

Band 38

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

**Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen
Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration**

Andreas Gorenflo

Herausgeber
Fritz H. Frimmel

Karlsruhe 2003

Andreas Gorenflo

Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration

Herausgeber: Fritz H. Frimmel

Band 38

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

Karlsruhe 2003

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

Titelbild: Querschnitt einer Nanofiltrationsmembran (NF200, aktive Schicht und Stützschiicht, ohne Stützevlies).

Dieses Werk wird durch das deutsche Urheberrechtsgesetz und internationale Verträge urheberrechtlich geschützt. © 2003 Prof. Dr. F. H. Frimmel. Alle Rechte vorbehalten. All rights reserved.

Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration

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

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Andreas Gorenflo

aus Karlsruhe

Tag des Kolloquiums: 03.02.2003
Referent: Prof. Dr. Dr. F. H. Frimmel
Korreferent: Prof. Dr. Th. Melin

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 1998 bis Juli 2002 im Bereich Wasserchemie des Engler-Bunte-Instituts der Universität Karlsruhe (TH). Wie die Membran nicht ohne Stützschiicht auskommt, so war auch ich in diesen Jahren auf die Hilfe vieler Unterstützer angewiesen, bei denen ich mich im Folgenden bedanken möchte.

An erster Stelle möchte ich Prof. Frimmel für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe danken. Die Kombination aus hervorragender analytischer und verfahrenstechnischer Ausstattung des Engler-Bunte-Instituts sowie die sehr unkomplizierte und dadurch produktive Gangart innerhalb der von Prof. Frimmel geführten Arbeitsgruppe schaffte ein optimales Umfeld für diese Arbeit.

Mein Dank gilt auch Prof. Melin für die Übernahme des Korreferats. Die sehr regen Diskussionen mit ihm lieferten einen bedeutenden Beitrag zu dieser Arbeit.

Die Zahl der Unterstützer wurde durch einen engagierten Kreis von Studenten deutlich vergrößert. Ich habe aus der Zusammenarbeit mit den Diplomanden, Studienarbeitern und HiWis viel Energie und vor allem Motivation geschöpft. Im einzelnen möchte ich nennen: Axel von Schaubert, Markus Mitschele, Judith Mörmann, Julia Kern, Matthias Pietsch, Niklas Ebner, Dara Velázquez-Padron, Kai Knörzer, Suat Eker, Khalid Ezzahoui, Alexandre Deléage, Heiko Hinkl und Günther Braun. Vielen Dank an alle.

Frau Krebs vom physikalischen Institut möchte ich für die sehr gelungenen und mit viel Mühe und Geduld aufgenommenen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Membranquerschnitte danken.

In der Metallwerkstatt wurden für die Studenten und mich Gestelle und Behälter geschweißt und geschraubt oder Membranmodule aus Plexiglas präzise gefräst und geklebt. Mein Dank geht hierfür an Herrn Lachenmeier, Herrn Schäfer, Herrn Haugg und Fredy Geist.

Die Routine am Institut, aber auch der Blick über den Tellerrand, insbesondere die Verquickung der ingenieurtechnischen mit der analytischen Seite wäre ohne die Kollegen nicht zu bewerkstelligen gewesen. Für die von allen geschaffene freundschaftliche und produktive Atmosphäre gilt mein herzlicher Dank. Besonders hervorheben möchte ich Dr. Thomas Brinkmann und Philip Hörsch, mit denen ich mir nacheinander die zahlreichen Büros geteilt habe. Ich habe den damit verbundenen Einflüssen konsequent widerstanden und habe mich weder politisch engagiert, noch schwätz' ich schwäbisch.

Erst durch meine neue Arbeitsstelle habe ich gelernt, dass das „Coating“ einen entscheidenden Beitrag zur „Performance“ der Membran leisten kann. In diesem Sinne danke ich meinem ehemaligen Kollegen Dr. Gerd Ohlenbusch, meinem Vater Dieter Gorenflo und meinem jetzigen Kollegen Markus Busch für die Korrektur dieser Arbeit.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Deutschen Vereins für das Gas- und Wasserfach (DVGW) im Rahmen des Forschungsprojektes „Entfernung von natürlichen organischen Substanzen aus Grund- und Oberflächenwässern mit Hilfe von Membranverfahren“ und durch die Willy-Hager-Stiftung (Stuttgart) im Rahmen des Forschungsprojektes „Fouling durch NOM bei der Ultra- und Nanofiltration“ gefördert.

Ich wünsche nun viel Freude bei dem Einstieg in die Nano- und Ultrafiltration natürlicher Wässer.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Wasserinhaltsstoffe von Gewässern.....	5
	2.1 Natürliche organische Substanzen (NOM).....	5
	2.1.1 Herkunft und Struktur	5
	2.1.2 Bedeutung für die Trinkwasseraufbereitung	6
	2.1.3 Reaktionen bei der Trinkwasserchlorung	7
	2.1.4 Adsorption an Aktivkohle.....	8
	2.1.5 Erfassung von NOM	9
	2.2 Anorganische Wasserinhaltsstoffe.....	11
	2.2.1 Bedeutung im Zusammenhang mit NOM	11
	2.2.2 Wasserhärte	11
	2.2.3 Charakterisierungsmethoden.....	12
	2.3 Ungelöste Wasserinhaltsstoffe.....	12
	2.3.1 Eigenschaften und Bedeutung	12
	2.3.2 Charakterisierungsmethoden.....	12
3	Analytische Erfassung und Charakterisierung von NOM bei der Membranfiltration....	15
	3.1 Überblick.....	15
	3.2 Elementaranalyse	16
	3.3 Reversed-Phase- und Größenausschlusschromatographie	17
	3.4 Ultrafiltration.....	18
	3.5 NMR-Spektroskopie.....	18
4	Membranverfahren in der Trinkwasseraufbereitung	21
	4.1 Allgemeines	21
	4.1.1 Trennbereiche	21
	4.1.2 Prinzipielles Anlagenschema	22
	4.1.3 Rückhalt	22
	4.1.4 Ausbeute	23
	4.1.5 Trenngrenze	24
	4.2 Membranaufbau und Membranmaterialien	25
	4.3 Module.....	26
	4.3.1 Modulaufbau	26
	4.3.2 Strömungsbedingungen in Wickelmodulen	27
	4.4 Nanofiltration.....	27
	4.4.1 Transporttheorien.....	27
	4.4.2 Rückhalt von NOM	31

4.5 Ultrafiltration	31
4.5.1 Transporttheorien.....	31
4.5.2 Rückhalt von NOM.....	33
4.6 Konzentrationsverhältnisse an der Membranoberfläche	33
4.6.1 Konzentrationspolarisation.....	33
4.6.2 Gel-Permeations-Modell	37
4.7 Fouling	37
4.7.1 Allgemeine Ursachen.....	37
4.7.2 Vorbehandlungs- und Reinigungsmaßnahmen	38
4.7.3 Kolloidindex.....	39
4.7.4 Widerstandsmodell	40
4.7.5 NOM-Fouling	41
5 Experimentelle Vorgehensweise	45
5.1 Charakterisierung der verwendeten Rohwässer	45
5.1.1 Ursprung der Wässer	45
5.1.2 Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe	45
5.1.3 Anorganische Wasserinhaltsstoffe, Trübung und Kolloidindex	47
5.2 Verwendete Membranen.....	48
5.3 Die Wickelmodulanlage	50
5.3.1 Anlagenschema	50
5.3.2 Aufbau der Wickelmodule	51
5.4 Die Flachkanalmodulanlage	52
5.4.1 Anlagenschema	52
5.4.2 Aufbau der Flachkanalmodule	53
5.4.3 Berechnung des Strömungszustandes in den Membranmodulen.....	54
5.5 Versuchsablauf in den Wasserwerken.....	58
5.6 Versuchsablauf im Labor	59
5.6.1 Spülung der Membranen.....	59
5.6.2 Versuche zum NOM-Fouling	60
5.7 Bestimmung des Oberflächen- und Porenfoulings.....	61
5.7.1 Mechanische Entfernung der Deckschicht	61
5.7.2 Aufbereitung der Deckschichtproben.....	63
5.8 Analytische Methoden zur Bestimmung von Inhaltsstoffen.....	63
5.8.1 TOC, DOC, LC-DOC und SAK	63
5.8.2 Bestimmung von Isothermen zur Adsorption an Aktivkohle	67
5.8.3 Bestimmung der AOX- und THM-Präkursoren.....	67
5.8.4 Kationen und Anionen.....	69

5.8.5	Trübung und Kolloidindex.....	69
5.8.6	Elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert	69
5.8.7	Deckschichtzusammensetzung	69
6	Ergebnisse zum NOM-Rückhalt	75
6.1	Bestimmung der Trenngrenzen.....	75
6.2	NOM-Rückhalt verschiedener Membranen	78
6.2.1	Allgemeines	78
6.2.2	Rückhalt des DOC	78
6.2.3	Verringerung des SAK ₂₅₄	81
6.2.4	Rückhalt von AOX- und THM-Präkursoren.....	82
6.2.5	Veränderung der Adsorbierbarkeit an Aktivkohle	84
6.2.6	Rückhalt von Ionen	85
6.3	NOM-Rückhalt bei verschiedenen Rohwässern	87
6.3.1	Rückhalt des DOC	87
6.3.2	Verringerung des SAK ₂₅₄	91
6.3.3	Rückhalt von AOX- und THM-Präkursoren.....	93
6.3.4	Rückhalt von Ionen	95
7	Ergebnisse zum NOM-Fouling	99
7.1	Einfluss der Membran auf das NOM-Fouling	99
7.2	Oberflächen- und Porenfouling.....	101
7.3	Einfluss des Permeatflusses auf das NOM-Fouling.....	106
7.4	Einfluss der Filtrationsdauer auf das NOM-Fouling	110
7.5	Auswirkungen des Foulings auf den Rückhalt	116
7.5.1	NOM-Rückhalt	117
7.5.2	Rückhalt von Ionen.....	120
7.6	Einfluss des Rohwassers auf das NOM-Fouling.....	122
7.7	Zusammensetzung der Deckschicht	124
7.7.1	Kationen.....	124
7.7.2	Elementaranalyse und Glühverlust	125
7.7.3	NMR-Analyse	126
7.7.4	Biofouling	129
8	Zusammenfassung und Ausblick	135
8.1	Zusammenfassung	135
8.2	Ausblick.....	141
9	Literaturverzeichnis.....	143
10	Anhang.....	157
A.1	Abbildungsverzeichnis	157

A.2 Tabellenverzeichnis	164
A.3 Symbolverzeichnis	167
A.4 REM-Aufnahmen.....	172
A.5 Fluoreszenz in-situ Hybridisierung	172
A.6 Adsorptionsisothermen.....	178
A.7 DOC-Chromatogramme.....	180
A.8 NMR-Spektren	195
A.9 Konzentrationen und Rückhalte	196
A.10 Permeabilität.....	206

1 Einleitung und Problemstellung

Membranverfahren zur Wasseraufbereitung werden etwa seit der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts angewendet. Die Grundlage hierfür legten *Reid und Breton* 1959 mit der Herstellung von Celluloseacetatmembranen zur Meerwasserentsalzung. Kurze Zeit später gelang *Loeb und Sourirajan* (1962) die Entwicklung von synthetischen asymmetrischen Umkehrosmosemembranen, womit der bislang wichtigste Schritt zur wirtschaftlichen Nutzung der Membranverfahren in der Trinkwasseraufbereitung getan war. Neben der Hämodialyse blieb die Entsalzung von Meer- und Brackwasser mit Hilfe der Umkehrosmose über ein Vierteljahrhundert das wichtigste Anwendungsgebiet von Membranverfahren. Seither sind durch die Optimierung von Membranprozessen und die Entwicklung neuer Membranwerkstoffe zahlreiche weitere Anwendungsmöglichkeiten wie die Abwasserreinigung durch Ultra- und Mikrofiltration, die Gastrennung durch Gaspermeation oder die Enthärtung durch Nanofiltration hinzugekommen.

Bei der Trinkwasseraufbereitung aus natürlichen Wässern dient die Nanofiltration als Alternative zu konventionellen Verfahren wie Flockung und Sandfiltration, wenn es um die Enthärtung oder die Entfernung von natürlichen organischen Substanzen (*natural organic matter*, NOM) geht. Nanofiltrationsmembranen und zum Teil auch Ultrafiltrationsmembranen mit kleinen Trenngrenzen haben gegenüber Umkehrosmosemembranen den Vorteil, dass sie bei geringen Drücken (< 10 bar) betrieben werden und mit Trenngrenzen zwischen 150 und 5.000 g/mol speziell im Trinkwasserbereich problematische Substanzen wie mehrwertige Ionen und NOM zurückhalten können.

Unter NOM werden alle natürlichen organischen Substanzen in wässriger Phase im Boden oder in einem natürlichen Gewässer zusammengefasst. Neben molekularen Bruchstücken von Pflanzen, Algen und Mikroorganismen zählen zu den NOM auch Huminstoffe. Diese entstehen durch Abbau- und Umbaureaktionen aus pflanzlichem und tierischem Material im Boden (*Frimmel, 1992*). Huminstoffe sind Makromoleküle, die den größten Teil des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) in Gewässern ausmachen. Sie beeinträchtigen die konventionelle Trinkwasseraufbereitung von natürlichen Wässern. So treten sie bei der Aktivkohleadsorption mit dem Sorptiv in Konkurrenz oder führen bei Flockungsprozessen zu einem erhöhten Flockungsmittelverbrauch. Weiterhin führen NOM bei der Chlorung von Trinkwasser zu Desinfektionsnebenprodukten (DNP). Bekanntester

Vertreter der DNP sind die Trihalogenmethane (THM), die auf den menschlichen Organismus kanzerogen wirken (*Rook, 1974*).

Da die Molmassen der NOM zwischen ca. 1.000 bis 100.000 g/mol liegen, können sie mit Hilfe der Nano- und Ultrafiltration effektiv zurückgehalten werden. In den skandinavischen Ländern und in den USA werden NOM bereits vielfach durch Membranverfahren entfernt, wofür in Deutschland meist noch Flockung oder Aktivkohleadsorption eingesetzt werden (*Thorsen, 1999*). Neben hoher Betriebssicherheit, die zu konstanter Permeatqualität führt, liegt ein weiterer Vorteil der Membranfiltration darin, dass auf den Einsatz von Chemikalien weitestgehend verzichtet werden kann.

Hauptproblem bei der Membranfiltration stellt das sogenannte Fouling dar. Dabei bilden sich organische und anorganische Ablagerungen in Form von Deckschichten auf der Membran, welche ihre Durchlässigkeit (Permeabilität) verringern und dadurch ihre Trenncharakteristik im Laufe einer mehr oder weniger langen Betriebszeit verändern (*Staude, 1992*). Es wird zwischen „abiotischem“ Fouling, das u.a. aus NOM und mineralischen Bestandteilen besteht und biologischem Fouling, welches auf die Ablagerung und die Vermehrung von Mikroorganismen zurückgeht, unterschieden. Fouling kann außerdem in Porenfouling, die Adsorptionsvorgänge im Membraninneren und in Oberflächenfouling, die Ablagerung auf der Membranoberfläche unterteilt werden. Da Fouling die Permeabilität für Wasser verringert, muss die Membran je nach Rohwasserzusammensetzung und Betriebsbedingungen der Anlage in mehr oder weniger großen periodischen Abständen chemisch gereinigt werden. Eine Reinigung stellt in der Regel den ursprünglichen Zustand einer Membran nicht wieder vollständig her und kann sich sogar auf das Membranmaterial schädigend auswirken. Das kann schließlich dazu führen, dass die vom Anlagenbetreiber geforderten Werte bezüglich Permeabilität und Rückhalt unterschritten werden und die Membran kostspielig ausgetauscht werden muss. Somit wird deren Lebensdauer im Wesentlichen durch das Ausmaß des Foulings bestimmt. Deshalb zielt die Forschung auf die Entwicklung von Membranmaterialien, die wenig zu Fouling neigen, und von Betriebsbedingungen mit minimalem Fouling bei maximaler Ausbeute.

