfluss des Drucks auf a) den Flux und b) die Permeabilität der Membranen NF 270, DL und DK ($T = 20\text{ °C}$, demineralisiertes Wasser).

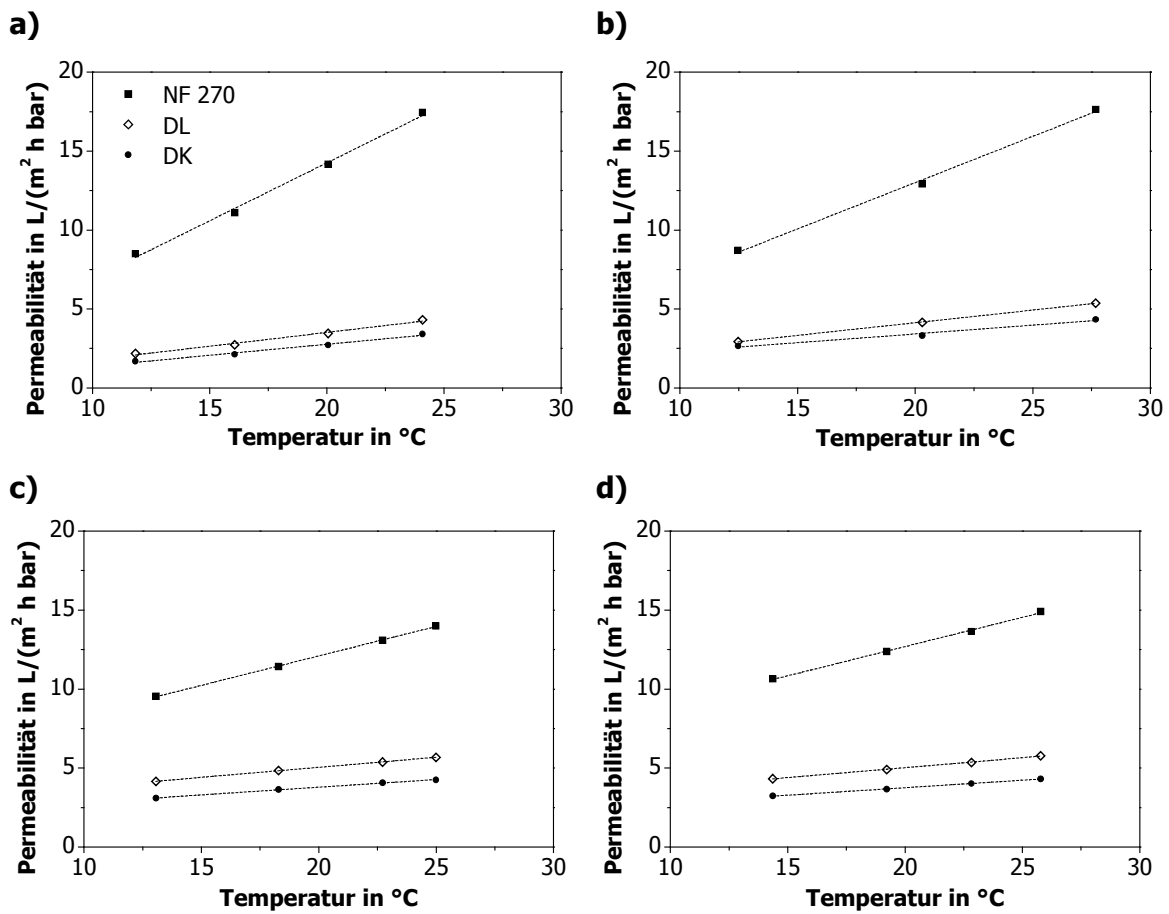
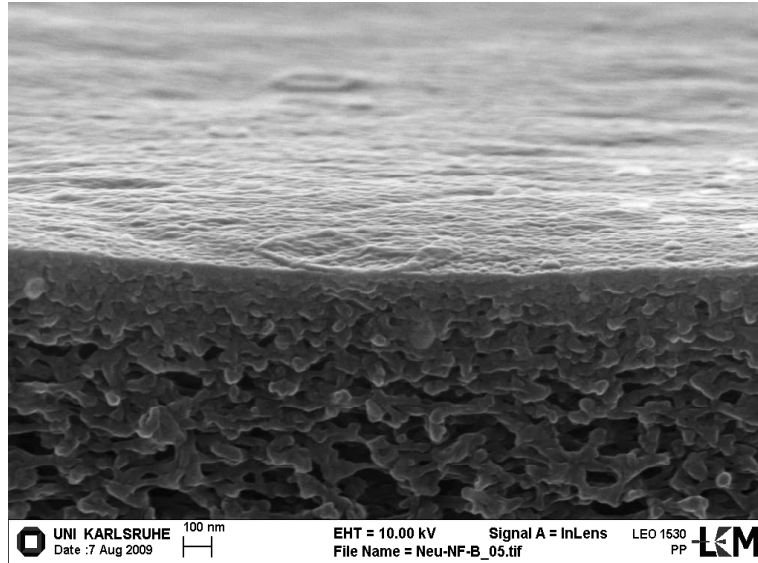


Abbildung 13.4: Einfluss der Temperatur auf die Permeabilität der Membranen NF 270, DK und DL (demineralisiertes Wasser) bei a) 4 bar, b) 10 bar, c) 16 bar und d) 20 bar.

Tabelle 13.6: Anpassungsparameter der Zetapotenzialdaten.

	A_1	Standard- fehler	t_1	Standard- fehler	y_0	Standard- fehler	X^2/F	R^2
NF	276	38	2,2	0,2	-51	3	4,9139	0,989
NP 030	115	22	3,2	0,8	-34	5	6,7832	0,964
SB 90	89	18	10,2	5,7	-60	25	2,9342	0,976
XN 45	132	20	3,3	0,7	-38	5	5,6852	0,975

a)



b)

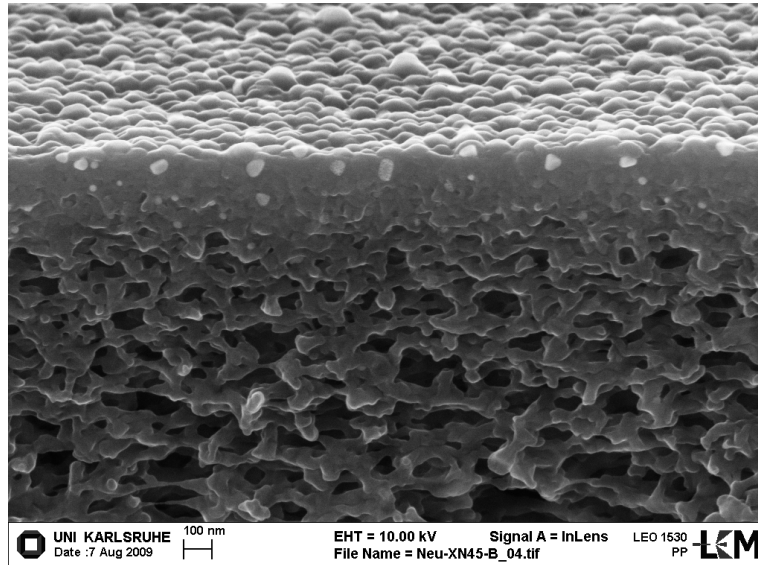


Abbildung 13.5: REM-Aufnahmen der Membranen a) NF und b) XN 45 (neue Membranen, gespült mit MQ-Wasser).