Für eine erfolgreiche Weiterentwicklung der Materialien und Betriebsweisen ist die Kenntnis der Vorgänge beim Fouling und ihrer Ursachen sehr wichtig, da nur darauf gründend Fouling gänzlich vermieden oder reduziert werden kann und sich die zeitliche Wirkung auf den Rückhalt von Wasserinhaltsstoffen eines beliebigen Rohwassers durch eine bestimmte Membran vorhersagen lässt. Außerdem sind Prognosen unabhängig von diesem zeitlichen Aspekt besonders bezüglich natürlicher organischer Substanzen oft fehlerbehaftet oder nicht möglich, da die breite Molmassenverteilung der NOM und ihre vielfältigen Funktionalitäten, die den Rückhalt entscheidend mitbestimmen, analytisch nur schwer zu erfassen sind. Verlässliche Methoden und Parameter zur NOM-Charakterisierung sowie der Zusammenhang zwischen spezifischen Eigenschaften und Rückhalt sind für den Membranhersteller wie auch für den Anlagenbauer deshalb von grundlegender Bedeutung.

In der Vergangenheit wurde der Rückhalt von NOM und das damit einhergehende Membranfouling vielfach unter Variation einzelner Parameter wie Calciumkonzentration, pH-Wert oder Temperatur untersucht. Der Rückhalt wurde gewöhnlich über Summenparameter wie der DOC oder das spektrale Absorptionsmaß (SAK) ermittelt. Das Verhalten einzelner NOM-Fraktionen wurde mit zuvor isolierten NOM-Fraktionen bestimmt (*Jucker und Clark, 1994; Her et al., 2000; Hong und Elimelech, 1997*).

In der vorliegenden Arbeit wird die Entfernung von NOM mit Membranverfahren unter realen Bedingungen untersucht. Die Schwerpunkte liegen dabei auf der Charakterisierung der NOM im Rohwasser und im Permeat sowie auf der quantitativen und qualitativen Beschreibung des NOM-Foulings. Weiterhin wird die Eignung der im Zusammenhang mit Membranverfahren zum großen Teil erstmalig eingesetzten analytischen Methoden diskutiert. Die Ergebnisse der Untersuchung sollen Möglichkeiten zur NOM-Entfernung mit Membranen aufzeigen und einen Einblick in die Vorgänge beim NOM-Fouling geben, sowie schlussendlich zur Entwicklung und Verfahrensoptimierung von Membranen und Membranprozessen für eine optimale NOM-Entfernung bei Minimierung des damit verbundenen Foulings beitragen.

Dabei werden natürliche Wässer ohne Veränderung der NOM unter möglichst realen Bedingungen verwendet. Wegen der Heterogenität der NOM sind spezielle analytische Methoden erforderlich, um die Wechselwirkung von NOM und Membran ohne vorhergehende Beeinträchtigung der Rohwasserzusammensetzung zu untersuchen. Zur Charakterisierung der NOM wird deshalb neben trinkwasserrelevanten Summenparametern u.a. auch die am Engler-Bunte-Institut entwickelte Kopplung aus Größenausschlusschromatographie und DOC- bzw. UV-Detektion (LC-DOC/UV) verwendet (*Huber und Frimmel, 1991*). Diese Methode ermöglicht Aussagen über die Molekülgrößen sowie über die Konzentration einzelner NOM-Fraktionen. Information über die NOM in den Membrandeckschichten liefern die Elementaranalyse und die Kernresonanzspektroskopie (NMR). Ergänzend wird biologisches Fouling mit Hilfe fluoreszenzmarkierter Gensonden (FISH) sowie anorganisches Fouling über die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ermittelt.

Einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit bildet die Bestimmung der Anteile des Oberflächen- und Porenfoulings. Mit der dabei entwickelten Methode zur mechanischen Deckschichtentfernung, bei der über einen Teflonschieber das Oberflächenfouling vollständig von der Membran abgelöst wird, gelingt es, die Anteile des Oberflächen- und Porenfoulings sowie die jeweilige Auswirkung auf den NOM-Rückhalt zu untersuchen. Für zusätzliche Information über die Verteilung des Oberflächen- und Porenfoulings werden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Membranquerschnitte und der Membranoberflächen herangezogen.

Die verschiedenen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit fanden sowohl in drei Wasserwerken unter Verwendung einer Wickelmodulanlage im Pilotmaßstab als auch im

Labor an einer Flachkanalmodulanlage statt, wobei drei Membranen benutzt wurden, deren Trenngrenzen das aktuelle Spektrum der in der Praxis verwendeten Membranen zur NOM-Entfernung abdecken.

Die Versuche mit der Wickelmodulanlage wurden zwischen Januar und November 1999 in der Bodenseewasserversorgung, im Wasserwerk Kleine Kinzig (Schwarzwald) und im Wasserwerk Hof Schönau (Mainz) durchgeführt. Schwerpunkt war dabei die Charakterisierung des NOM-Rückhalts durch eine Nanofiltrations- und eine Ultrafiltrationsmembran. Die Versuche mit der Flachkanalmodulanlage fanden zwischen Mai 2000 und Juni 2001 im Laboratorium und zum Teil im Wasserwerk Kleine Kinzig statt. Sie dienten vor allem dazu, das Oberflächen- und Porenfouling zu bestimmen und die Zusammensetzung der Deckschichten zu untersuchen.

2 Wasserinhaltsstoffe von Gewässern

2.1 Natürliche organische Substanzen (NOM)

2.1.1 Herkunft und Struktur

Der weitaus größte Teil des gesamten organischen Kohlenstoffs (*total organic carbon, TOC*) in den zur Trinkwasseraufbereitung genutzten natürlichen Rohwässern wird von natürlichen organischen Substanzen (*natural organic matter, NOM*) gebildet. Dieser setzt sich aus einem ungelösten Anteil, den partikulären organischen Substanzen (*particulate organic matter, POM*) und einem gelösten Anteil, den gelösten organischen Substanzen (*dissolved organic matter, DOM*) zusammen. Die DOM stellen denjenigen Teil des organischen Materials dar, der einen Membranfilter mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm passieren kann (*Thurman, 1985*). Für ein natürliches Wasser können die DOM durch den darin gelösten organischen Kohlenstoff (*dissolved organic carbon, DOC*) quantifiziert werden. Hierbei gilt in etwa der Zusammenhang $DOM \approx 2 \text{ DOC}$. Die gesamte DOC-Masse übertrifft in diesen Gewässern die Masse der lebenden Organismen (*Thomas, 1997*). In Oberflächenwässern setzt sich der DOC hauptsächlich aus Fulvinsäuren (40 bis 45%), Huminsäuren (5 bis 10%), hydrophilen Säuren (niedermolekulare und polyelektrolytische Säuren, 25 bis 30%) Polysacchariden (10%) und organischen Säuren (7%) zusammen (*Mantoura und Riley, 1975; Thurman, 1985; Kramer et al., 1990*). Die Fulvinsäuren sind im Vergleich zu den Huminsäuren stärkere Säuren und auch im sauren Bereich bei $\text{pH} < 2$ löslich. Das Molekulargewicht von Fulvin- und Huminsäuren erstreckt sich von 1.000 bis 10.000 g/mol bei den Fulvinsäuren und bis zu 100.000 g/mol bei den Huminsäuren, welche bereits teilweise kolloidalen Charakter besitzen. Fulvin- und Huminsäuren werden unter dem Begriff „Huminstoffe“ zusammengefasst. Sie entstehen durch Abbau- und Umbaureaktionen aus pflanzlichem und tierischem Material im Boden. Von dort gelangen sie durch Auswaschung und Abschwemmung in die Gewässer (*Stevenson, 1982; Frimmel, 1992*). In der Molekülstruktur dieser sehr komplex aufgebauten höhermolekularen Verbindungen kann man zwischen einem stark vernetzten Kern und einem über funktionelle Gruppen (Hydroxyl-, Carbonyl-, Amino- und Carboxylgruppen) angebundenen peripheren Bereich unterscheiden, der vorzugsweise aus Aminosäuren, Peptiden und Kohlenhydraten besteht, während die zentrale Struktur einen hohen Anteil an Aromaten enthält (*Ziechmann, 1994*).

NOM weisen in Oberflächenwässern einen höheren Anteil an aromatischen Strukturen als in Grundwässern auf, was auf eine geringere mikrobielle Aktivität und somit auf eine verminderte Humifizierung in Grundwässern zurückgeführt wird (*Pettersson et al., 1994*). Es ist jedoch auch davon auszugehen, dass ungesättigte Substanzen durch ihre hydrophoben Eigenschaften vor allem in den oberen Bodenschichten adsorptiv festgehalten und mikrobiologisch abgebaut werden.

2.1.2 Bedeutung für die Trinkwasseraufbereitung

Für die Trinkwasseraufbereitung haben die Huminstoffe unter den NOM besondere Bedeutung. Sie können aufgrund ihrer Polyfunktionalität auf vielfältige Weise mit anderen Wasserinhaltsstoffen wechselwirken (*Frimmel und Christman, 1988*). Dadurch werden einige Verfahren zur Wasseraufbereitung wie beispielsweise die Flockung und die Aktivkohlefiltration nachteilig beeinflusst. So bilden Huminstoffe wasserlösliche Komplexe mit Schwermetallen und verhindern damit die Sedimentation dieser umweltgefährdenden Stoffe (*Christman und Gjessing, 1983; Bergmann, 1978*). Bei der Adsorption an Aktivkohle treten Huminstoffe in Konkurrenz zum eigentlichen Adsorptiv und belegen aufgrund ihrer guten Adsorbierbarkeit einen erheblichen Anteil der nutzbaren Sorptionskapazität von Aktivkohlefiltern. Dadurch findet der Durchbruch von z.B. organischen Spurenverunreinigungen früher statt, so dass eine häufigere Regeneration der Kohle erforderlich wird. Bei der Membranfiltration von natürlichen Wässern sind vor allem die Huminstoffe für Membranfouling verantwortlich. Auf diesen Zusammenhang wird noch ausführlich in Abschnitt 4.7 eingegangen.

Trotz ihrer unmittelbaren Unschädlichkeit für den Menschen stellen Huminstoffe ein Gefährdungspotenzial für die Gesundheit dar. So kommt es bei der Desinfektion mit Chlor bei Anwesenheit von organischen Wasserinhaltsstoffen nicht nur zu Oxidations- sondern auch zu Substitutionsreaktionen. Erstere können bis zur Mineralisierung und somit zur vollständigen Elimination der Huminstoffe führen. Letztere sind die Ursache für die Einbindung von Chlor in organische Wasserinhaltsstoffe, die sogenannten Desinfektionsnebenprodukte (DNP). Darunter fallen Organohalogenverbindungen wie Trihalogenmethane (THM) und Haloketone sowie halogenierte Essigsäuren. Insbesondere die THM werden teilweise als kanzerogen eingestuft. Huminstoffe sind dabei die Präkursoren (Ausgangsstoffe) der DNP (*Rook, 1974; Tan und Amy, 1991*).

Bei der Chlorung des Trinkwassers muss jedoch auch bedacht werden, dass die Aufspaltung der refraktären, das heißt für Mikroorganismen nicht zugänglichen Strukturen der NOM in niedermolekulare Bruchstücke zu einem erhöhten Wiederverkeimungspotenzial führen kann (*Hambusch et al., 1993*). Unter Wiederverkeimung versteht man das Wachstum von Mikroorganismen nach abgeschlossener Aufbereitung des Wassers durch Abbau organischer Wasserinhaltsstoffe. Die damit verbundene erhöhte Koloniezahl im Wasser kann den Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 100 Kolonien/mL übersteigen, wenn der Restchlorgehalt im Trinkwasser so weit absinkt, dass ein Wachstum von Mikroorganismen möglich ist (*Schoenen, 1986*).

Huminstoffe führen zu einer gelbbraunen Färbung des Wassers. Aus diesem Grund bezeichnet man die Entfernung von Huminstoffen aus Rohwässern auch als Entfärbung (engl.: *colour removal*; Schäfer, 1999). Weiterhin beeinflussen Huminstoffe den Geschmack des Wassers, was nicht im Einklang mit der gesetzlich geforderten Trinkwasserqualität steht (Sontheimer, 1986).

Aus den genannten Gründen ergibt sich die Notwendigkeit, Huminstoffe bzw. NOM aus dem Rohwasser zur Trinkwasseraufbereitung zu entfernen.

2.1.3 Reaktionen bei der Trinkwasserchlorung

In der Trinkwasseraufbereitung wird Chlor in der Regel im letzten Verfahrensschritt zur Desinfektion eingesetzt. Die Vorteile des Chlors gegenüber anderen Desinfektionsmitteln liegen in der guten Desinfektionswirkung, der einfachen Dosierung und Kontrolle, sowie der Sicherung eines Restgehalts an freiem Chlor im Verteilernetz (Frimmel, 1994).

Chlor kann im Wasser in verschiedenen chemischen Formen gelöst sein. So reagiert das bei der Trinkwasserchlorung zugeführte Chlorgas (Cl_2) im neutralen Bereich schnell und fast vollständig zur hypochlorigen Säure (HOCl) (Johnson und Jensen, 1986). Bei höheren pH-Werten dominiert das Hypochlorit-Ion ClO^- . Durch Reaktion mit organischen Verbindungen kann unter anderem parallel dazu eine Vielzahl unerwünschter toxischer Chlorsubstitutionsprodukte entstehen. Das sind einerseits nichtflüchtige Halogenverbindungen wie beispielsweise Halogencarbonsäuren, andererseits leichtflüchtige Verbindungen, wobei hier besonders die Trihalogenmethane (THM) zu nennen sind. Bei einer bevorzugt unter Basenkatalyse ablaufenden Reaktion bildet sich stufenweise die Trichloracetylgruppe, von der schließlich hydrolytisch THM abgespalten wird. Dabei ist insbesondere die THM-Bildung durch Ringspaltung phenolischer Strukturen von Bedeutung (Rook, 1976). THM können durch Gaschromatographie leicht quantifiziert werden. Der Mensch nimmt THM nicht nur oral z.B. beim Trinken auf, sondern auch über die Haut beim Duschen und Baden, da THM leicht flüchtig sind. Die kanzerogene Wirkung von THM wurde an Versuchstieren in zahlreichen Studien belegt (Bull und Kopfler, 1991).

THM sind nur die Endprodukte einer Vielzahl von Reaktionen zwischen freiem Chlor, Chlorungszwischenprodukten und Huminstoffen (Johnson und Jensen, 1986). Parallel zu den THM entstehen auch nichtflüchtige Chlorungsnebenprodukte, die mengenmäßig von weit größerer Bedeutung sind. Die Mengenverhältnisse werden stark von den Prozessbedingungen wie pH-Wert, Temperatur, Chlordosis und Kontaktzeit beeinflusst (Fleischacker und Randtke, 1983). Neben den THM werden diese Verbindungen quantitativ über den Summenparameter AOX (Summe aller an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Halogene) erfasst. Anders als bei der gaschromatographischen Bestimmung der THM, können die nicht flüchtigen Substanzen im AOX nicht einzeln identifiziert werden. Da chlororganische Verbindungen toxisch sind, müssen sie in aufbereitetem Wasser vermieden werden. Das wird erreicht, indem man die NOM vor der Chlorung entfernt oder – wenn nicht machbar – die Chlordosis so gering wie möglich hält.