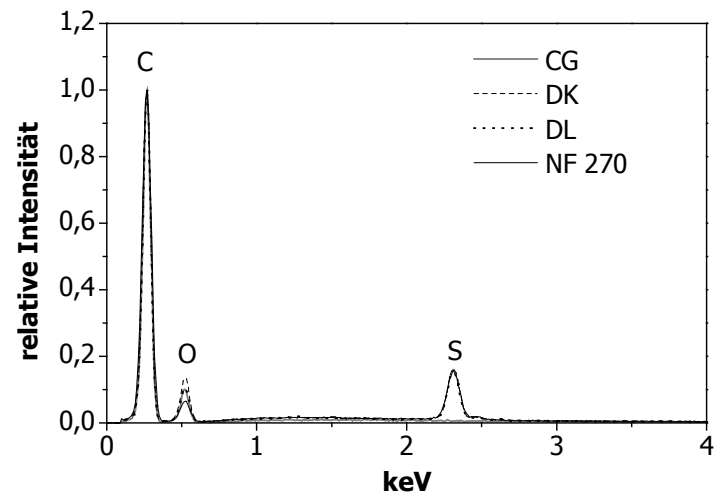


Abbildung 13.6: EDX-Spektren der Membranen CG, DK, DL und NF 270.

13.3 Anhang zu Kapitel 5

Tabelle 13.7: Experimentelle Bedingungen der in Kapitel 5.1.1 bis 5.1.5 diskutierten Versuche zur Untersuchung von Foulingmechanismen bei der NF.

Versuch	Einheit	Membran	6 bar	8 bar	16 bar	20 bar
v_{CF}	m/s		0,22	0,22	0,22	0,22
ρ (DOC)	mg/L		14,1	14,6	14,0 mg/L	14,0
ρ (Ca ²⁺)	mg/L		12,6	13,5	14,7	14,9
ρ (Fe ⁿ⁺)	mg/L		0,2	0,2	0,2	0,2
ρ (Si)	mg/L		2,7	2,5	2,4	2,7
$V_{Permeat,end}$	m ³ /m ²	NF 270	6,5	8,5	8,0	6,1
	m ³ /m ²	DL		5,4	5,4	5,6
	m ³ /m ²	DK		5,2	5,1	5,0
$m_{filtriert}$ (OC)	g/m ²	NF 270	91,7	124,1	112,0	85,4
	g/m ²	DL		78,8	75,6	78,4
	g/m ²	DK		75,9	71,4	70,0
$m_{filtriert}$ (Ca)	g/m ²	NF 270	81,9	114,8	117,6	90,9
	g/m ²	DL		72,9	79,4	83,4
	g/m ²	DK		70,2	75,0	74,5
$m_{filtriert}$ (Fe)	g/m ²	NF 270	1,3	1,7	1,6	1,2
	g/m ²	DL		1,1	1,1	1,1
	g/m ²	DK		1,0	1,0	1,0
$m_{filtriert}$ (Si)	g/m ²	NF 270	17,6	21,3	19,2	16,5
	g/m ²	DL		13,5	13,0	15,1
	g/m ²	DK		13,0	12,2	13,5
m_{DS} (DS) / $m_{filtriert}$ (OC)	mg/g	NF 270	1,2	4,1	9,1	18,0
	mg/g	DL		2,2	9,0	18,3
	mg/g	DK		1,2	8,5	16,6
m_{DS} (Ca) / $m_{filtriert}$ (Ca)	mg/g	NF 270	0,1	0,1	0,2	0,4
	mg/g	DL		0,1	0,1	0,4
	mg/g	DK		0,1	0,1	0,4
m_{DS} (Fe) / $m_{filtriert}$ (Fe)	mg/g	NF 270	1,7	1,6	5,5	13,5
	mg/g	DL		1,0	8,6	13,7
	mg/g	DK		0,3	4,6	13,3
m_{DS} (Si) / $m_{filtriert}$ (Si)	mg/g	NF 270	0,2	0,2	0,6	1,5
	mg/g	DL		0,1	0,4	1,4
	mg/g	DK		0,1	0,4	1,4

Tabelle 13.8: Vergleich der Foulingwiderstände W_f ($5 \text{ m}^3/\text{m}^2$) und $W_{f,\text{end}}$.

Versuch	Membran	W_f ($5 \text{ m}^3/\text{m}^2$)	$W_{f,\text{end}}$
		10^{13} 1/m	10^{13} 1/m
6 bar	NF 270	0,23	0,32
8 bar	NF 270	0,47	0,66
	DL	0,076	0,12
	DK	-0,77	-0,32
16 bar	NF 270	4,47	5,50
	DL	1,21	1,57
	DK	0,71	1,08
20 bar	NF 270	13,0	13,2
	DL	9,41	9,48
	DK	5,90	6,02

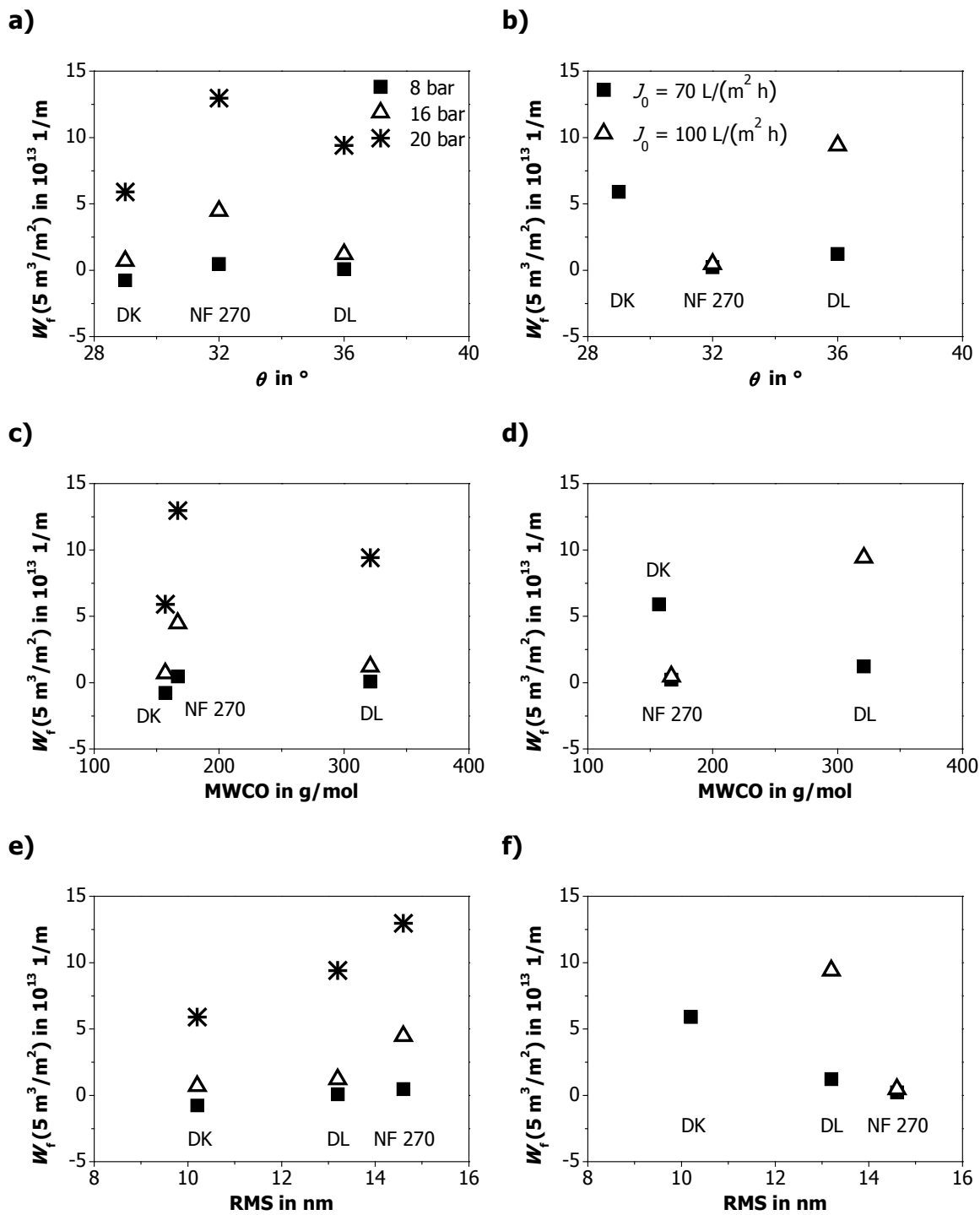


Abbildung 13.7: Einfluss der Hydrophobie (a, b), der Trenngrenze (c, d) und der Rauigkeit (e, f) auf den Foulingwiderstand der Membranen NF 270, DK und DL nach Filtration von 5 m^3 Permeatvolumen pro m^2 Membranfläche (Rohwasser: Alb+NOM; $v_{CF} = 0,22 \text{ m/s}$; $\rho(\text{DOC}) = 14 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 7$). Linke Spalte: Vergleich bei gleichem Druck; rechte Spalte: Vergleich bei gleichem Anfangsflux.