2.1.4 Adsorption an Aktivkohle

Adsorptionsverfahren spielen in der Trinkwasseraufbereitung eine große Rolle, da mit ihnen toxische Wasserinhaltsstoffe wie Pestizide und pathogene Keime aus dem Wasser entfernt werden können. Bei der Adsorption werden gelöste organische und teilweise anorganische Wasserinhaltsstoffe an der Oberfläche von geeigneten Adsorbentien angelagert. Aufgrund der spezifischen Eigenschaften und der großen aktiven Oberfläche (bis zu 1.000 m²/g) stellt Aktivkohle in der Wasseraufbereitung das wichtigste Adsorbens dar, das unpolare Moleküle, aromatische Verbindungen, aber auch Makromoleküle wie Huminstoffe adsorbieren kann. Durch die Vielzahl der adsorbierbaren Stoffe kommt es zur konkurrierenden Adsorption. So belegen die Huminstoffe einen erheblichen Anteil der nutzbaren Sorptionskapazität von Aktivkohlefiltern (Zimmer *et al.*, 1989) und behindern bei Anwesenheit von wesentlich problematischeren Verbindungen, wie z.B. Pestiziden, deren Adsorption. Man ist deshalb bestrebt, Huminstoffe auf andere, geeignete Weise vor der Passage durch die Filterschüttung aus dem Wasser zu entfernen.

Die Adsorption an Aktivkohle wird über Isothermen experimentell bestimmt und an empirische oder mathematische Modelle angepasst.

In einer Lösung mit dem Inhaltsstoff (*i*) und der Konzentration ($c_{i,0}$) stellt sich bei Zugabe von Aktivkohle nach endlicher Zeit eine konstante Konzentration ($c_{i,GG}$) in der freien Lösung und eine konstante Beladung ($q_{i,GG}$) der Aktivkohle ein. Beim Erreichen des Gleichgewichtszustandes desorbieren und adsorbieren pro Zeiteinheit eine gleiche Anzahl an Molekülen. Das Gleichgewicht kann durch die Beladung der Aktivkohle als mathematische Funktion der Konzentration des Stoffes *i* in der freien Lösung beschrieben werden. Dazu lässt sich die Gleichgewichtsbeladung $q_{i,GG}$ aus einer Massenbilanz für den zu adsorbierenden Stoff bei einer zu Beginn unbeladenen Aktivkohle (AK) unter der Nebenbedingung konstanter Temperatur nach einfacher Umformung folgendermaßen berechnen:

$$q_{i,GG} = \frac{L}{m} (c_{i,0} - c_{i,GG}) \quad (2.1)$$

$q_{i,GG}$: Gleichgewichtsbeladung der Aktivkohle in mg Adsorbens/mg Aktivkohle

L : Lösemittelvolumen in L

m : Masse der Aktivkohle in mg

$c_{i,0}$: Anfangskonzentration des Inhaltsstoffes (*i*) in mg/L

$c_{i,GG}$: Gleichgewichtskonzentration des Inhaltsstoffes (*i*) in mg/L

Gl.(2.1) stellt eine sogenannte Arbeitsgerade mit der Steigung L/m dar. Lässt man die Anfangskonzentration ($c_{i,0}$) konstant, so erhält man durch Variation des L/m -Verhältnisses mehrere Arbeitsgeraden (Abbildung 2.1). Die Enden der Arbeitsgeraden stellen die Gleichgewichtspunkte dar. Die Beladung im Gleichgewicht ist durch Messung von ($c_{i,GG}$) bei

konstantem ($c_{i,0}$) und nach Vorgabe des Verhältnisses (L/m) leicht bestimmbar. Durch Verbinden der so ermittelten Werte ergibt sich eine Isotherme.

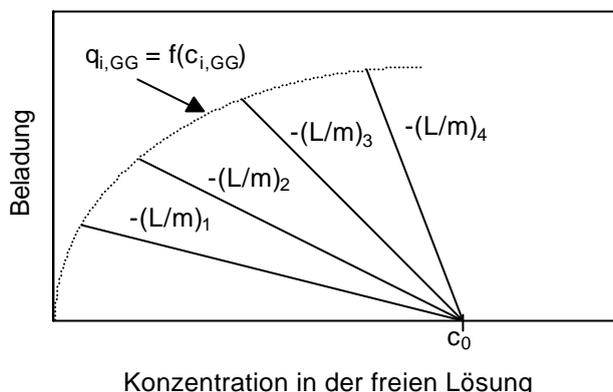


Abbildung 2.1: Arbeitsgeraden und Isotherme bei Anwendung unterschiedlicher L/m-Verhältnisse.

Die Isotherme charakterisiert das Sorptiv im Hinblick auf seine Fähigkeit, an Aktivkohle zu adsorbieren. Isothermen, die bei geringer Restkonzentration in der freien Lösung eine hohe Beladung der Aktivkohle aufweisen, sind als günstig zu betrachten, da unter sparsamem Einsatz von Aktivkohle ein Großteil der jeweiligen Substanz aus dem Rohwasser entfernt werden kann.

Bei der Betrachtung von nur einem Wasserinhaltsstoff gibt es mehrere Modelle, um die Isothermenverläufe zu charakterisieren. Für AK hat sich im Wasserbereich der rein empirische Ansatz nach Freundlich als geeignet erwiesen. Im Unterschied zu dem Modell von Langmuir berücksichtigt er, dass die Adsorbensoberfläche nicht nur monomolekular, sondern von mehreren Schichten bedeckt wird (*Atkins, 1996*). Beschrieben wird diese Isotherme durch eine Potenzfunktion:

$$q_{i,GG} = k_F \cdot c_{i,GG}^n \quad (2.2)$$

mit:

k_F : Freundlich-Konstante

n : Freundlich-Exponent

Für verschiedene Konzentrationsbereiche werden abschnittsweise die Konstanten entsprechend angepasst.

2.1.5 Erfassung von NOM

Das komplexe Vielstoffgemisch der NOM kann mit Hilfe der Bestimmung von Summen- und Gruppenparametern erfasst und charakterisiert werden. Hierzu wird häufig die Konzentration des DOC und der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) im ultravioletten und

sichtbaren Bereich herangezogen (*Abbt-Braun et al., 1990*). Eine detaillierte Charakterisierung der NOM kann beispielsweise durch die Größenausschlusschromatographie erfolgen (*Fuchs, 1985; Saleh und Ong, 1989; Gremm et al., 1991*). Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der NOM werden verstärkt moderne Analysetechniken wie z.B. Kernresonanzspektroskopie (NMR) oder Fluoreszenzspektroskopie eingesetzt (*Lankes, 2001; Kumke et al., 1998*). Eine ausführliche Beschreibung der speziellen Methoden, die besondere Bedeutung bei der Erfassung von NOM im Zusammenhang mit der Membranfiltration haben, ist dem Kapitel 3 zu entnehmen. Im folgenden Abschnitt wird lediglich auf die Erläuterung der Gruppenparameter DOC und SAK näher eingegangen.

Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Der DOC-Wert ist definiert als die Konzentration des in allen gelösten organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs. Seine analytische Bestimmung beruht auf der vollständigen Oxidation der Substanzen zu CO_2 . Wenn (a) alle suspendierten Stoffe zuvor abfiltriert wurden (Porengröße $0,45 \mu\text{m}$) und (b) alle anorganischen Kohlenstoffverbindungen vor der Oxidation (durch Ansäuern und Ausstrippen des CO_2) entfernt wurden, ist das gebildete CO_2 ein direktes Maß für die Menge an organisch gebundenem Kohlenstoff. Die DOC-Konzentration wird im Allgemeinen in mg/L angegeben. Die Oxidation des Kohlenstoffs zu CO_2 findet je nach Bestimmungsmethode entweder thermisch in einem Ofen oder photochemisch unter Zusatz von Oxidationsmitteln in einem UV-Reaktor statt.

Spektrale Absorption im UV-/Vis-Bereich

Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Messung der Absorption von Strahlung im ultravioletten (UV) und im sichtbaren oder visuellen (Vis) Bereich, die beim Strahlungsdurchgang durch eine wässrige Lösung auftritt (*Hampel, 1962*). Die Absorption im UV-Bereich wird durch delokalisierte π -Elektronen verursacht, wie sie bei aromatischen Verbindungen vorhanden sind. Im sichtbaren Spektralbereich sind funktionelle Gruppen mit ihren freien Elektronenpaaren für die Absorption verantwortlich. Letztere führen auch zu der charakteristischen Gelbbraunfärbung von wässrigen Lösungen mit hoher Huminstoffkonzentration.

Allerdings werden mit der spektralen Absorption neben den Huminstoffen auch andere organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe erfasst. So absorbieren beispielsweise Fe^{3+} -Ionen Licht im sichtbaren Bereich. Außerdem ist das Absorptionsmaß im Vis-Bereich stark vom pH-Wert abhängig (*Abbt-Braun et al., 1990*).

Das spektrale Absorptionsmaß ist definiert als der dekadische Logarithmus des Verhältnisses von der eingestrahnten zur austretenden Strahlungsintensität eines monochromatischen Lichtstrahls. Für verdünnte Einstofflösungen wird diese Abschwächung durch das Gesetz von Lambert-Beer beschrieben (*Schwedt, 1996*). Demnach ist das spektrale Absorptionsmaß proportional zur Konzentration der gelösten Substanz und zur durchstrahlten Schichtdicke. In der Praxis wird zur besseren Handhabung das spektrale Absorptionsmaß auf die durchstrahlte Schichtdicke bezogen. Der so gebildete spektrale Absorptionskoeffi-

zient SAK (λ) ist eine Funktion der Wellenlänge des Lichts und wird in 1/m angegeben. Bei der Charakterisierung von Huminstoffen haben sich die Wellenlängen von 254 nm im UV-Bereich und 436 nm im Vis-Bereich bewährt.

Verändert sich die qualitative Zusammensetzung der NOM in einem Wasser nicht, besteht zwischen dem Summenparameter DOC und dem SAK (254 nm) ein nahezu linearer Zusammenhang. Dies erlaubt eine einfachere und schnellere Kontrolle von Gewässern mittels der UV-Messung im Unterschied zur wesentlich aufwändigeren DOC-Messung. Qualitative Veränderungen in der Zusammensetzung der organischen Substanzen in Gewässern kann der spezifische spektrale Absorptionskoeffizient SAK (λ)/DOC beschreiben. Hier bezieht man den SAK(λ) auf die Konzentration des in der Lösung enthaltenen DOC. Seine Einheit ist L/(mg· m). In dieser Arbeit wird unter SUVA (*specific UV-absorbance*) das Verhältnis von SAK (254 nm) zum DOC in L/(mg·m) verstanden.

2.2 Anorganische Wasserinhaltsstoffe

2.2.1 Bedeutung im Zusammenhang mit NOM

Unter den anorganischen Wasserinhaltsstoffen kommen im Zusammenhang mit NOM den Metallionen besondere Bedeutung zu, da sie mit den NOM Komplexe bilden. Ursache für das Komplexbildungspotenzial der NOM ist deren Vielzahl von funktionellen Gruppen, die als Lewis-Basen agieren und somit als organische Liganden für die Bildung von Metallkomplexen dienen können. Zu diesen funktionellen Gruppen gehören beispielsweise die Carboxylgruppe, die phenolische Hydroxylgruppe, die Ketogruppe und die Aminogruppe. Die Stärke der Wechselwirkung von Metallionen mit NOM hängt sowohl vom Metall als auch von der Charakteristik der NOM ab. Allgemein gilt, dass die Komplexbildung von Metallionen durch NOM mit steigendem pH-Wert zunimmt und dreiwertige Ionen stärker an NOM gebunden sind als zweiwertige Ionen. Die Anteile der NOM, die für die Komplexbildung der Metalle zuständig sind, haben humusähnliche Strukturen (*Linnik und Iskra, 1997*).

2.2.2 Wasserhärte

Als Gesamthärte eines Wassers bezeichnet man die Summe der Konzentrationen aller Erdalkaliumionen. Da Strontium (Sr^{2+}) und Barium (Ba^{2+}) in natürlichen Wässern kaum vorkommen, beschränkt sich die Betrachtung der Härtebildner gewöhnlich auf die Konzentration von Calcium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+}). Es gilt:

Gesamthärte = Karbonathärte + Nichtkarbonathärte

Die Karbonathärte sind die kohlensauen Calcium- und Magnesiumsalze. Sie wird auch als *temporäre Härte* bezeichnet, da sie durch Entgasen von CO_2 ausgefällt werden kann. Die Nichtkarbonathärte oder *permanente Härte* liegt als Sulfat, Chlorid oder Nitrat vor und bleibt bei Ausfällung der Karbonathärte unverändert in Lösung. Die Härte wird in $\text{mol/m}^3 \text{CaCO}_3$ angegeben.

Wasserhärte ist in Trinkwässern in Konzentrationen $> 2 \text{ mol/L CaCO}_3$ unerwünscht, da es die Zugabe von Komplexbildnern (z.B. Sulfonaten) in Waschmitteln erfordert, welches die Bildung von schwerlöslichen Kalkseifen vermeidet. Außerdem führt ein hoher Anteil an Karbonathärte zu Ausfällungen im Verteilernetz, bzw. in Haushaltsgeräten, in denen Wasser erhitzt wird (Axt, 1961; Sontheimer, 1986).

2.2.3 Charakterisierungsmethoden

Anorganische Wasserinhaltsstoffe können auf vielfältige Art und Weise bestimmt werden. Neben gravimetrischen, titrimetrischen, polarographischen und spektralphotometrischen Methoden wird vor allem die AAS (Atomabsorptionsspektrometrie) und im Spurenbereich beispielweise die ICP-MS (*inductively coupled plasma-mass spectrometry*) angewendet.

2.3 Ungelöste Wasserinhaltsstoffe

2.3.1 Eigenschaften und Bedeutung

Ungelöste Wasserinhaltsstoffe können organischer, mineralischer oder – im Fall von beispielsweise der Adsorption von NOM an suspendierte mineralische Partikeln (Specht et al., 2000) – gemischter Natur sein. Hier soll weniger auf die chemische Zusammensetzung eingegangen werden, als vielmehr die Bedeutung von ungelösten Wasserinhaltsstoffen für die Trinkwasseraufbereitung und deren Charakterisierung speziell im Hinblick auf Membranverfahren beschrieben werden.

Ungelöste bzw. partikuläre Wasserinhaltsstoffe sind z.B. durch Regenfälle abgeschwemmte Tonpartikeln, Pflanzenreste oder Mikroorganismen. Man bezeichnet Teilchen ab einer Größe von 10 nm bis 1 μm als kolloiddispers bzw. ungelöst (Dörfler, 1994). Der ungelöste Teil der NOM wird als POM (*particulate organic material*) bezeichnet. Die Entfernung von ungelösten Wasserinhaltsstoffen aus dem Trinkwasser ist notwendig, da sie einerseits die Effektivität nachfolgender Aufbereitungsstufen wie z.B. Aktivkohlefiltration, Ozonung oder Nanofiltration beeinträchtigen, und andererseits viele schwer lösliche, die Wasserqualität gefährdende Stoffe wie z.B. Mineralöl, polycyclische Aromaten oder Schwermetalle aber auch Mikroorganismen anlagern können (Sontheimer, 1986).