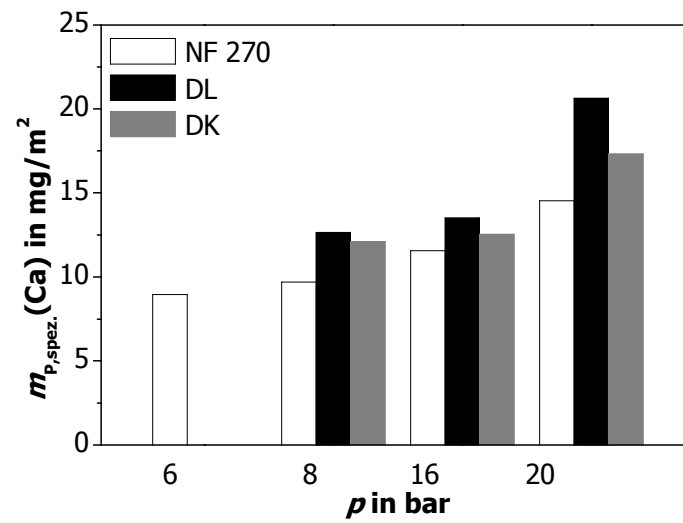


Abbildung 13.8: Masse des pro Quadratmeter Membranfläche in der Membranstruktur detektierten Calcium.

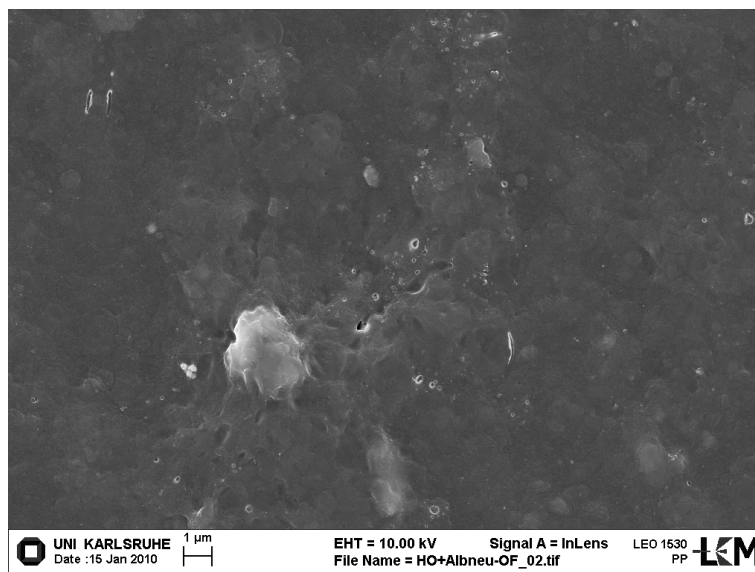


Abbildung 13.9: REM-Aufnahme der Membran NF 270 nach Filtration von HO- und Albwasser. Versuchsbedingungen während der Filtration siehe Tabelle 5.4.

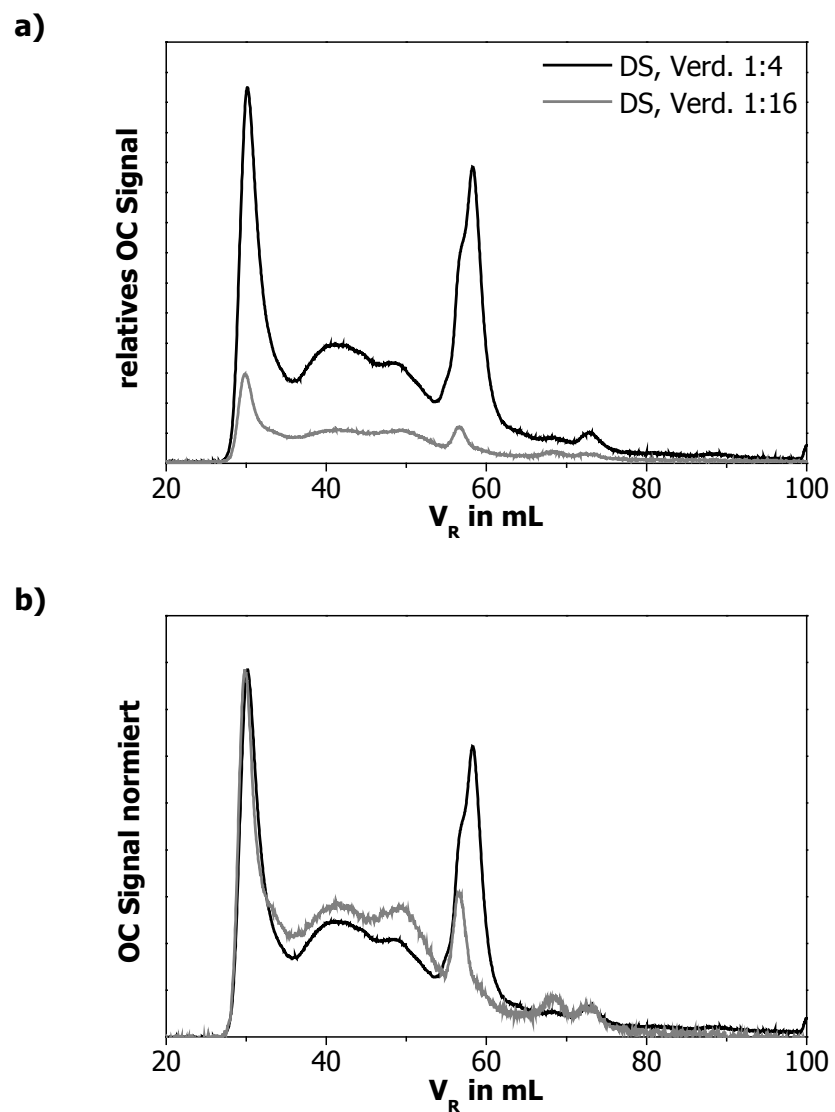


Abbildung 13.10: SEC/OCD-Chromatogramme einer Deckschicht nach Filtration von Oberflächenwasser („HO+Alb“) in den Verdünnungsverhältnissen 1:4 und 1:16. a) relatives OC-Signal des Messgeräts; b) OC-Signal normiert auf die Fläche unter dem jeweiligen Chromatogramm.