2.3.2 Charakterisierungsmethoden

Die Menge suspendierter Teilchen in einem Wasser kann durch die Bestimmung der Trübung erfasst werden. Bei der Trübungsmessung wird die Intensitätsschwächung eines Lichtstrahls beim Durchlaufen einer Probe durch Streuung und Absorption bestimmt. Als Maß

für die Trübung wird der spektrale Streukoeffizient gebildet. Er hängt von der Teilchengröße des streuenden Partikels und der Wellenlänge des einfallenden Lichtstrahls ab (*Sontheimer, 1986*).

Um Voraussagen über das Foulingpotenzial durch suspendierte, bzw. kolloidal gelöste Stoffe in einem zur Membranfiltration vorgesehenen Rohwasser treffen zu können, wurde der sogenannte Kolloidindex KI (engl.: *silt-density-index, SDI*) entwickelt (*Dupont, 1977*). Der KI wird aus Filtrationsversuchen mit einer nicht-überströmten Porenmembran (0,45 µm) bei geringer Druckdifferenz (2 bar) ermittelt. Eine genaue Vorgehensweise zur Bestimmung des Kolloidindexes wird in Abschnitt 4.7.3 gegeben.

3 Analytische Erfassung und Charakterisierung von NOM bei der Membranfiltration

3.1 Überblick

Die analytische Erfassung von NOM wird gewöhnlich über die Summenparameter DOC und SAK (s. Abschnitt 2.1.5) vorgenommen. Weitere Information zur Molekülgrößenverteilung der polydispersen Mischung der NOM liefert beispielsweise die vorherige Auftrennung der NOM durch chromatographische Methoden (*Perminova, 1999*), durch Ultrafiltrationsmembranen mit verschiedenen Trenngrenzen (*Hazlett, 1990*) oder durch Ultrazentrifugation (*Gosh und Schnitzer, 1980*). Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Huminstoffe eignet sich beispielsweise die Elementaranalyse, mit der der Gehalt an Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt werden kann. Eine strukturellen Charakterisierung der NOM erlauben moderne Analysentechniken wie z.B. die Kernresonanzspektroskopie (NMR) (*Herzog et al., 1997*) oder die Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (*Abbt-Braun et al., 1989*).

Bei Untersuchung der NOM-Rückhaltecharakteristika von Membranen werden im Allgemeinen die Summenparameter DOC und SAK herangezogen. Dabei kann neben dem Rückhalt der gesamten NOM auch der Rückhalt einzelner Fraktionen aufgrund ihrer spezifischen Absorptionseigenschaften bestimmt werden. Dies geschieht unter Zuhilfenahme der Verhältnisse aus dem SAK bei zwei verschiedenen Wellenlängen (SAK₄₆₅/SAK₆₅₆) (*Maartens et al., 1998*) oder dem SAK₂₅₄ und dem DOC (SUVA, s. Abschnitt 2.1.5). Zum Teil werden chromatographische Methoden wie z.B. die Größenausschlusschromatographie in Verbindung mit einer UV-Detektion (LC-UV) eingesetzt. Dabei wurde in der Vergangenheit fälschlicherweise die UV-Absorption zur Bestimmung des Rückhalts einzelner NOM-Fraktionen herangezogen (*Cho et al., 2000*), obwohl über diese Detektionsmethode nicht alle NOM erfasst werden können. Eine vollständige Erfassung kann beispielsweise mit einer der Chromatographie nachgeschalteten DOC-Messung erfolgen (s. Abschnitt 3.3).

Zur Analyse des NOM-Fouling auf Membranoberflächen wurden bislang folgende Methoden eingesetzt: Die Rasterelektronenmikroskopie (*Yuan und Zydney, 1999*), die Röntgenspektroskopie (*Schäfer et al., 1998*), die abgeschwächte Totalreflexion in Verbindung mit Fourier-transformierter Infrarot Spektroskopie (ATR-FTIR) (*Belfer und Kedem, 1999*), die

LC-DOC-, bzw. die LC-UV-Methode (Huber, 1998; Cho et al., 1999), die Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Speth et al., 1998) und die Fraktionierung mit Hilfe von Austauschharzen (Cho et al., 1998).

Die für die Analyse von NOM an sich gut geeigneten Messmethoden bewährten sich bei der Untersuchung der Membrandeckschichten nur zum Teil. Die NOM-Deckschichten wurden gewöhnlich direkt auf der Membranoberfläche analysiert. Dabei wurde das organische Membranmaterial ebenfalls erfasst und überlagerte somit zum Teil die Detektion der NOM.

Beim Einsatz der LC-DOC- und LC-UV-Methode können nur gelöste Verbindungen erfasst werden. Dies erfordert entweder ein Auflösen der Deckschicht (Cho et al., 1999) oder eine Bilanz um die Membrananlage. Bei einer Bilanz wird aus sehr geringen Unterschieden zwischen den jeweiligen NOM-Massenflüssen, die sich aus den Konzentrationen im Feed, im Permeat und im Konzentrat ergeben, die Menge der in der Anlage verbliebenen NOM berechnet. Bei der Auflösung der Deckschicht durch beispielsweise NaOH kann nicht vorausgesetzt werden, dass alle NOM-Komponenten entsprechend ihrer Anteile in der Membrandeckschicht wieder in Lösung gebracht wurden. Weiterhin können sich beim Auflösen Artefakte bilden. Somit sind diese Vorgehensweisen stark fehlerbehaftet und wenig aussagekräftig.

Im Folgenden wird auf die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Methoden zur Charakterisierung von NOM speziell eingegangen. Dabei muss zwischen den Methoden zur Analyse von gelösten NOM (LC-DOC, Ultrafiltration mit DOC) und ungelösten NOM (NMR) unterschieden werden.

3.2 Elementaranalyse

Anhand der Elementarzusammensetzung der NOM lassen sich Aussagen über dessen Aufbau und Eigenschaften machen. Huminstoffe bestehen in der Regel aus 40 bis 60% Kohlenstoff, 30 bis 40% Sauerstoff, 4 bis 6% Wasserstoff, 1 bis 6% Stickstoff und weniger als 2% Schwefel (Schnitzer und Kahn, 1972; Abbt-Braun et al., 1990). Aufgrund des unterschiedlichen Aschegehalts der einzelnen Proben, der aus der Differenz der beschriebenen Elemente und der eingewogenen Masse bestimmt wird, ist ein direkter Vergleich der prozentualen Elementgehalte verschiedener NOM schwierig. Aussagekräftiger sind die H/C- und N/C-Verhältnisse. So beschreibt das H/C-Verhältnis beispielsweise den Sättigungsgrad des Kohlenstoffgerüsts. H/C-Verhältnisse von 1 weisen auf einfache aromatische Systeme und ungesättigte Aliphate hin, während H/C-Verhältnisse > 1 auf Aliphate und H/C-Verhältnisse < 1 auf kondensierte aromatische Systeme hindeuten (Gremm, 1992; Abbt-Braun et al., 1990).

Die Elementaranalyse wird bei gefriergetrockneten Proben durchgeführt. Dadurch kann die Zusammensetzung von Inhaltsstoffen in einem Rohwasser mit den festen Ablagerungen einer Membranoberfläche verglichen werden. Dies ist mit Methoden, die nur gelöste Inhaltsstoffe in wässriger Lösung erfassen können, wie beispielsweise die Größen-

ausschlusschromatographie mit anschließender DOC-Detektion (s. folgender Abschnitt) nicht möglich.

3.3 Reversed-Phase- und Größenausschlusschromatographie

Bei der Größenausschlusschromatographie beruht die Auftrennung in verschiedene Fraktionen im Wesentlichen auf dem Größenausschlussprinzip. Dabei spielen im Falle der Verwendung von TSK-Gelen zur Chromatographie gelöster organischer Substanzen neben dem Trennprinzip nach der Molekülgröße durch reine Diffusionsvorgänge jedoch auch Wechselwirkungen mit der Gelmatrix eine wichtige Rolle. Aufgrund aromatischer Strukturbereiche im Huminstoffmolekül sind hydrophobe Wechselwirkungen und damit Retardierungen möglich. Darüber hinaus sind ionogene Wechselwirkungen, van-der-Waals-Kräfte sowie Wasserstoffbrückenbindungen zu berücksichtigen. Eine optimale Ausschlusschromatographie und quantitative Interpretation ist nur mit Substanzen zu erzielen, deren Wechselwirkungen mit der Gelmatrix unter den vorgegebenen Elutionsbedingungen mit denen der Kalibrierstandards nahezu identisch sind (*Perminova et al., 1998*). Da für NOM geeignete Kalibrierstandards fehlen, ist diese Voraussetzung hier nicht gegeben. Es kann jedoch eine Kalibrierung mit verschiedenen Zuckern, Polyethylenglykolen und Polystyrolen durchgeführt werden, die eine Abschätzung der mittleren Molmasse erlaubt. DOC-Chromatogramme, die unter identischen Bedingungen aufgenommen wurden, lassen sich auf einer relativen Basis sehr gut miteinander vergleichen.

Eine spezielle Ausführung der Größenausschlusschromatographie stellt das am Engler-Bunte-Institut und der DVGW-Forschungsstelle entwickelte LC-UV/DOC-System dar (*Liquid Chromatography- UV-/Dissolved Organic Carbon-detection*). Dieses System kombiniert die Größenausschlusschromatographie mit einer UV- und DOC-Detektion (*Huber und Frimmel, 1991, 1994, 1996*). Da das System eine halbpräparative Trennsäule enthält, ist die Injektion großer Probenvolumina möglich. Diese führt zu einer hohen Sensitivität, wodurch Grund- und Oberflächenwässer ohne vorherige Anreicherung analysiert, sowie das Risiko einer Denaturierung und Artefaktbildung verringert und die Analysenzeit minimiert werden können (*Fuchs, 1986*).

Die Größenausschlusschromatographie mit Onlinedetektion des organischen Kohlenstoffs ermöglicht eine Einteilung des DOC in operationell definierte Fraktionen (*Huber und Frimmel, 1996; Gorenflo et al., 2002*). Dadurch eignet sich diese Methode besonders gut für die Untersuchung von Permeatproben, da der Rückhalt von einzelnen NOM-Fraktionen bestimmt werden kann. Weiterhin kann mit einem Gemisch von Kalibrierstandards auf einfache Weise die Trenngrenze und Trennschärfe einer Membran ermittelt werden (s. Abschnitt 6.1). Die Untersuchung von Deckschichtproben ist mit dieser Methode nicht möglich, da u.a. eine vollständige Auflösung der partikulären Substanzen notwendig wäre, ohne die Molekülstruktur zu verändern.

3.4 Ultrafiltration

Die Ultrafiltration erlaubt es, NOM durch Größenausschluss in Fraktionen aufzutrennen, um durch eine anschließende DOC-Messung den Anteil der einzelnen Fraktionen zu bestimmen. Der Rückhalt der Ultrafiltrationsmembran wird dabei im Wesentlichen durch die geometrischen Abmessungen der Membranporen und die Größe der NOM-Teilchen bestimmt (*Goldsmith, 1971*). Die Trenngrenze der Membran, welche die Geometrie der Membranporen beschreibt, wird vom Membranhersteller über Messungen des Rückhalts von ungeladenen Molekülen wie z.B. Dextranen bestimmt (*Hazlett, 1990; Readman, 1991*).

Bei dieser Methode ist besonders darauf zu achten, dass das Membranmaterial hydrophil ist, um eine Adsorption von NOM an der Membran weitestgehend zu vermeiden. Die Methode der Ultrafiltration zur NOM-Charakterisierung wird zwar vielfach angewendet, doch hat sich bislang kein einheitliches Vorgehen durchgesetzt. So werden die Ultrafiltrationszellen in Serie oder parallel betrieben, Volumina und Konzentrationen sind nicht gleich und einige Autoren füllen die Rührzelle mit demineralisiertem Wasser wieder auf, um eine Aufkonzentrierung der NOM zu vermeiden (*Buffle et al., 1978; Amy et al., 1987; De Nobili und Fornasier, 1994; Müller und Frimmel, 2002*).

Der direkte Vergleich zwischen Ultrafiltration, Größenausschlusschromatographie, HPSEC (*high-performance size exclusion chromatography*), FCS (*fluorescence correlation spectroscopy*) und DAM (*dynamic adsorption method*) zur Charakterisierung von NOM führte bei unterschiedlichen Autoren auch zu höchst unterschiedlichen Ergebnissen. Diese reichen von großer bis zu sehr geringer Übereinstimmung der beiden Methoden (*Leenheer, 1985; Amy et al., 1987; Ephraim et al., 1996; Egeberg et al., 2002*). Die Ursache hierfür liegt u.a. in verschiedenen Kalibrierstandards, Eluenten und Ionenstärken.

3.5 NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie (engl.: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, NMR) wird zur Strukturaufklärung von organischen Substanzen verwendet. Bestimmte Atomkerne, die einen Gesamtdrehimpuls („Kernspin“) und somit ein magnetisches Moment besitzen, beispielsweise ^1H und ^{13}C , orientieren sich in einem starken äußeren Magnetfeld. Dabei präzediert das magnetische Moment um die Achse der magnetischen Induktion B_0 des äußeren Magnetfeldes. Für die Orientierung der Spins im Magnetfeld existieren diskrete Einstellmöglichkeiten, die energetisch verschieden sind (Kern-Zeeman-Effekt). Im thermodynamischen Gleichgewicht sind diese Energieniveaus entsprechend einer Boltzmann-Verteilung besetzt. Durch Einstrahlung von hochfrequenter elektromagnetischer Strahlung können Resonanz-Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus erzeugt werden: Die Spins „klappen um“. Die anschließende Relaxation führt zur Energieabgabe in Form von Wärme. Die Energiedifferenz ΔE und die ihr entsprechende Resonanzfrequenz ν_0 sind zur magnetischen Induktion B_0 des äußeren Magnetfeldes proportional. γ wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet (*Schwedt, 1996; Lankes, 2001*).

$$\Delta E = h n_0 = \frac{h}{2p} g \beta_0 \quad (3.1)$$

Die effektive magnetische Induktion am Kernort wird von der Umgebung des betrachteten Kerns beeinflusst. So wird etwa das externe Magnetfeld durch die Elektronenhülle des Atoms abgeschirmt. Diese Abschirmung führt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenzen. Abhängig vor allem vom chemischen Bindungszustand eines Atoms treten unterschiedliche Resonanzfrequenzen der Kerne auf. Diese werden zur besseren Vergleichbarkeit auf einen externen oder zugegebenen internen Standard bezogen, häufig Tetramethylsilan (TMS). Die chemische Verschiebung d ist eine dimensionslose Größe, die auf einer ppm-Skala angegeben wird. Sie ergibt sich aus:

$$d = \frac{\Delta n}{n_0} = \frac{n_0 - n_{TMS}}{n_0} \quad (3.2)$$

Dabei ist Dn der Frequenzunterschied zwischen n_0 und der Resonanzfrequenz von TMS n_{TMS} (Vollhardt, 1990). In Tabelle 3.1 sind chemische Verschiebungsbereiche in ^{13}C NMR-Spektren und die zugehörigen funktionellen Gruppen aufgeführt (Frimmel, 2000; Lankes, 2001).

Tabelle 3.1: Chemische Verschiebungsbereiche und deren Zuordnung zu funktionellen Gruppen in ^{13}C NMR-Spektren von NOM (TMS Skala) (Frimmel, 2000; Lankes, 2001).

δ/ppm	funktionelle Gruppen
0 bis 50	Aliphaten sp ³ -C; Methylgruppen; primäre aliphatische Amine
50 bis 60	Überlappungs-Region Aliphaten, O-Alkyl-C; Methoxygruppen. quartärer aliphatischer C; α -C von Aminosäuren; sekund. aliphatische Amine; einf. aliphatische Ether
60 bis 100	O-Alkyl-Kohlenstoff sp ³ -C mit ein- oder zweifacher O-/N-Substitution (Kohlenhydrate)
100 bis 140	un-/C-substituierte Aromaten und Olefine sp ³ -C mit mehrfacher O-/N-Substitution
140 bis 160	O-/N-substituierte Aromaten und Olefine
160 bis 190	Carboxylfunktionen Carbonsäuren; Ester; Amide
190 bis 225	Carbonylgruppen Aldehyde; Ketone, Chinone

In der Regel werden NMR-Spektren durch Integration quantitativ ausgewertet. Die Intensitäten der Messsignale sind proportional zu der vorhandenen Anzahl an Kernen einer Probe. Zur Untersuchung der Struktur von NOM findet wegen ihrer besseren Empfindlichkeit meist die Festkörper-NMR-Spektroskopie ihre Anwendung. Wie schon im Zusammenhang mit der Elementaranalyse erwähnt, liegt ein Vorteil der Methode darin, dass feste Proben, wie sie bei der Analyse von Membrandeckschichten anfallen, analysiert werden können. Zur Unterdrückung und Verminderung der starken anisotropen Wechselwirkungen werden spezielle Techniken, wie MAS (*magic angle spinning*) und Hochleistungs-Protonen-Entkoppelung verwendet. Eine Möglichkeit zur Steigerung der Empfindlichkeit ist unter Umständen die Kreuzpolarisation (CP, *cross polarization*) (Lankes, 2001).

4 Membranverfahren in der Trinkwasseraufbereitung

4.1 Allgemeines

4.1.1 Trennbereiche

Membranen sind Filter, die Stoffgemische trennen können, wobei die Trennwirkung darauf beruht, dass eine Komponente des Gemisches die Membran nahezu ungehindert passieren kann, während andere Komponenten mehr oder weniger stark zurückgehalten werden. In der Wasseraufbereitung werden hauptsächlich druckgetriebene Prozesse eingesetzt, das heißt Verfahren, bei denen der Druck die wesentliche treibende Kraft für den Transport durch die Membran darstellt. Zu diesen Prozessen werden die Umkehrosmose (UO), die Nanofiltration (NF), die Ultrafiltration (UF) und die Mikrofiltration (MF) gezählt. Abbildung 4.1 gibt einen Überblick über die Trennbereiche und transmembranen Druckdifferenzen der Verfahren.

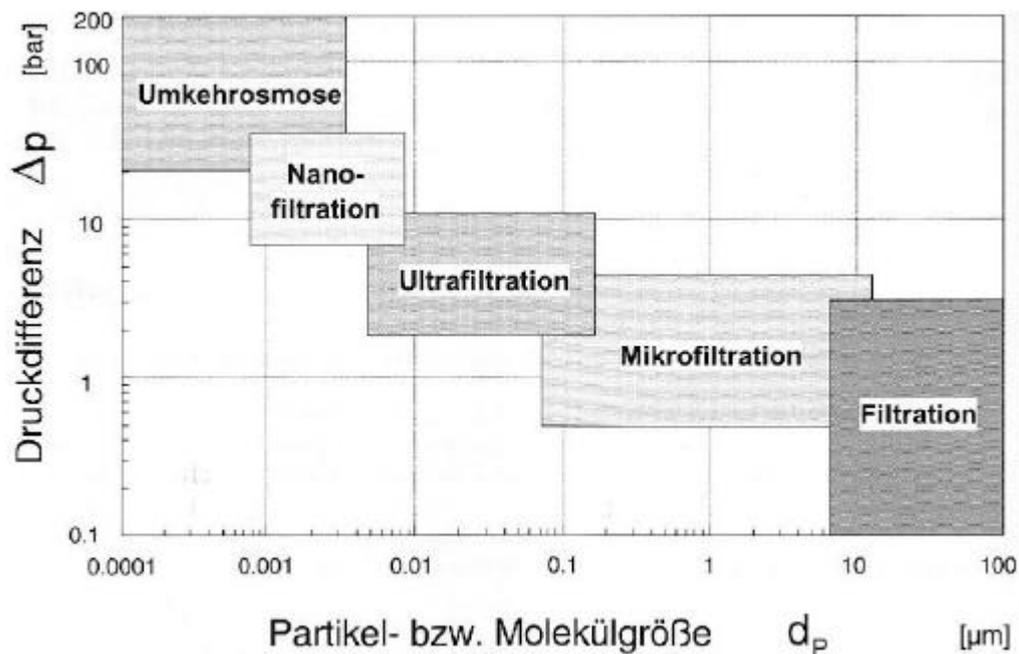


Abbildung 4.1: Druck- und Trennbereiche von druckgetriebenen Membranverfahren und konventioneller Filtration (aus: Rautenbach, 1997).

Bei den Trennmechanismen der einzelnen Prozesse muss zwischen Umkehrosmose, bzw. Nanofiltration und Ultra- bzw. Mikrofiltration unterschieden werden. Bei der Umkehrosmose und der Nanofiltration (Niederdruckumkehrosmose) findet die Trennung des Stoffgemisches aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten des Lösemittels und der gelösten Komponenten statt und kann z.B. über das Lösungs-Diffusions-Modell (*Mason und Lonsdale, 1993*) beschrieben werden (s. Abschnitt 4.4.1). Bei der Ultra- und Mikrofiltration wird das Gemisch vornehmlich aufgrund sterischer bzw. durch Siebeffekte zwischen Membranpore und den Komponenten des Gemisches getrennt. Der Transport durch die Membran kann über das Porenmodell beschrieben werden (s. Abschnitt 4.5.1) (*Staupe, 1992*).

4.1.2 Prinzipielles Anlagenschema

Eine Wasseraufbereitungsanlage unter Nutzung der Membrantechnologie besteht im Allgemeinen aus den Vorbehandlungsstufen (z.B. Flockung und Sandfiltration, Sicherheitsfiltration), der Membraneinheit und den Nachbehandlungsstufen (z.B. Entgasung, Desinfektion).

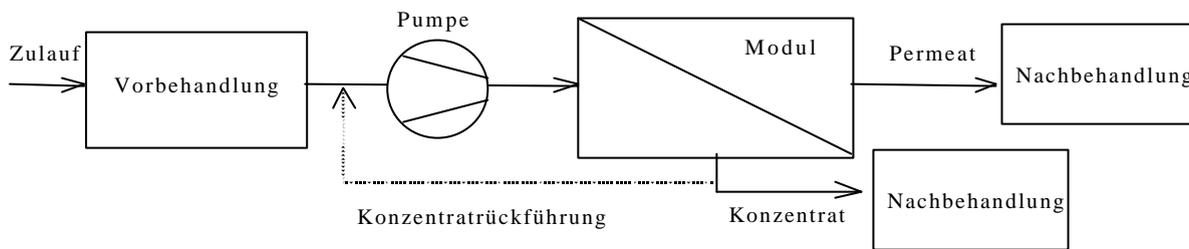


Abbildung 4.2: Schema einer Anlage zur Membranfiltration.

Bei druckgetriebenen Membranprozessen setzt sich die Membraneinheit prinzipiell aus einer Pumpe, den Modulen sowie den entsprechenden Zu- und Abläufen zusammen. Zur Erhöhung der Ausbeute einer Membraneinheit kann ein Teilstrom des Konzentrats rückgeführt werden. Aus energetischen Gründen kommt eine interne Rückführung jedoch nur bei Versuchsanlagen und nicht bei technischen Anwendungen zum Einsatz. Abbildung 4.2 zeigt die schematische Darstellung einer Membranfiltrationseinheit.

4.1.3 Rückhalt

Die Trennleistung einer Membran wird mit dem Rückhaltevermögen oder einfach nur „Rückhalt“ (engl.: *rejection*) charakterisiert (*Rautenbach und Albrecht, 1981*):

$$R_m = \left(1 - \frac{c_s''}{c_s'} \right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

mit:

R_m : Rückhaltevermögen in %

c_s' : Konzentration der gelösten Komponente an der Membranoberfläche auf der Konzentratseite in mol/L

c''_s : Konzentration der gelösten Komponente an der Membranoberfläche auf der Permeatseite in mol/L

In der Praxis ist oft die Trennleistung der gesamten Membrananlage von Interesse. Daher wird der Anlagenrückhalt wie folgt definiert:

$$R_a = \left(1 - \frac{c_p}{c_f} \right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

mit:

R_a : Anlagenrückhaltevermögen

c_p : Konzentration der gelösten Komponente im Permeat in mol/L

c_f : Konzentration der gelösten Komponente im Feed in mol/L

Diese Konzentrationen sind im Gegensatz zu jenen in Gl.(4.1) in der Regel leicht bestimmbar. Die Charakterisierung von Trennanlagen kann so mit Hilfe von Summenparametern wie z.B. dem DOC und dem SAK sicher und einfach erfolgen.

4.1.4 Ausbeute

Unter der Ausbeute Δ versteht man denjenigen Anteil des Feedvolumenstroms, der im gesamten Modul durch die Membran permeiert. Die Ausbeute wird wie folgt definiert:

$$\Delta = \frac{Q_p}{Q_f} \cdot 100 \quad (4.3)$$

mit:

Δ : Ausbeute in %

Q_p : Permeatvolumenstrom in einem Modul in L/h

Q_f : Feedvolumenstrom in einem Modul in L/h

In der Praxis werden mehrere Wickelmodule (max. 8) in einem Druckrohr hintereinander geschaltet, wobei wiederum Druckrohre parallel und hintereinander geschaltet sind. Diese Anordnung wird Tannenbaumschaltung genannt (Abbildung 4.3).

Charakteristisch für die Tannenbaumschaltung ist, dass die Anzahl der Druckrohre bzw. Module von Stufe zu Stufe abnimmt. Durch die Überströmung eines Moduls bzw. eines Druckrohres nimmt die Überströmungsgeschwindigkeit bzw. der Feedvolumenstrom aufgrund des permeierenden Permeatvolumenstroms ab. Da aber in jedem Druckrohr unabhängig von der Stufe eine minimale Überströmungsgeschwindigkeit erforderlich ist, muss zur Aufrechterhaltung dieser minimalen Überströmungsgeschwindigkeit der Konzentrat-

volumenstrom der vorigen Stufe auf eine kleinere Anzahl von Modulen in der nächsten Stufe verteilt werden. In der Tannenbaumschaltung wird jedes einzelne Modul nur mit einer geringen Ausbeute betrieben. Bezieht man den Permeatvolumenstrom aller Module auf den Feedvolumenstrom der Anlage erhält man die Anlagenausbeute, die bei über 80% liegen kann.

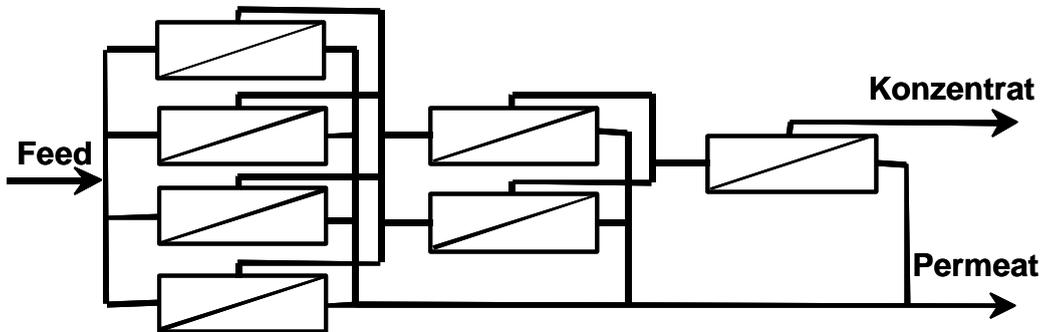


Abbildung 4.3: 3-stufige Tannenbaumschaltung in 4:2:1-Anordnung.

4.1.5 Trenngrenze

Die Darstellung der membrantypischen Trenncharakteristik erfolgt in der Form des Rückhaltevermögens R für verschiedene Molekulargewichte $R = R(M)$. Die sich daraus ergebende Trennkurve entspricht einer Fraktionsabscheidekurve, wie sie zur Charakterisierung von Sieben und Sichern in der mechanischen Verfahrenstechnik gebräuchlich ist. Abbildung 4.4 zeigt Trennkurven für zwei Membranen mit einer scharfen und einer diffusen Trenngrenze. Weil die Ermittlung einer solchen Trenncharakteristik im Allgemeinen sehr aufwändig ist, wird zur Charakterisierung der Membranen zumeist der MWCO (engl.: *molecular weight cut-off*, MWCO) angegeben, welcher der Grenze, bei der 90% der Moleküle einer bestimmten Molmasse zurückgehalten werden, entspricht.

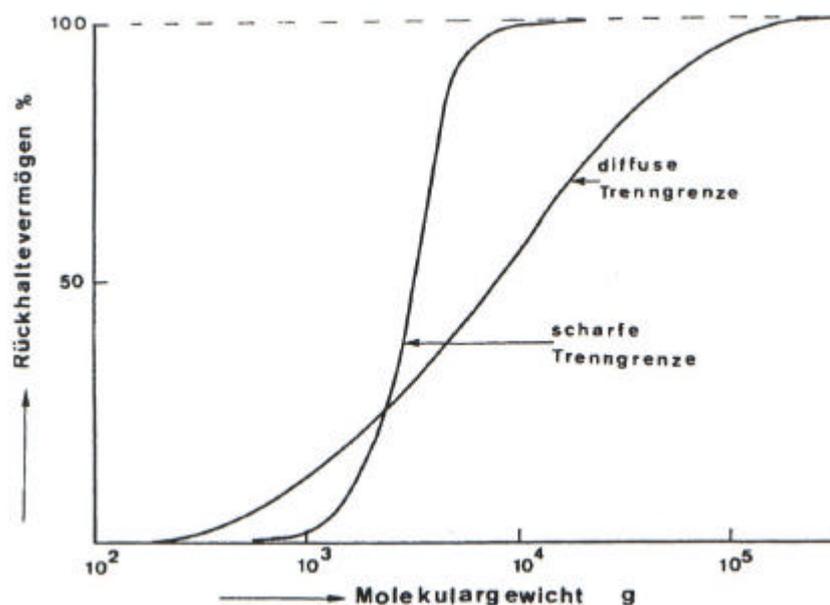


Abbildung 4.4: Trennkurven für zwei Membranen mit einer scharfen und einer diffusen Trenngrenze.

4.2 Membranaufbau und Membranmaterialien

Membranen sind natürliche oder künstlich hergestellte mikroporöse flächige Gebilde, die fluide Phasen unterschiedlicher Art trennen, indem ein selektiver Stoffaustausch zwischen ihnen ermöglicht wird. Um der Vielzahl der Anforderungen an die Membranverfahren im technischen Einsatz zu genügen, wird eine große Anzahl von Membranen eingesetzt, die sich in Struktur, Material, Herstellungsweise und Funktion unterscheiden. In der Trinkwasseraufbereitung werden häufig eine festgelegte selektive Eigenschaft, eine hohe Druckfestigkeit und chemische sowie bakterielle Resistenz gefordert. Der Querschnitt einer Membran kann symmetrisch oder asymmetrisch sein. Eine symmetrische Membran hat eine einheitliche Struktur über die gesamte Membrandicke. Die Stofftrennung erfolgt über den gesamten Membranquerschnitt. Die asymmetrische Membran hingegen besitzt zwei unterschiedliche Schichten: eine dünne, dichte Schicht auf der Hochdruckseite, die der eigentlichen Stofftrennung dient (aktive Schicht), und eine dicke Stützschiicht auf der Niederdruckseite, die als hochporöses Traggerüst fungiert. Der Vorteil der Funktionentrennung liegt in der geringeren Anfälligkeit gegenüber Verblockung, in der höheren mechanischen Belastbarkeit und in der relativ hohen Permeabilität (Staupe, 1992). Abbildung 4.5 zeigt eine raster-elektronenmikroskopische Aufnahme eines Membranquerschnitts.