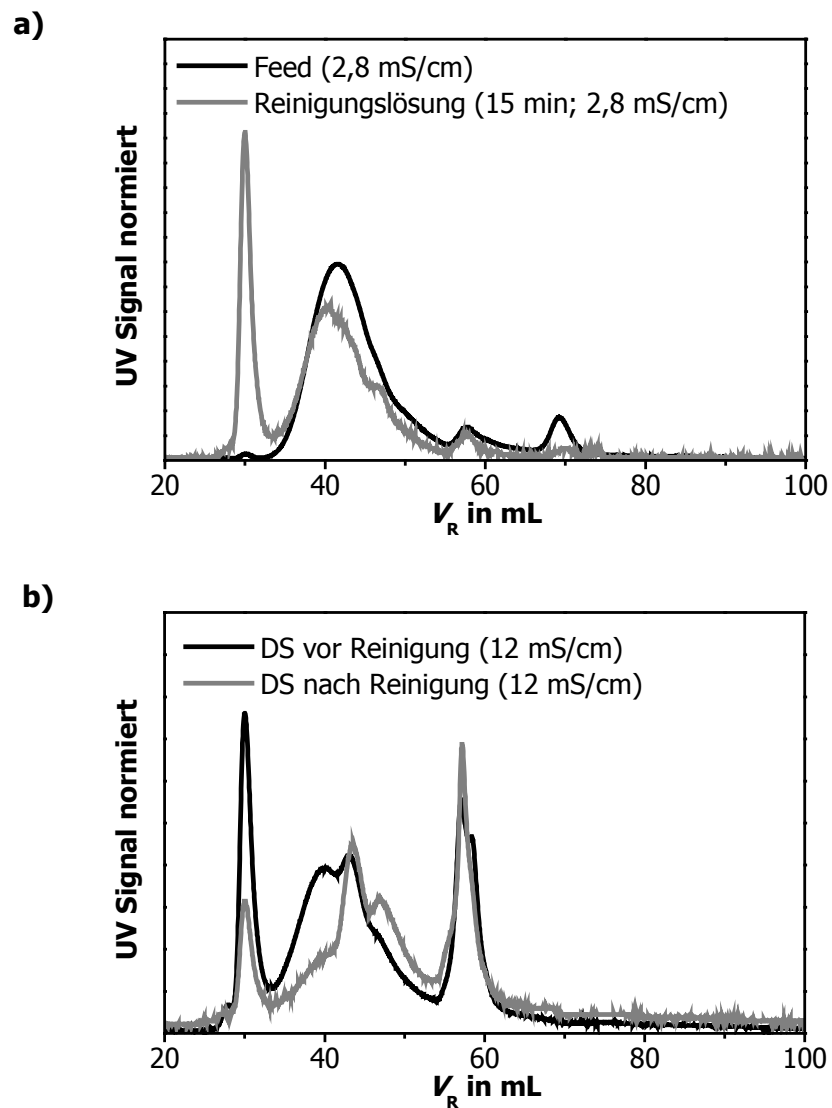


Abbildung 13.11: SEC/UV-Chromatogramme von Feed und Reinigungslösung (a) sowie Deckschichten vor und nach der Reinigung (b) für die NF von Oberflächenwasser („HO+Alb“). Rohwasserzusammensetzung und Versuchsbedingungen während Filtration und Reinigung siehe Tabelle 5.6. UV-Signale auf die Chromatogrammflächen normiert.

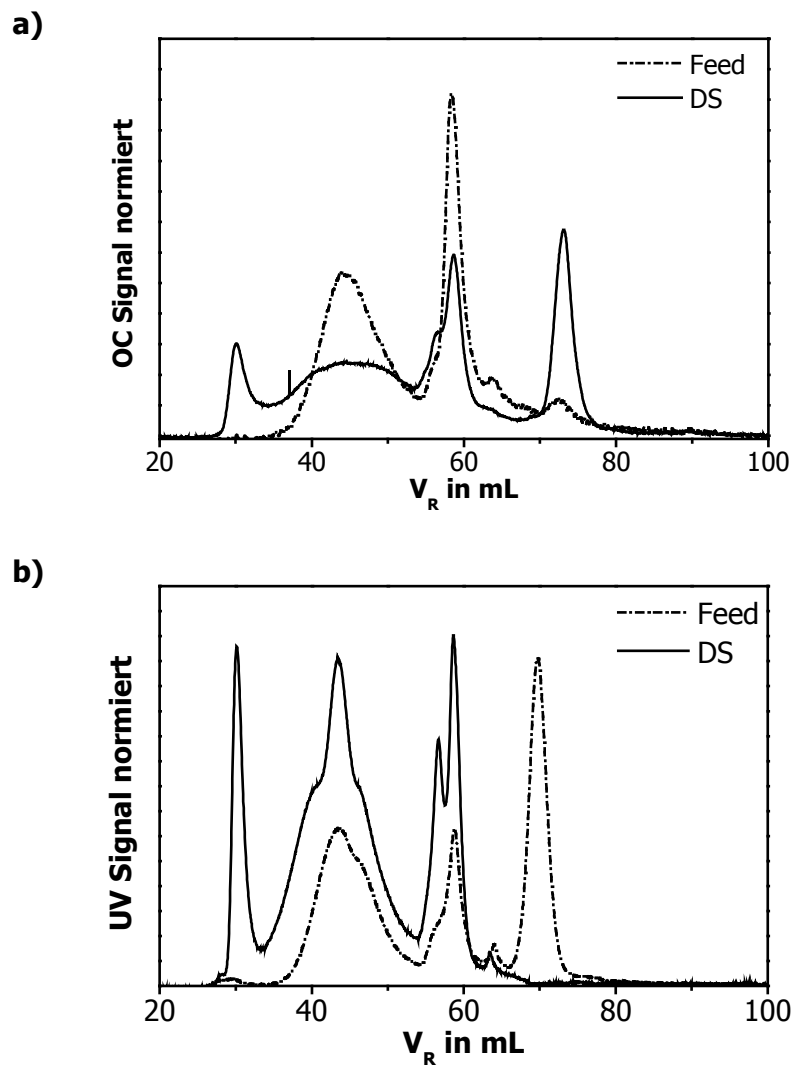


Abbildung 13.12: SEC/OCD (a) und SEC/UV (b) Chromatogramme von Albwasser sowie gelösten Membrandeckschichten nach Filtration von Albwasser. OC- und UV-Signale auf die Chromatogrammflächen normiert.

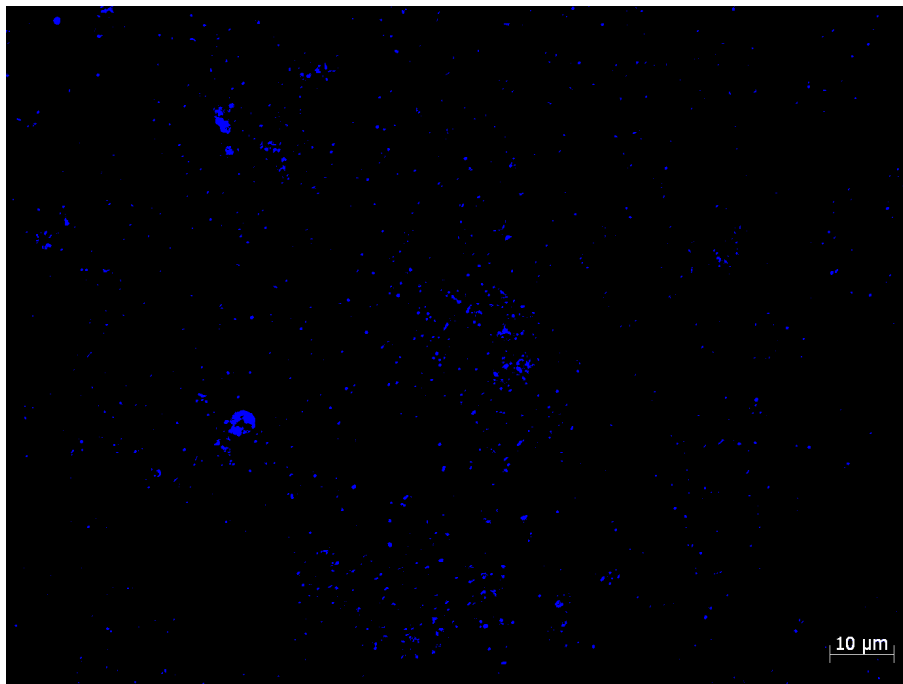


Abbildung 13.13: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme einer Membrandeckschicht nach Anfärbung mit DAPI (SB 90, Versuch a).