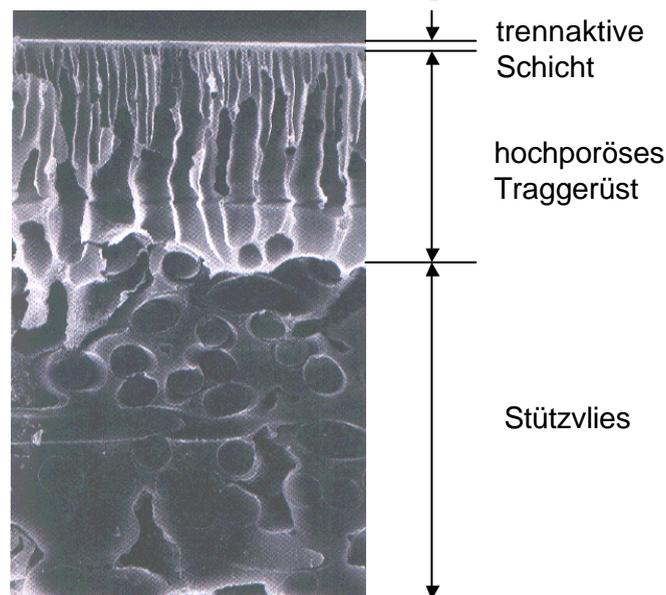


Abbildung 4.5: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Schnittes durch eine asymmetrische UF-Membran (Fa. Nadir).

Die Zusammensetzung der Membran kann als weiteres Strukturmerkmal der Charakterisierung dienen. Bei asymmetrischen Membranen wird deshalb zwischen integral-asymmetrischen und zusammengesetzt-asymmetrischen Strukturen unterschieden. Letztere werden auch als Composit-Membranen bezeichnet (engl.: *composite*, zusammengesetzt) und besitzen im Unterschied zu integral-asymmetrischen Membranen zumindest zwei Schichten verschiedener Materialien, die in Kombination den speziellen Anforderungen besser Rechnung tragen können. Verwendung als Membranwerkstoffe finden abgewandelte Naturprodukte wie z.B. Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat sowie die weitverbreiteten vollsynthetischen

Polymere (Polyamid, Polysulfon, Polyamidhydrazid, Polyacrylsäure etc.), die sich im Unterschied zum Celluloseacetat durch eine höhere Stabilität auszeichnen.

4.3 Module

4.3.1 Modulaufbau

Die kleinste Gehäuseeinheit zur Aufnahme der Membran wird als Modul bezeichnet. Es dient zur Aufnahme des Druckes und soll eine optimale Strömungsführung des Konzentrats und des Permeats, eine hohe Packungsdichte, gute Reinigungsmöglichkeiten sowie eine einfache Möglichkeit zum Membranwechsel gewährleisten. Da die Anforderungen bei Membrananlagen bezüglich des Membrantyps (Flachmembran, Rohrmembran, Kapillarrohrmembran, Hohlfasermembran), Strömungsführung, Packungsdichte etc. unterschiedlich sind, existiert auch eine entsprechende Vielfalt bei den Modulformen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde im technischen Maßstab lediglich der Typ des Wickelmoduls eingesetzt, weshalb im Weiteren auch nur auf diesen näher eingegangen wird.

Im Wickelmodul haben die Membranen die Form von dreiseitig verschweißten Taschen mit einem porösen Membranträger im Innern der Tasche. Sie sind gemeinsam mit einem Trenngewebe (*Spacer*) um ein perforiertes Zentralrohr gewickelt. Das Zulaufwasser (*Feed*) durchströmt unter hohem Druck in axialer Richtung den Spalt zwischen den Membrantaschen, wobei ein Teil des Wassers durch die Membran in die Taschen permeiert und im Membranträger spiralförmig dem zentralen Sammelrohr zufließt. Durch die nicht verschweißte Seite der Tasche, die mit dem Zentralrohr verbunden ist, tritt das Permeat in selbiges ein und wird von dort aus dem Modul geleitet.

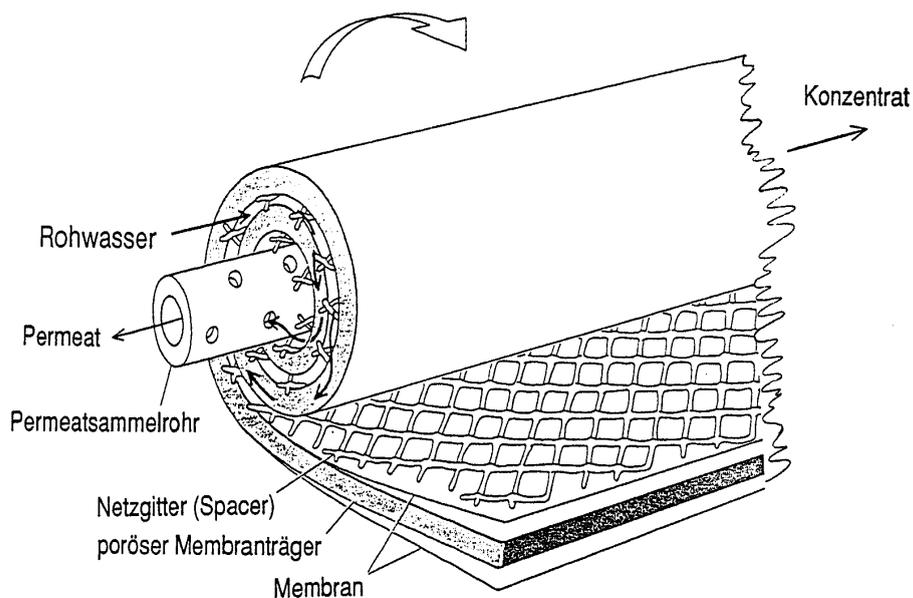


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung eines teilweise aufgerollten Wickelmoduls (Teilansicht).

Bei dem Wickelmodul wird die sogenannte Cross-flow-Filtration (Querstromfiltration) realisiert. Dabei wird die Membran feedseitig tangential überströmt, um einerseits die Konzentrationspolarisation möglichst gering zu halten und andererseits Ablagerungen auf der Membranoberfläche durch die Scherkräfte der Querströmung zu entfernen.

Die wesentlichen Vorteile der Wickelmodule sind die hohe Packungsdichte und lange Perioden zwischen zwei chemischen Reinigungen. Wickelmodule werden bei Rohwässern mit niedrigem Feststoffgehalt und hauptsächlich zur Entfernung von gelösten Substanzen eingesetzt. Haupteinsatzgebiet ist dabei die Meerwasserentsalzung.

4.3.2 Strömungsbedingungen in Wickelmodulen

In Wickelmodulen herrschen im Allgemeinen laminare Strömungsbedingungen vor (siehe hierzu auch Abschnitt 4.6.1). Die Querschnitte der Zuleitungen und die Abmessungen in strömungsführenden Systemen gestatten keine turbulenten Strömungsbedingungen, weil dazu die notwendigen hohen Strömungsgeschwindigkeiten beachtliche Druckverluste verursachen würden (*Staude, 1992*).

Die Berechnung der Reynoldszahl, die Auskunft über laminare oder turbulente Strömungsbedingungen gibt, wurde von *Schock und Miquel (1987)* für Wickelmodule entwickelt und zur Bestimmung des Reibungskoeffizienten verwendet. Die Berechnung erweist sich deshalb als etwas schwierig, da in den Kanälen eines Wickelmoduls aufgrund der Spacer keine reine Spaltströmung vorliegt. *Schock und Miquel* entwickelten Formeln für die Porosität im Anströmquerschnitt und den hydraulischen Durchmesser im Kanalquerschnitt eines Wickelmoduls. Daraus leiteten sie einen effektiven Kanalquerschnitt ab, der ihnen unter Verwendung des Feedvolumenstroms im Kanal die Berechnung der Reynoldszahl ermöglichte. Die Berechnung der Reynoldszahl unter den im Rahmen dieser Arbeit vorherrschenden Versuchsbedingungen erfolgt in Abschnitt 5.4.3.

4.4 Nanofiltration

4.4.1 Transporttheorien

Der Transport von Lösemittel und gelöster Komponente durch die NF-Membran kann aufgrund ähnlicher Membraneigenschaften weitestgehend mit den Transporttheorien für die Umkehrosmose beschrieben werden (*Rautenbach, 1997*).

Neben qualitativen Modellen, die eine anschauliche Vorstellung von den Transportmechanismen innerhalb der Membran geben, werden für die genaue Berechnung der Flüsse quantitative Modelle herangezogen. Zu den qualitativen Modellen gehören das Lösungs-Diffusions-Modell (*Mason und Lonsdale., 1993; Merten, 1966*), das Siebmodell (*Banks und Sharples, 1966*), das Modell der bevorzugten Sorption (*Sourirajan, 1970*), das Modell vom Transport durch das Zwischenkornvolumen (*Schultz und Asunmaa, 1970*), das dynamische Porenmodell (*Panar et al., 1973*) und das Modell vom Wasserclustertransport (*Reid und Breton, 1959; Orofino*

et al., 1969). Diese Modelle beruhen auf strukturellen Gegebenheiten der Membranen oder auf physikalisch-chemischen Eigenschaften der Membranpolymere.

Zu den quantitativen Modellen zählen die Beschreibung des Transports auf der Basis der Thermodynamik irreversibler Prozesse (*Kedem und Katchalsky, 1958*) und das Modell der feinporigen Membran (*Schlögel, 1966; Pusch, 1977*). Mit dem Lösungs-Diffusions-Modell, das von einem unabhängigen Transport von Wasser und Salz durch die Membran ausgeht, lässt sich das Membrangeschehen nicht nur qualitativ veranschaulichen, sondern auch quantitativ formulieren (*Staude, 1992*). Nach diesem Modell wird die Membran als eine porenfreie, bzw. dichte Schicht angesehen, in der das Lösemittel (Wasser) und das gelöste Substrat (Salz) unterschiedliche Löslichkeiten und unterschiedliche Diffusionskoeffizienten haben. Wird davon ausgegangen, dass nach dem Lösen der einzelnen Stoffe in der Membran auf der Hochdruckseite deren Transport durch die Membran diffusiv (aufgrund des Konzentrations- und des Druckgradienten und ohne Kopplung, also „Mitschleppen“ der einzelnen Flüsse) abläuft, dann ist der Fluss der jeweiligen Komponente gegeben durch (*Merten, 1966, Staude, 1992*):

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} c_i \left(\frac{du_i}{dc_i} \text{grad} c_i + \bar{V}_i \text{grad} P \right) \quad (4.4)$$

mit:

- J_i : molarer Fluss des Stoffes i in $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
- D_i : Diffusionskoeffizient des Stoffes i in der Membran in cm^2/s
- R : ideale Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- T : Temperatur in K
- c_i : Konzentration des Stoffes i in der Membran in mol/cm^3
- u_i : Lineargeschwindigkeit des Stoffes i in cm/s
- \bar{V}_i : partielles molares Volumen des Stoffes i in cm^3/mol
- P : lokaler Druck in bar

Der Transport wird demnach durch einen Druck- und einen Konzentrationsgradienten verursacht. Für den Volumenfluss durch die Membran führt die Integration zu:

$$J_V = A(\Delta P - \Delta p) \quad (4.5)$$

mit

- J_V : Volumenfluss in $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- A : Membrankonstante $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
- p : osmotischer Druck in bar

Die Membrankonstante A ist gleichbedeutend mit der hydrodynamischen Permeabilität L_p , bzw. bei einer Membran ohne Deckschicht und ohne Konzentrationspolarisation (s. Abschnitt 4.6.1) dem reziproken Wert des Membranwiderstandes R_m . Mit Wasser (w) als Lösemittel setzt sich die Membrankonstante A zusammen aus:

$$A = D_w c_w \bar{V}_w / (RT \Delta x) \quad (4.6)$$

mit:

Δx : Dicke der Membran in cm

Der Transport des gelösten Stoffe (s) verläuft nur diffusiv, ein Einfluss des Druckes auf diesen Transport wird nicht in Betracht gezogen, d.h. er verläuft ohne Konvektion. Daraus folgt, dass die treibende Kraft die Konzentrationsdifferenz über der Membran ist. Damit gilt:

$$J_s = B \Delta c_s \quad (4.7)$$

mit:

B : Konstante in cm/s

Für die Konstante B gilt:

$$B = K D_{s,m} / \Delta x \quad (4.8)$$

mit:

$D_{s,m}$: Diffusionskoeffizient des gelösten Stoffes s in der Membranphase in cm^2/s

K : Verteilungskoeffizient

Der Verteilungskoeffizient ist das Verhältnis aus der Konzentration des gelösten Stoffes in der Membran, direkt an deren Oberfläche ($c_{s,m}$) und der Konzentration des gelösten Stoffes in der Lösung ebenfalls direkt an der Membranoberfläche (c_s). Mit der Annahme, dass der Verteilungskoeffizient unabhängig von der Konzentration ist, wird kein Unterschied zwischen dem Wert auf der Hochdruckseite ($\overset{\circ}{}$) und der Niederdruckseite ($\overset{\prime\prime}{}$) gemacht.

Wird der Rückhalt gemäß Gl.(4.1) verwendet und wird angenommen, dass die Konzentration des gelösten Stoffes $c_s^{\prime\prime}$ auf der Permeatseite sich aus dem Verhältnis vom Fluss des gelösten Stoffes zum Volumenfluss formulieren lässt ($c_s^{\prime\prime} \approx J_s / J_v$), so folgt unter Einbeziehung der Konzentration des Wassers auf der Permeatseite:

$$R = 1 - J_s / (c_s^{\prime} J_v) \quad (4.9)$$

Damit ist der Rückhalt nach dem Lösungs-Diffusions-Modell (*Pusch, 1977*):

$$R = \left(1 + KD_m / (\Delta x J_v)\right)^{-1} \quad (4.10)$$

Nach dem 2-parametrischen Lösungs-Diffusions-Modell kann der Rückhalt mit Gl.(4.10) berechnet werden. Er ist für einen vorgegebenen transmembranen Fluss von der Konzentration unabhängig. Mit zunehmendem Druck und transmembranen Fluss steigt nach diesem Modell der Rückhalt asymptotisch bis auf 100% an. Dies wurde für den Salzurückhalt von Umkehrosomemembranen beobachtet, konnte bei NF-Membranen jedoch nicht bestätigt werden (*Rautenbach, 1997*). Es zeigte sich, dass der Rückhalt einem asymptotischen Grenzwert zustrebt, der von der Feedkonzentration abhängt und deutlich unter 100% liegt. Dies ist durch eine Kopplung von Wasserfluss und Fluss des gelösten Stoffes durch die Membran, bzw. eine Überlagerung von konvektivem und diffusivem Transport des gelösten Stoffes zu erklären. Dieser Effekt wird für Salze quantitativ mit der *erweiterten Nernst-Planck'schen Gleichung* (*Schlögel, 1964*) beschrieben, nach welcher der konvektive Transport durch die Porenströmung und der diffusive Fluss durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials erfolgt (Gl.(4.11)). Damit wird den Ladungseffekten, welche bei der NF-Membran durch die zumeist negative Oberflächenladung vorliegen, Rechnung getragen.

$$J_i = c_i u - D_i \left(\frac{dc_i}{dx} - c_i z_i \frac{F}{RT} \frac{dj}{dx} \right) \quad (4.11)$$

mit:

z_i : Ionenwertigkeit mit entsprechendem Vorzeichen

F : Faradaykonstante (96.500 A s/mol)

j : inneres Potenzial in V

Die erweiterte Nernst-Planck'sche Gleichung ist im Prinzip eine gute Grundlage für die Modellierung des Stofftransportes bei der Nanofiltration von Salzlösungen. Der praktische Nutzen ist aber gering. Zum einen enthält das zu lösende Gleichungssystem schon im einfachsten Fall einer binären Mischung und bei isothermen Bedingungen sieben Parameter, zum anderen besteht bei einigen dieser Parameter wie z.B. der Festionenkonzentration keine Möglichkeit, quantitative korrekte Werte zu erhalten. Der Wert dieser Beziehung liegt deshalb mehr darin, die ablaufenden Transportvorgänge qualitativ verständlich zu machen und Tendenzen im Trennverhalten erkennen zu lassen (*Rautenbach, 1997*).

Eine wichtige Eigenschaft der zumeist negative Ladungen tragenden NF-Membranen ist die Konzentrationsabhängigkeit des Salzurückhaltes. Diese wird durch das Donnan-Gleichgewicht (*Donnan, 1924*) und die Abschirmung von Festionen auf der Membranober-

fläche und in den Membranporen (*Probst et al., 1973*) erklärt. Eine ausreichend hohe Konzentration von z.B. Sulfationen führt zu einer Abnahme des Rückhalts von einwertigen Anionen. Außerdem werden mehrwertige Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+}) im Vergleich zu einwertigen Kationen (Na^+ , K^+) in geringerem Maße zum Ladungsausgleich in der Membran angereichert. Als Folge davon ist der Rückhalt von NF-Membranen für mehrwertige Kationen höher als für einwertige (*Rautenbach, 1997*).

4.4.2 Rückhalt von NOM

Bei einer Trenngrenze < 300 g/mol wird mit NF-Membranen im Allgemeinen ein NOM-Rückhalt $> 90\%$ erreicht (*Allgeier und Summers, 1995; Fu et al., 1995; Nilson und DiGiano, 1996; Thorsen et al., 1998*). Die Modellierung des Transportes von NOM durch NF-Membranen erweist sich als sehr schwierig, da es sich bei NOM um ein komplexes Vielstoffgemisch handelt, welches außerdem je nach Herkunft u.a. unterschiedliche Molmassen- und Ladungsverteilungen sowie unterschiedliche funktionelle Gruppen enthält. Weiterhin spielt beim NOM-Rückhalt die anorganische Matrix des Rohwassers (Ionenstärke, pH-Wert) eine entscheidende Rolle.

Eindeutige Aussagen zum NOM-Rückhalt konnten bislang vor allem in qualitativer Hinsicht getroffen werden. So konnte für den hydrophoben Anteil des NOM ein höherer Rückhalt im Vergleich zum hydrophilen Anteil festgestellt werden. Begründet wurde dies mit den zumeist hydrophilen Eigenschaften von NF-Membranen. Hydrophile Substanzen können in diese Membranen relativ gut eindringen und entsprechend gut permeieren (*Nilson und DiGiano, 1996; Cho et al. 2000, Gorenflo et al., 2002*). Weiterhin wurde eine Erhöhung des NOM-Rückhalts mit zunehmendem SAK_{254} und zunehmendem Verhältnis des SAK_{436} zum TOC festgestellt (*Thorsen, 1998; Cho et al., 2000*). Ein niedriger pH-Wert und die Anwesenheit von Calcium führen aufgrund von Neutralisations- und Komplexierungsvorgängen bei den NOM und in der NF-Membran zu einer Erniedrigung des NOM-Rückhalts (*Braghetta, 1995*).

Für den Rückhalt von NOM lässt sich allgemein sagen, dass er – ähnlich wie für Ionen – durch Molekülgröße und Ladung bestimmt wird. Weiterhin spielen die Molekülform, dessen Struktur und spezifische Eigenschaften wie funktionelle Gruppen eine bedeutende Rolle (*Schäfer, 1999*).

4.5 Ultrafiltration

4.5.1 Transporttheorien

Die Beschreibung des Stofftransportes durch UF-Membranen ist verhältnismäßig schwierig. Einerseits muss bedacht werden, dass die Ultrafiltration für die Abtrennung von Teilchen in einem relativ weiten Größenbereich zwischen 5 nm und 100 nm eingesetzt wird. Andererseits kommt es bei der Filtration im Übergangsbereich zwischen echt gelöst und kolloidal

gelöst verstärkt zur sogenannten Konzentrationspolarisation (s. Abschnitt 4.6.1), die u.a. zu der Ausbildung eines Films auf der Membran mit eigenen Filtrationseigenschaften führt.

Man unterscheidet neben dem sehr einfachen Porenmodell zwischen diffusiven und hydrodynamischen Modellen. Zu den hydrodynamischen Modellen zählen erweiterte Diffusionsmodelle (*Davis und Sherwood, 1990; Belfort et al., 1994*), Ablagerungsmodelle (*Schock, 1985; Rautenbach und Albrecht, 1981*) und Deckschichtmodelle (*Gernedel und Kessler, 1981; Ripperger, 1992*). Diffusionsmodelle werden u.a. von Rautenbach und Albrecht (1981) mit dem Gel-Permeations-Modell und von Jonsson und Boesen (1984) mit dem Osmotic-Pressure Modell eingeführt. Hier soll lediglich das Porenmodell näher erläutert werden. In Abschnitt 4.6 wird dann im Zusammenhang mit der Konzentrationspolarisation auf das Gel-Permeations-Modell eingegangen.

Mit dem Porenmodell kann der Lösemittelfluss durch eine Porenmembran berechnet werden. Der Rückhalt der abzutrennenden Substanzen wird über eine Fraktionsabscheidkurve bestimmt, die experimentell zu ermitteln ist (*Rautenbach, 1997*).

Das Porenmodell legt zur Beschreibung des Lösemittelflusses die aus der Filtrationstheorie bekannte Carman-Kozeny-Beziehung zu Grunde (*Carman, 1938*):

$$J_v = \frac{\Delta p}{h R_m} \quad (4.12)$$

mit:

h : dynamische Viskosität in Pa s

R_m : Widerstand der sauberen Membran in 1/m

Zur Berechnung des Membranwiderstands R_m wird die Strömung in den Kapillaren der Membran mit Hilfe des Gesetzes von Hagen-Poiseuille beschrieben (*Rautenbach, 1997*):

$$J_{Kap} = \frac{d_h^2}{32h} \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (4.13)$$

wobei:

$$L = t \cdot h \quad (4.14)$$

mit:

J_{Kap} : Volumenstrom durch eine einzelne Kapillare in m³/s

d_h : hydraulischer Durchmesser (Kapillardurchmesser) in m

t : Faktor zur Berücksichtigung, dass Poren nicht streng gerade verlaufen (engl.: *tortosity*; Windung)

h : Membrandicke in m

Es ergibt sich nach Rautenbach (1997) für den Widerstand R_m :

$$R_m = \frac{h(1-e)^2 S_v^2 2t \cdot h}{e^3} \quad (4.15)$$

mit:

e : Porosität der Membran

S_v : Volumenspezifische Oberfläche in 1/m

4.5.2 Rückhalt von NOM

Aufgrund der höheren Trenngrenze der UF-Membranen im Vergleich zu NF-Membranen ist der Rückhalt von NOM durch Ultrafiltration entsprechend niedriger. In der Literatur sind zum Teil sehr widersprüchliche Aussagen über die Eignung der Ultrafiltration zur NOM-Entfernung zu finden. Neben unterschiedlichen Rohwassereigenschaften könnte als Ursache Fouling verantwortlich gewesen sein, das die Trenngrenzen der Membranen entsprechend verändert hatte. In der Praxis werden UF-Membranen mit einer Trenngrenze < 10.000 g/mol eingesetzt (Thorsen, 1999). Um die Ultrafiltration für die Entfernung von NOM ökonomisch einzusetzen, empfehlen Lainé et al. (1990) Trenngrenzen über 10.000 g/mol. Dem stehen die Untersuchungen von Faivre et al. (1992) gegenüber, die auch mit einer Trenngrenze von 1.000 g/mol keinen ausreichenden NOM-Rückhalt erreichten und deshalb die Nanofiltration empfehlen. Zur Entfernung von THM-Präkursoren wurde mit der Ultrafiltration kein signifikanter Rückhalt beobachtet (Lainé et al., 1990, Clark and Heneghan, 1991). Dies steht in Widerspruch zu Untersuchungen, die am Engler-Bunte-Institut durchgeführt wurden, bei denen ein Rückhalt von THM-Präkursoren mit einer UF-Membran (Trenngrenze: ca. 1.850 g/mol) und zwei natürlichen Wässern zwischen 50 und 93% festgestellt wurde (Gorenflo und Frimmel, 1999).

Wie bei der Nanofiltration hängt der NOM-Rückhalt von pH-Wert und Ionenstärke des Rohwassers (Küchler und Miekeley, 1994) sowie der Ladung der NOM-Moleküle ab (Staub et al, 1984). Dabei wirken sich Ionenstärke und pH-Wert insbesondere auf den Rückhalt von Fulvinsäuren aus. Diese weisen mit 1.000 bis 10.000 g/mol kleinere Molmassen als Huminsäuren (bis zu 100.000 g/mol) auf und liegen somit eher im Bereich der Porengrößen der UF-Membranen, wodurch sich Wechselwirkungen mit den Porenwänden entscheidend auf den Rückhalt auswirken können (Küchler und Miekeley, 1994).

4.6 Konzentrationsverhältnisse an der Membranoberfläche

4.6.1 Konzentrationspolarisation

Bisher wurde von konstanten Konzentrationen des gelösten Stoffes von der freien Lösung bis an die Membranoberfläche ausgegangen. In der Realität bestehen jedoch andere Verhält-

nisse: Der gelöste Stoff wird von der Membran zurückgehalten, wodurch konzentratseitig ein Konzentrationsgefälle zur freien Lösung hin entsteht. Durch dieses Gefälle kann die gelöste Substanz in die freie Lösung zurück diffundieren. Es entsteht ein Gleichgewicht zwischen dem konvektiven Stoffstrom zur Membran hin und einem diffusiven von der Membran weg. Die damit verbundene Konzentrationsüberhöhung auf der Druckseite wird als Konzentrationspolarisation bezeichnet. Abbildung 4.7 verdeutlicht diesen Effekt schematisch, wobei in diesem Modell von konstanten Konzentrationsverhältnissen innerhalb der Membranstützschrift und dem Permeat ausgegangen wurde. Die trennaktive Schicht der Membran und die laminare Grenzschicht sind in der Konzentrationsgrenzschicht zusammengefasst.

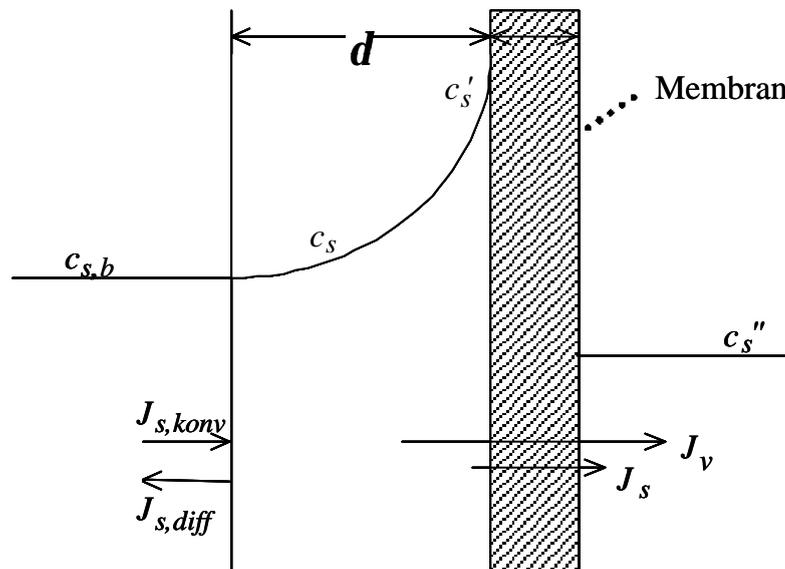


Abbildung 4.7: Konzentrationserhöhung an der Membran (Konzentrationspolarisation).

mit:

$J_{s,konv}$: konvektiver Fluss des gelösten Stoffes in $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

$J_{s,diff}$: diffusiver Fluss des gelösten Stoffes in $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

$c_{s,b}$: Konzentration des gelösten Stoffes in der freien Lösung (engl.: *Bulk*, Großteil) in mol/cm^3

d : Dicke der laminaren Grenzschicht in m

Zur Berechnung der für den transmembranen Stofftransport relevanten Konzentrationen an der Membranoberfläche hat sich die Beschreibung mit Hilfe des Stoffübergangskoeffizienten als geeignet erwiesen. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der „Filmtheorie“ (Merten, 1966). Die Integration der Stoffbilanz erfolgt unter der Annahme stationärer Verhältnisse über die Konzentrationsgrenzschicht und führt zu der Beziehung:

$$\frac{c'_s - c''_s}{c_{s,B} - c''_s} = \exp\left(\frac{J_v}{r_f k}\right) \quad (4.16)$$

mit:

r_f : Dichte auf der Konzentratseite (Feed) in g/cm^3

k : Stoffübergangskoeffizient in m/s

Wobei der Stoffübergangskoeffizient wie folgt definiert ist:

$$k \equiv \frac{D_s}{d} \quad (4.17)$$

Aus Gl.(4.16) wird deutlich, dass ein erhöhter Permeatfluss auch zu einer erhöhten Konzentration an der Membranoberfläche führt. Dies erklärt die starke Konzentrationspolarisation bei UF-Membranen im Unterschied zu NF-Membranen, da bei diesen der Fluss deutlich größer ist.

Für laminare Strömungsbedingungen, wie sie z.B. in Wickelmodulen vorliegen, kann der Stoffübergangskoeffizient mit Hilfe der Stoffübergangsgesetze wie folgt berechnet werden (Staudé, 1992):

$$Sh \equiv \frac{k d_h}{D_s} \quad (4.18)$$

Wobei für laminare Verhältnisse der Zusammenhang gilt:

$$Sh_{lam} = 1,62 \cdot \left(\text{Re} Sc \frac{d_h}{L} \right)^{0,33} \quad (4.19)$$

mit:

Sh : Sherwoodzahl

Re : Reynoldszahl

Sc : Schmidtzahl

L : Kanallänge

Die Reynoldszahl und die Schmidtzahl sind wie folgt definiert:

$$\text{Re} = \frac{u_{cf} \cdot d_h}{\mathbf{n}} \quad (4.20)$$

$$\text{Sc} = \frac{\mathbf{n}}{D} \quad (4.21)$$

mit:

\mathbf{n} : kinematische Viskosität in m^2/s

u_{cf} : Cross-flow-Geschwindigkeit in m/s

Der Diffusionskoeffizient wird mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung abgeschätzt:

$$D_s = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_s} \quad (4.22)$$

mit:

k_B : Boltzmann-Konstante ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}/\text{K}$)

d_s : Teilchendurchmesser in m

Unter der Annahme von kugelförmigen Teilchen des gelösten Stoffes gilt:

$$M = r \frac{\rho}{6} d_s^3 \quad (4.23)$$

mit:

M : Masse in g

r : Dichte in g/cm^3

Aus Gl.(4.22) und Gl.(4.23) ergibt sich der Zusammenhang:

$$D \sim \frac{1}{\sqrt[3]{M}} \quad (4.24)$$

Damit wird deutlich, welchen Einfluss die Molmasse auf den Diffusionskoeffizienten, demnach auch auf den Stoffübergangskoeffizienten (Gl.(4.17)) und somit auf die Konzentrationspolarisation (Gl.(4.16)) hat. Eine Substanz mit hoher Molmasse, wie ein Großteil der NOM, hat einen vergleichsweise kleinen Diffusionskoeffizienten, was zu einer kleinen Sherwoodzahl, zu einem kleinen Stoffübergangskoeffizienten und letztendlich zu einer ausgeprägten Konzentrationspolarisation führt. Dies gilt natürlich nur unter der Annahme, dass die Substanz von der Membran zurückgehalten wird.