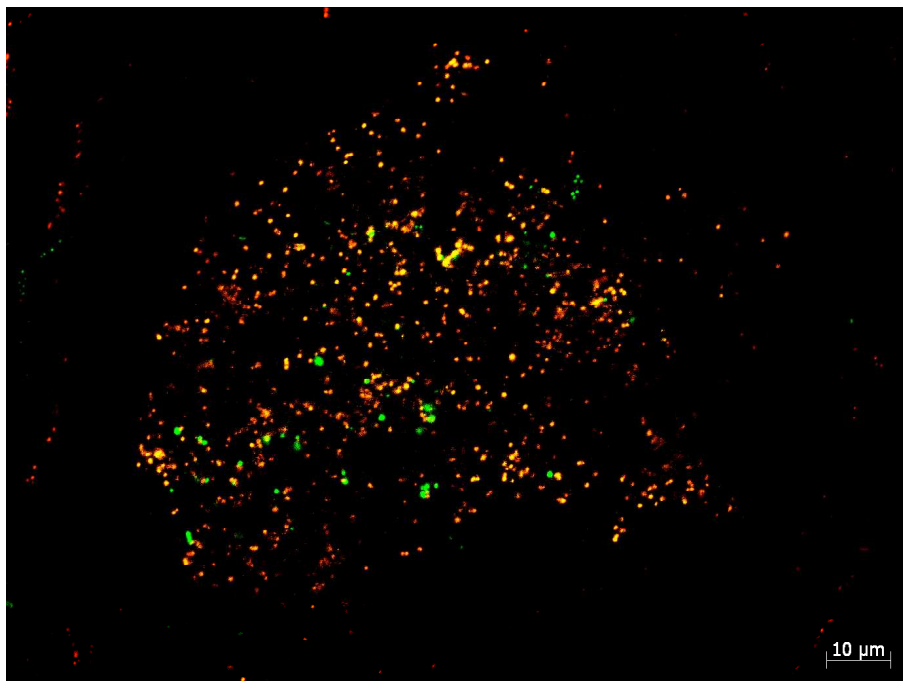


Abbildung 13.14: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme einer Membrandeckschicht (NP 030, Versuch a) nach Anfärbung mit SYBR green (grüne Signale, lebende Zellen) und PI (rote Signale, tote Zellen).

13.4 Anhang zu Kapitel 6

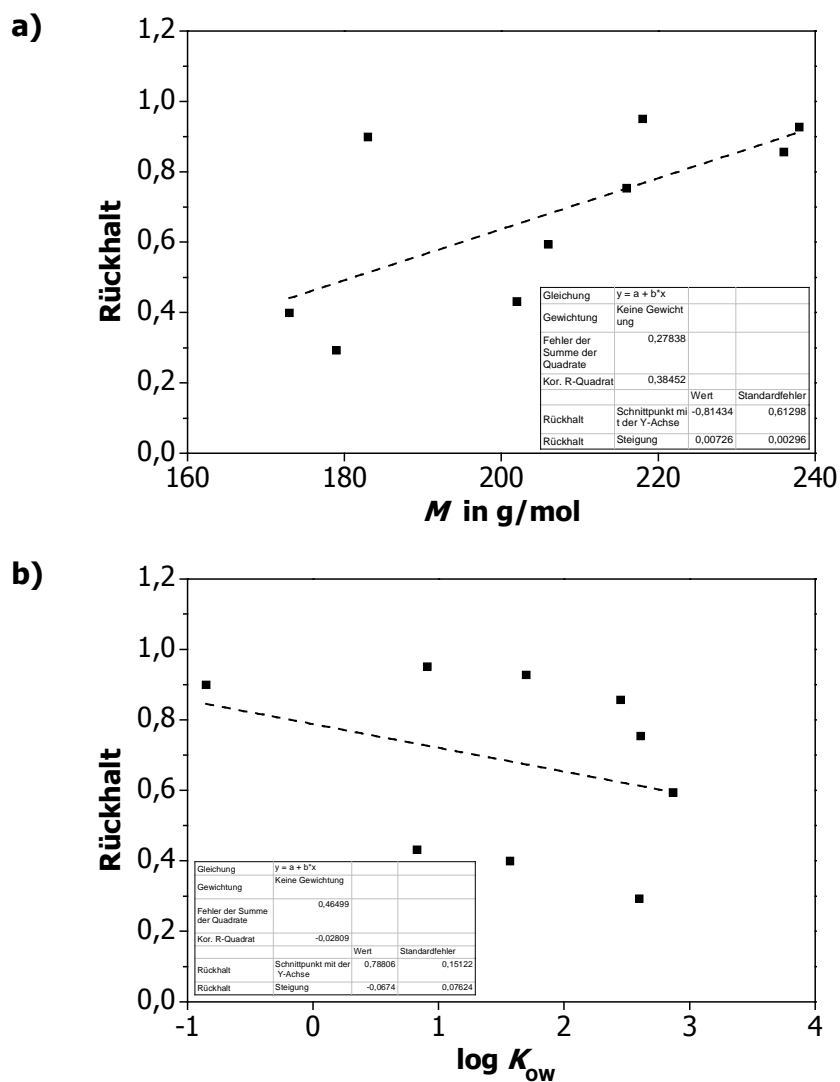


Abbildung 13.15: Zusammenhang zwischen Rückhalt und Molmasse (a) bzw. K_{ow} -Wert (b) für die bei pH 7 ungeladenen MS.

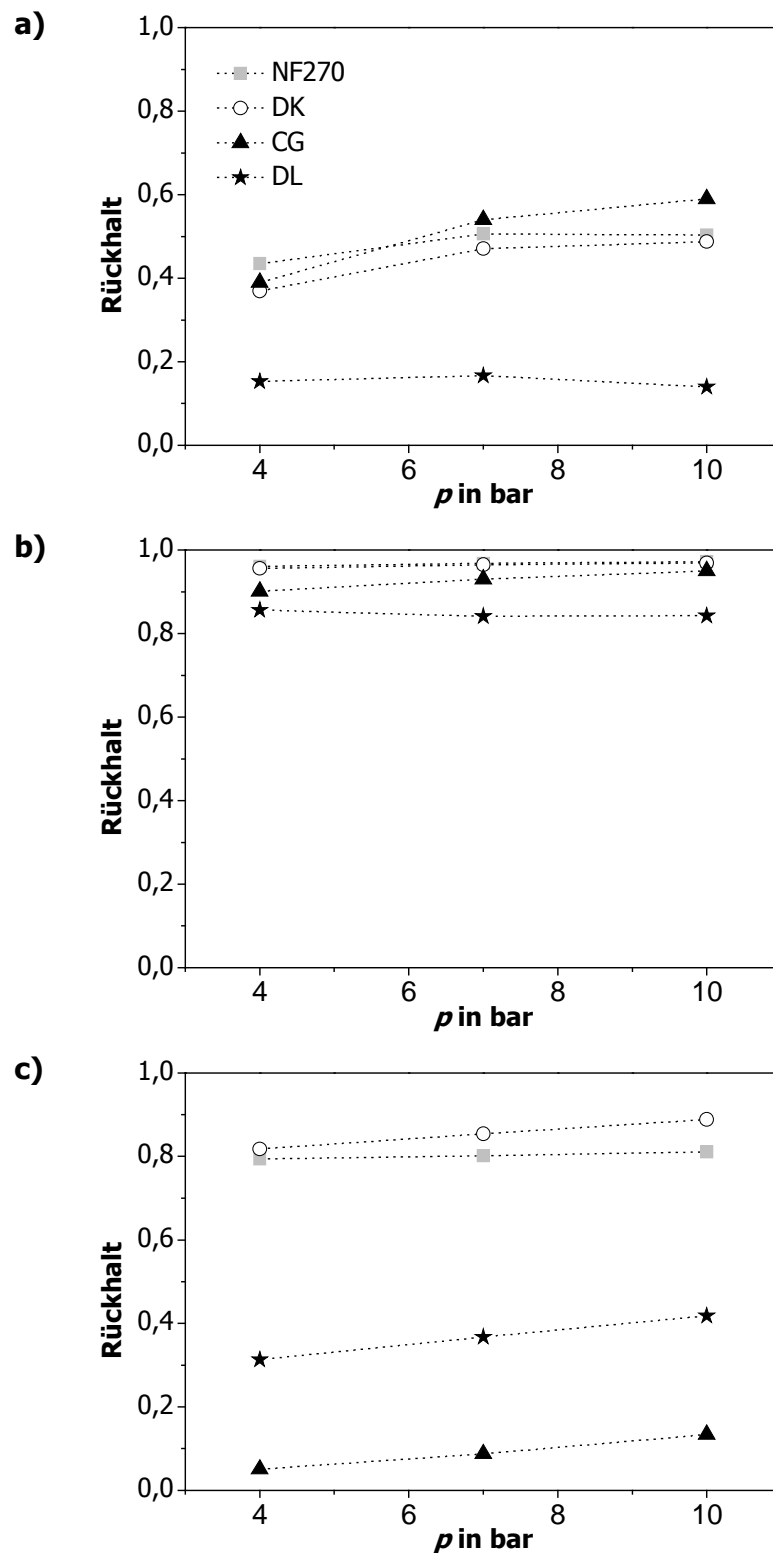


Abbildung 13.16: Einfluss des Drucks auf den Rückhalt von a) Glycerin ($M = 92 \text{ g/mol}$), b) Raffinose ($M = 504 \text{ g/mol}$) und c) Atrazin ($M = 216 \text{ g/mol}$) bei NF in DI Wasser. Betriebsbedingungen: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{CF} = 0,27 \text{ m/s}$. Versuche mit Glycerin und Raffinose: $\rho(\text{DOC}) = 2 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{Atrazin}) = 250 \text{ } \mu\text{g/L}$.

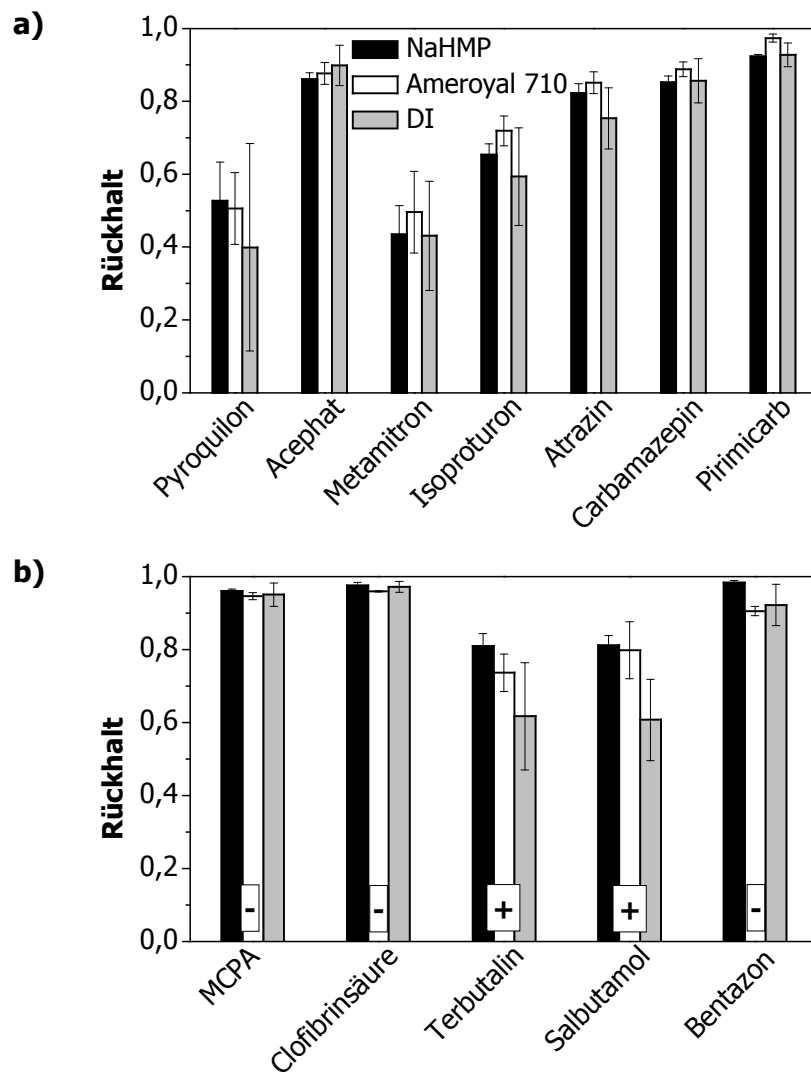


Abbildung 13.17: Rückhalt der ungeladenen (a) und geladenen (b) MS bei Filtration in DI-Wasser sowie mit und ohne Zusatz der Antiscalants NaHMP und Ameroyal 710 (je 4,3 mg/L).

13.5 Anhang zu Kapitel 7

Tabelle 13.9: Ionen- und Siliciumrückhalte bei der NF von Schwimmbeckenwasser A (Rohwasser: Sandfilterablauf Bad 1. Betriebsbedingungen: $T = 26,4 \pm 0,1$ °C; $p = 10$ bar; $v_{CF, A} = 0,25$ m/s). Angegeben sind jeweils die Mittelwerte von 3 (NP 030) oder 2 (SB 90, XN 45) parallel betriebenen Modulen.

		0,5 h	127 h	221 h	295 h	530 h
Cl⁻						
ρ (Cl ⁻ , Feed)	mg/L	81	81	91	93	94
R (NP 030)	-	- 0,04	- 0,02	- 0,01	-0,01	0,03
R (SB 90)	-	0,58	0,65	0,65	0,6	0,53
R (XN 45)	-	-0,10	-0,08	-0,13		0,04
SO₄²⁻						
ρ (SO ₄ ²⁻ , Feed)	mg/L	330	313	335	322	311
R (NP 030)	-	0,40	0,35	0,37	0,40	0,32
R (SB 90)	-	0,96	0,98	0,98	0,98	0,97
R (XN 45)	-	0,95	0,94	0,87	0,82	0,30
K⁺						
ρ (K ⁺ , Feed)	mg/L	3	3	3	4	3
R (NP 030)	-	0,26	0,27	0,21	0,22	0,12
R (SB 90)	-	0,63	0,72	0,70	0,64	0,63
R (XN 45)	-	0,53	0,56	0,44	0,43	0,17
Mg²⁺						
ρ (Mg ²⁺ , Feed)	mg/L	13	13	13	13	13
R (NP 030)	-	0,27	0,25	0,29	0,28	0,36
R (SB 90)	-	0,91	0,94	0,94	0,93	0,93
R (XN 45)	-	0,75	0,79	0,74	0,64	0,40
Si						
ρ (Si, Feed)	mg/L	6	6	6	6	6
R (NP 030)	-	0,01	0,01	0,05	0,06	0,04
R (SB 90)	-	0,47	0,50	0,53	0,51	0,45
R (XN 45)	-	0,08	0,08	0,07	0,05	0,05

Tabelle 13.10: Ionen- und Siliciumrückhalte bei der NF von Schwimmbeckenwasser B (Rohwasser: Sandfilterablauf Bad 1. Betriebsbedingungen: $T = 27,4 \pm 0,4$ °C; $p = 10$ bar; $v_{CF, B} = 0,12$ m/s). Angegeben sind jeweils die Mittelwerte von 3 (NP 030, SB 90) oder 2 (NF) parallel betriebenen Modulen.

		4 h	170 h	431 h	599 h
Cl⁻					
ρ (Cl ⁻ , Feed)	mg/L	132	134	132	138
R (NP 030)	-	0,02	0,04	0,05	0,10
R (SB 90)	-	0,70	0,80	0,79	0,79
R (NF)	-	0,54	0,57	0,40	0,37
SO₄²⁻					
ρ (SO ₄ ²⁻ , Feed)	mg/L	347	345	323	342
R (NP 030)	-	0,33	0,30	0,33	0,35
R (SB 90)	-	0,99	0,99	0,99	0,99
R (NF)	-	0,98	0,98	0,98	0,97
K⁺					
ρ (K ⁺ , Feed)	mg/L	4	4	4	4
R (NP 030)	-	0,16	0,27	0,12	0,15
R (SB 90)	-	0,68	0,80	0,69	0,75
R (NF)	-	0,61	0,67	0,66	0,53
Mg²⁺					
ρ (Mg ²⁺ , Feed)	mg/L	13	13	13	13
R (NP 030)	-	0,23	0,22	0,36	0,34
R (SB 90)	-	0,93	0,99	0,99	0,99
R (NF)	-	0,94	0,98	0,98	0,97
Si					
ρ (Si, Feed)	mg/L	6	6	6	6
R (NP 030)	-	0,05	0,05	0,06	0,06
R (SB 90)	-	0,53	0,60	0,59	0,56
R (NF)	-	0,39	0,31	0,39	0,18

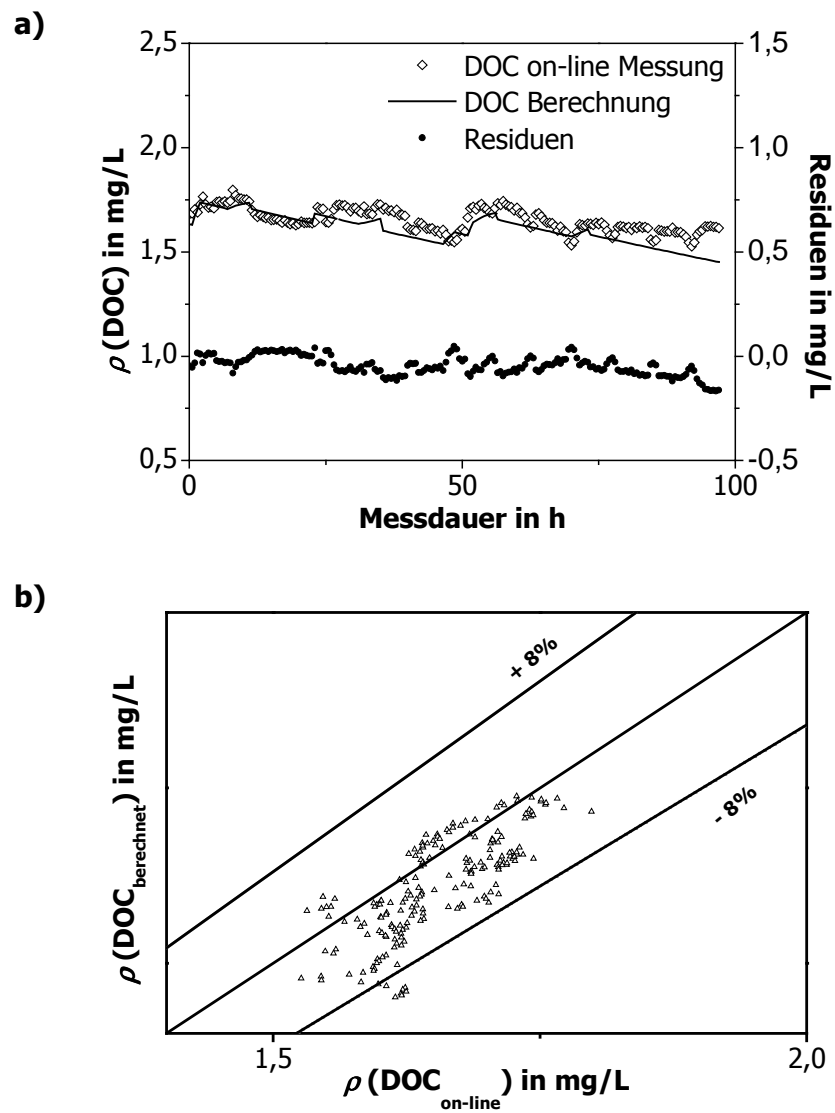


Abbildung 13.18: DOC on-line Messungen in einem Schulbad und der berechnete Verlauf der DOC-Konzentration über einen Zeitraum von vier Tagen (a). Parity-Plot (b).

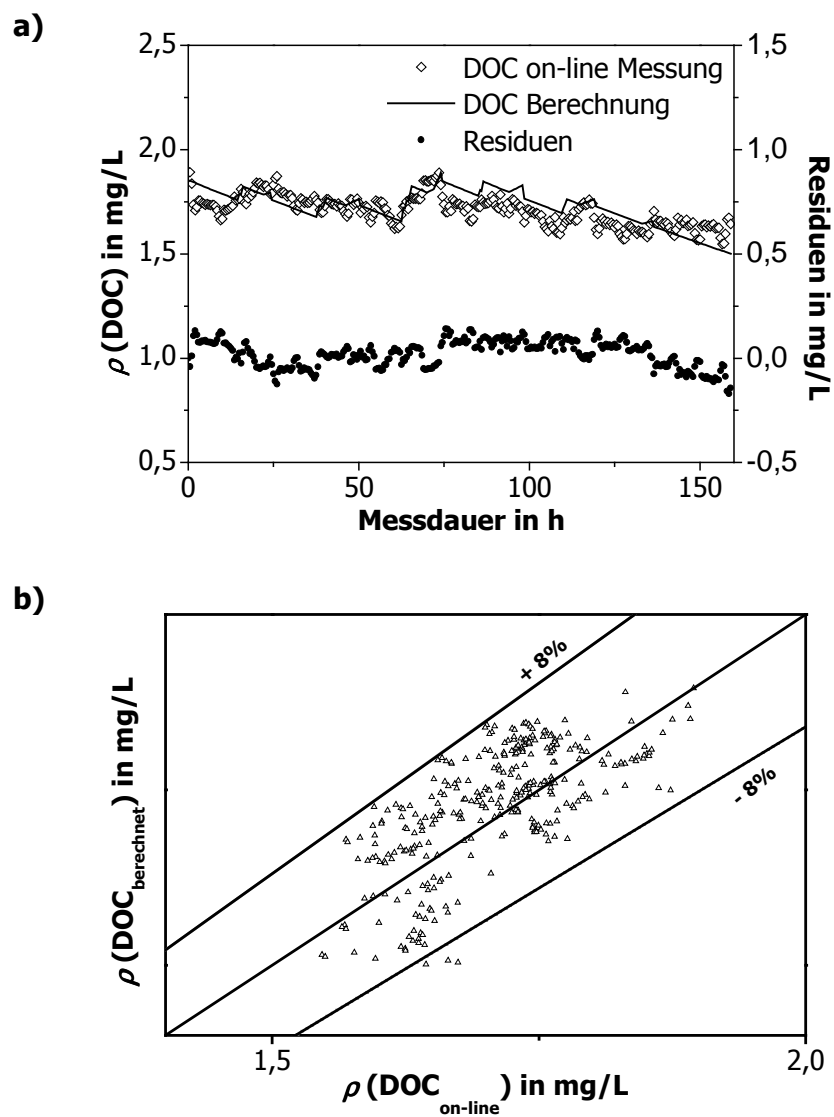


Abbildung 13.19: DOC on-line Messungen in einem Schulbad und der berechnete Verlauf der DOC-Konzentration über einen Zeitraum von sieben Tagen (a). Parity-Plot (b).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Angela Klüpfel
geb. am 18.05.1981 in Würzburg
deutsch
ledig (eine Tochter)

Beruflicher Werdegang

seit 02/2012 W. L. Gore & Associates GmbH, Putzbrunn
08/2006 - 03/2011 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Engler-Bunte-Institut,
Lehrstuhl für Wasserchemie, KIT
*Promotionsstipendium der Wasserchemischen Gesellschaft,
Fachgruppe der Gesellschaft deutscher Chemiker (GDCh)
10/2006 - 09/2009*
03/2006 - 06/2006 Wissenschaftliche Hilfskraft am Engler-Bunte-Institut, Lehrstuhl
für Wasserchemie sowie am Mathematischen Institut II der
Universität Karlsruhe (TH), jetzt: Karlsruher Institut für
Technologie (KIT)

Schulische Ausbildung/Studium

10/2000 - 02/2006 Studium Chemieingenieurwesen, Fachrichtung Verfahrenstechnik
an der Universität Karlsruhe (TH)
Vertiefungsfächer:
Mechanische Verfahrenstechnik, Wassertechnologie
Diplomarbeit:
Verfahrenskombinationen zur Schwimmbeckenwasserauf-
bereitung auf Basis der Membranfiltration
Studienarbeit:
Rheological characterization of recycled polymer blends with
bentonite and process oil (Univerdidad de Huelva, Spanien)
Abschluss 24.02.2006, Abschlussnote 1,5
09/1991 - 06/2000 Mozart-Gymnasium, Würzburg
Allgemeine Hochschulreife 30.06.2000, Abschlussnote 1,3

Verzeichnis der Publikationen

Klüpfel, A. M., Glauner, T., Zwiener, C., Frimmel, F. H. (2011): Nanofiltration for enhanced removal of disinfection by-product (DBP) precursors in swimming pool water - retention and water quality estimation. *Water Science & Technology* 63(8), 1716-1725.

Klüpfel, A. M., Frimmel, F. H. (2010): Nanofiltration of river water - fouling, cleaning and micropollutant rejection. *Desalination* 250, 1005-1007.

Klüpfel, A., Frimmel, F. H. (2009): Einflussfaktoren auf den Rückhalt polarer organischer Mikroverunreinigungen bei der Nanofiltration. *Vom Wasser* 107(1), 19-24.

Verzeichnis der Konferenzbeiträge

Vorträge

Saravia, F., Klüpfel, A., Zamora Richard, A., Frimmel, F. H.: Influence of ion-concentration on fouling and rejection in nanofiltration. 8. Aachener Tagung Wasser und Membranen (AWM), Aachen, 27. - 28. Oktober 2009.

Klüpfel, A., Glauner, T., Frimmel, F. H.: Application of nanofiltration for swimming pool water treatment - Potential and challenges. Euromembrane, Montpellier, Frankreich, 06. - 10. September 2009.

Klüpfel, A., Frimmel, F. H.: Fouling analysis after nanofiltration of swimming pool water. Network young membrains, Mèze, Frankreich, 03. - 04. September 2009.

Klüpfel, A., Frimmel, F. H.: Characterization of Fouling Layers after Nanofiltration of Surface Water and Subsequent Cleaning Experiments. Fourth Late Summer Workshop „Natural Organic Matter in Natural and Technical Processes“, Schloss Maurach, 29. September - 1. Oktober 2008.

Klüpfel, A., Frimmel, F. H.: Chemical cleaning of a nanofiltration membrane after filtration of groundwater. Network young membrains, Berlin, 17. - 19. September 2008.

Klüpfel, A., Zwiener, C., Glauner, T., Frimmel, F. H.: Performance optimization of ultra- and nanofiltration in swimming pool water treatment. International Symposium Pool Water Chemistry and Health, Dessau, 2. - 3. März 2008.

Poster

Klüpfel, A., Jouette, L., Frimmel, F. H.: Influence of operating conditions and membrane properties on nanofiltration fouling. 13. Aachener Membran Kolloquium (AMK), Aachen, 27. - 28. Oktober 2010.

Klüpfel, A., Frimmel, F. H.: Rückhalt von Desinfektionsnebenprodukten und ihrer Präkursoren in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung mit Nanofiltration. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Bayreuth, 10. - 12. Mai 2010.

Klüpfel, A., Frimmel, F. H.: Deckschichtbildung und chemische Reinigung bei der Nanofiltration von Grund- und Oberflächenwasser. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Stralsund, 18. - 20. Mai 2009 (Auszeichnung mit Posterpreis).

Klüpfel, A., Frimmel, F. H.: Nanofiltration of a surface water – fouling, cleaning and the rejection of polar trace organic substances. 12. Aachener Membran Kolloquium (AMK), Aachen, 29. - 30. Oktober 2008.

Klüpfel, A., Frimmel, F. H.: Einflussfaktoren auf den Rückhalt polarer organischer Mikroverunreinigungen bei der Nanofiltration. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Trier, 28. - 30. April 2008.

Klüpfel, A., Dagga, J., Frimmel, F. H.: The treatment of nanofiltration membranes with different cleaning agents and its influence on the rejection of polar pesticides. NanoMemCourse EF 1, Zaragoza, Spanien, 07. - 16. November 2007.

Klüpfel, A., Zwiener, C., Frimmel, F. H.: Vergleichende Untersuchungen zur Deckschichtbildung und Reinigung bei Membrantrennverfahren. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Passau, 14. - 16. Mai 2007.

Glauner, T., Klüpfel, A., Zwiener, C., Frimmel, F. H.: Einsparpotenzial der Ultra- und Nanofiltration bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser im Langzeitbetrieb. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Celle, 22. - 24. Mai 2006.

Invited Talk

Klüpfel, A., Zwiener, C., Glauner, T., Frimmel, F. H.: Performance-Optimierung der Ultra- und Nanofiltration in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung. DVGW-Technisches Komitee W-TK 1.5 „Schwimmbeckenwasseraufbereitung“, Berlin, 25. September 2009.

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und Wassertechnologie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Band 35: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE, 1997, 248 S., 12,80 €.

Band 36: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE II, 2000, 265 S., 12,80 €.

Band 37: Thomas Brinkmann: Alkalischer und solarinduzierter Abbau von natürlicher organischer Materie, 2003, 212 S., 15,00 €.

Band 38: Andreas Gorenflo: Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration, 2003, 219 S., 18,00 €.

Band 39: Philip Hörsch: Einfluss der chemischen Oxidation auf das toxische Potenzial und das biologische Abbauverhalten von Industrieabwässern, 2004, 210 S., 20,00 €.

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 €.

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 €.

Band 42: Tusnelda E. Doll: Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Carbamazepin, Clofibrinsäure, lomeprol und Iopromid, 2004, 158 S., 18,00 €.

Band 43: Ayşe B. Değer: Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe von Poly(ϵ -caprolacton), 2005, 205 S., 18,00 €.

Band 44: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Wassertechnologisches und wasserchemisches Praktikum, 2005, 201 S., 20,00 €.

Band 45-I, 45-II: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun (Eds.): Humic Substances – Linking Structure to Functions. Proceedings of the 13th 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 €.

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 €.

Band 47: Thomas Glauner: Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser – Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren, 2007, 233 S., 20,00 €.

Band 48: George Metreveli: Kolloidale Wechselwirkungen und kolloidgetragener Transport von Metall(oid)en in porösen Medien, 2008, 215 S., 20,00 €.

Band 49: Florencia Saravia: Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren, 2009, 213 S., 20,00 €.

Band 50: Markus Delay: Dynamische versus statische Elutionsversuche – Ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit von Abfallmaterialien, 2010, 206 S., 20,00 €.

Band 51: Luis A. Tercero Espinoza: Heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide suspensions containing bromide and dissolved organic matter, 2010, 172 S., 20,00 €.

Band 52: Ulrich-M. Metzger: Extrazelluläre polymere Substanzen aus Biofilmen – Aufklärung von Strukturen und ihr Einfluss auf die Foulingbildung in Membranbioreaktoren, 2011, 211 S., 20,00 €.

Band 53: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 3. überarbeitete Neuauflage 2011, 139 S., 20,00 €.

Band 54: Markus Ziegmann: Beurteilung von Cyanobakterienblüten und Untersuchung geeigneter Verfahrenskombinationen zur Elimination cyanobakterieller Zellen und Toxine, 2011, 191 S., 20,00 €.

Band 55: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 4. ergänzte Neuauflage 2012, 137 S., 20,00 €.

Band 56: Angela Klüpfel: Nanofiltration bei der Aufbereitung von Trink- und Schwimmbeckenwasser – Foulingmechanismen und Rückhalt anthropogener Kontaminanten, 2012, 259 S., 20,00 €.

Preise verstehen sich zzgl. der gesetzlichen Mehrwertsteuer und Versandkosten.

Bestellungen über:

Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-42581

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: ursula.schaefer@kit.edu