4.6.2 Gel-Permeations-Modell

Das Gel-Permeations-Modell ergibt sich aus der bereits beschriebenen Filmtheorie. Im Zusammenhang mit dem Gel-Permeations-Modell wird auch häufig von deckschichtkontrolliertem Stoffaustausch (*Rautenbach, 1997*) oder einfach von dem Stofftransportmodell (*Staudé, 1992*) gesprochen.

Ab einem bestimmten Permeatfluss kommt es zu einer Sättigung der gelösten Inhaltsstoffe und zur Bildung eines Gelfilms auf der Membran. In diesem Fall ist häufig zu beobachten, dass sich der Permeatfluss unabhängig von der transmembranen Druckdifferenz und vom Membrantyp auf einen konstanten Endwert einstellt.

Dieser Zusammenhang wird deutlich, wenn man zunächst von einem vollständigen Rückhalt der Membran ausgeht. Damit folgt nach Umformung aus Gl.(4.16):

$$J_v = k \cdot \ln \left(\frac{c'_s}{c_{s,B}} \right) \quad (4.25)$$

Wird nun die Konzentration an der Membranoberfläche (c'_s) durch die Konzentration in der Gelschicht, also die maximal erreichbare Konzentration $c_{s,g}$ (Grenzkonzentration bei Sättigung) ersetzt, ergibt sich:

$$J_v = k \cdot \ln \left(\frac{c_{s,g}}{c_{s,B}} \right) \quad (4.26)$$

Damit wird klar, dass eine weitere Erhöhung des Permeatflusses nur durch Veränderung des Stoffübergangskoeffizienten zum Beispiel über die Strömungsbedingungen möglich ist.

4.7 Fouling

4.7.1 Allgemeine Ursachen

Zentrales Problem bei der Membranfiltration stellt das sogenannte *Fouling* dar (engl.: *to foul*, verstopfen). Fouling führt auf der Membranoberfläche zu Deckschichten, wodurch der Reibungswiderstand beim Überströmen der Membran erhöht wird und die Filtrationseigenschaften dieser erheblich beeinflusst werden. *Eykamp (1978)* definierte Fouling wie folgt: „Fouling ist ein Zustand, bei dem die Membran durch Substanzen aus dem zu behandelnden Strom verblockt und überzogen wird, wodurch der Ausstoß oder Flux [der Membran] auf eine Weise reduziert wird, so dass die foulende Substanz nicht in einem dynamischen Gleichgewicht mit dem filtrierten Strom steht.“

Die Ausbildung von Deckschichten führt zur Verschiebung der Trenngrenze und insbesondere zur Abnahme der Permeabilität (*AWWA Membrane Technology Research Committee, 1992*). Nach *Staude (1992)* kann Fouling verursacht werden durch:

- Ausfällungen auf der Membran durch Überschreiten des Löslichkeitsprodukts,
- Ablagerungen feindisperser und kolloidaler Inhaltsstoffe,
- Chemische Reaktion von Inhaltsstoffen an der Membrangrenze,
- Chemische Reaktion von Inhaltsstoffen mit dem Membranpolymer,
- Adsorption von Makromolekülen, aber auch von niedermolekularen Stoffen am Membranpolymer,
- Irreversible Gelschichtbildung makromolekularer Stoffe.

Ausfällungen von Salzen durch Überschreiten des Löslichkeitsprodukts, sogenanntes anorganisches Fouling, tritt nur bei der Umkehrosmose oder der Nanofiltration auf. Es wird auch als *Scaling* (engl., Schalenbildung) bezeichnet (*Rautenbach, 1997*). Weiterhin kann sogenanntes Biofouling auftreten, das nach *Flemming (1995)* zu der Ausbildung eines Biofilms führt, in dem Mikroorganismen in extrazellulären polymeren Substanzen eingebettet sind.

4.7.2 Vorbehandlungs- und Reinigungsmaßnahmen

Neben der Vermeidung der Konzentrationspolarisation müssen zusätzliche mechanische und chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Substanzen eingesetzt werden, die Fouling verursachen.

In der Trinkwasser-, bzw. Prozesswasseraufbereitung aus Grund- und Oberflächenwässern wird einer Umkehrosmose oder einer Nanofiltration gewöhnlich eine konventionelle Aufbereitung vorgeschaltet, um Partikel, Kolloide, Mikroorganismen und zum Teil auch Salze, die zu *Scaling* führen können, zu entfernen. Diese Aufbereitungsmaßnahmen können z.B. aus Flockung und Sandfiltration, Fällung und Adsorption oder aus Mikro- und Ultrafiltration bestehen. Ein Beispiel von intensiver Vorbehandlung zur Vermeidung von Fouling gibt die Nanofiltration von Flusswasser mit der Membran NF200B in Paris (Mérys-sur-Oise). Die Vorbehandlung besteht dort aus Flockung, Lamellenabscheidung, Ozonung, Sandfiltration und Vorfiltration.

Neben Aufbereitungsmaßnahmen werden dem Rohwasser oftmals Inhibitoren, sogenannte *Anti-scalants* (Polyacrylate, Polyphosphate, Polyphosphonate) hinzugefügt, um anorganische Ausfällungen in Form von *Scaling* zu vermeiden. Da einseitig asymmetrische Membranen nicht permeatseitig rückgespült werden können, können diese nur chemisch gereinigt werden. Die Reinigung erfolgt je nach Art der Verschmutzung z.B. mit

- Zitronensäure oder EDTA bei Calciumscaling, Metallhydroxiden oder anorganischen Kolloiden, mit

- anionischen Tensiden wie Natriumlaurylsulfat bei organischen Ablagerungen und Bakterien oder mit
- Formaldehyd bei synthetischen Membranen und Natriumhypochlorit bei Membranen auf Cellulosebasis zur Desinfektion (*Rautenbach, 1997*).

4.7.3 Kolloidindex

Um die Foulingneigung eines Rohwassers zu bestimmen, ist es sinnvoll, einen linearen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an kolloidalen und suspendierten Inhaltsstoffen und dem die Membran permeierenden Volumen zu finden. Dazu wurde der Kolloid-Index (*KI*) eingeführt, der gleichbedeutend mit dem Fouling-Index (*FI*) oder dem Silt Density Index ist (*SDI, Silt*, engl.: Schlick). Zur Bestimmung des *KI* wird in einer Druckzelle bei niedrigem, konstanten Druck die Zeit bestimmt, die ein definiertes Volumen zum Permeieren eines Filters mit definiertem Porendurchmesser (z.B. 0,45 m) benötigt. Wird nach einer bestimmten Zeit, während der Versuch weiterläuft, wiederum die Zeit für einen Durchlauf des gleichen Volumens bestimmt, dann ergibt sich der *KI* nach folgender Gleichung:

$$KI = \frac{1 - \frac{t_1}{t_2}}{t_3} \cdot 100\% \cdot \text{min}^{-1} \quad (4.27)$$

mit:

t_1 : Filtrationszeit für 500 ml Probe (ab $t = 0$)

t_2 : Filtrationszeit für 500 ml Probe (ab $t = t_3$)

t_3 : 15 min

Die Bedingungen dieser Messungen entsprechen zwar nicht denen der Umkehrosmose, der Nanofiltration oder der Ultrafiltration, dennoch kann aus dem Messwert die ungefähre Betriebszeit für ein Modul bis zur nächsten Reinigung prognostiziert werden (*Staude, 1992*). Zu beachten ist jedoch, dass Effekte wie Scaling oder Adsorption sowie Biofouling nicht mit erfasst werden können.

Die Filtration zur Bestimmung des *KI* liefert keinen linearen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an kolloidalen oder suspendierten Inhaltsstoffen und dem Permeatvolumen. Eine Modifizierung des *KI* bzw. *FI*, der sogenannte *MFI* (engl.: *Modified Fouling Index*) ergibt einen linearen Zusammenhang (*Schippers und Verdouw, 1979*). Hier wird mit der gleichen Versuchsanordnung wie beim *KI* bei 210 kPa alle 20 min für die Dauer von 20 sec das jeweilige Durchflussvolumen V ermittelt. Aus der Steigung der geraden von t/V gegen V wird der Neigungswinkel $\tan \alpha$ bestimmt. Der *MFI* wird in s/L^2 angegeben und resultiert aus:

$$MFI = \frac{h_{20}}{h} \cdot \frac{\Delta p}{210} \cdot \tan \alpha \quad (4.28)$$

mit:

h : Viskosität des Wassers bei Versuchstemperatur

h_{20} : Viskosität des Wassers bei 20°C

Eine Vorausberechnung des Flussabfalls ist auch mit dem MFI nicht exakt möglich. Weiterentwicklungen wie die Einführung des MFI-UF (*Boerlage et al., 1998; 2002*) führten zwar deutliche Verbesserungen wie die Berücksichtigung der Cross-flow-Verhältnisse ein, Pilotversuche können dadurch dennoch nicht vollständig vermieden werden, um verlässliche Aussagen insbesondere zum Langzeitverhalten oder zum biologischen Fouling zu ermöglichen.

4.7.4 Widerstandsmodell

Das Widerstandsmodell beschreibt den Permeatfluss durch eine gefoulte Membran. Erweitert man den in Gl.(4.12) eingeführten Widerstand der sauberen Membran R_m jeweils um den Widerstand, der durch Konzentrationspolarisation bzw. Gelfilmbildung (R_{cp}), durch Verblockung der Membranporen (R_p) und durch einen „Filterkuchen“ (engl.: *cake*) auf der Membranoberfläche (R_c) verursacht wird, so ergibt sich:

$$J_v = \frac{\Delta p}{h(R_m + R_{cp} + R_p + R_c)} \quad (4.29)$$

Das Ausmaß des Foulings wird durch die beiden Widerstände R_p und R_c beschrieben. Einige Autoren unterscheiden deshalb zwischen Poren- und Oberflächenfouling (*Boerlage et al., 1998; Song, 1998; Mackey, 1999; Gorenflo et al., 2001; Gorenflo und Frimmel, 2001; Simpson, 1969*). *Song (1998)* beschreibt über eine mathematische Modellierung den zu Beginn der Filtration sehr raschen Rückgang des Permeatflusses als Porenfouling, wobei nach seinem Modell die allmähliche weitere Verblockung auf Kuchenbildung, also Oberflächenfouling zurückzuführen ist. *Mackey (1999)* stellte bei Vergleichen zwischen UF- und NF-Membranen nach längerer Filtrationszeit ähnliche Permeabilitäten der UF- und NF-Membranen fest. Den starken Permeabilitätsrückgang der UF-Membranen erklärt er mit Porenfouling, das zu Beginn der Experimente auftrat. Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigten für eine UF-Membran einen vergleichsweise hohen Anteil des Porenfoulings am gesamten Fouling. Für eine NF-Membran konnte auch über einen längeren Versuchszeitraum kein Porenfouling nachgewiesen werden. Im direkten Vergleich zeigte die NF-Membran im Verhältnis zur UF-Membran pro durchgesetztem Permeatvolumen einen um 50% geringeren Rückgang des Permeatflusses.

4.7.5 NOM-Fouling

Bei der Nano- und Ultrafiltration von natürlichen Wässern ist NOM-Fouling die Hauptursache für einen Permeabilitätsrückgang. Das Ausmaß des NOM-Foulings wird durch die Membran- und die Rohwassereigenschaften sowie die Eigenschaften der NOM selbst beeinflusst. Vorangegangene Untersuchungen zeigten, dass bevorzugt große, hydrophobe Moleküle mit einer vergleichsweise hohen UV-Absorption auf der Membranoberfläche angelagert werden. (Jucker und Clark, 1994; Braghetta et al., 1998; Griebe et al., 1998; Lin et al., 2000). Die Eigenschaften der Moleküle wiesen daraufhin, dass es sich dabei um Huminstoffe handelte, die nach Jucker und Clark (1994) insbesondere den Huminsäuren und weniger den Fulvinsäuren zugeordnet werden konnten. Eine Erklärung für die Anlagerung von Huminsäuren geben Assenmacher und Frimmel (1996): Sterische (Größenausschluss) und diffusive Effekte (behinderte Rückdiffusion aus der laminaren Grenzschicht) sorgen für eine Anreicherung hochmolekularer Verbindungen an der Membran und erhöhen somit die Triebkraft für adsorptive Vorgänge. Die vielfach hydrophoben Eigenschaften der angelagerten Substanzen wurde auf die ebenfalls hydrophobe Oberfläche der Polymermembranen zurückgeführt.

Der Einfluss von pH-Wert, Ionenstärke und Ca^{2+} -Konzentration auf das NOM-Fouling wurde in zahlreichen Untersuchungen beschrieben (Jucker und Clark 1994; Assenmacher und Frimmel, 1996; Nyström et al., 1996; Hong und Elimelech, 1997; Schäfer et al., 1998; Yoon et al., 1998; Yuan und Zydny, 1999). Es wurde übereinstimmend festgestellt, dass ein niedriger pH-Wert und die Anwesenheit von Ca^{2+} das NOM-Fouling signifikant erhöhen. Die Ursache wurde in der Ladungsneutralisation der Membranoberfläche und der Huminstoffe sowie in der Ausfällung der Huminstoffe gesehen. Nach Jucker und Clark (1994) kann das Calcium als Brücke zwischen der negativen geladenen Membranoberfläche und den auf Grund von Dissoziation ebenfalls negativ geladenen Huminstoffmolekülen fungieren.

Die Adsorption von NOM auf der Membranoberfläche wird durch eine Erhöhung der Ladung der Membranoberfläche begünstigt (Jucker und Clark, 1994; Hong und Elimelech, 1997; Khatib et al., 1997; Cho et al., 1998; Yoon et al., 1998).

Von Hong und Elimelech (1997) wurde festgestellt, dass die Zugabe von EDTA das NOM-Fouling stark reduzierte, indem EDTA freies und bereits mit Huminstoffen komplexiertes Ca^{2+} band. Sie stellten überdies fest, dass das Fouling durch NOM ab einer für das betrachtete System charakteristischen transmembranen Druckdifferenz signifikant zunahm und bezeichneten den jeweiligen Permeatfluss als den „kritischen Permeatfluss“.

Keller und Bierwagen (2001), Speth et al. (1998) und Flemming (1995) konnten zwar nur ungefähre Angaben über den tatsächlichen Anteil des biologischen Foulings am gesamten Fouling machen, schlossen aus ihren Beobachtungen jedoch übereinstimmend, dass der überwiegende Teil des Foulings bei der Membranfiltration von natürlichem Wasser unter technischen Bedingungen mikrobiologischer Natur sei. Keller und Bierwagen stellten nur einen geringen Anteil am Fouling durch NOM fest und empfehlen zur Vermeidung des biologischen Foulings eine intensive Vorbehandlung des Rohwassers. Speth et al. zeigten, dass sich der Biofilm auf der Membran, selbst durch saure und alkalische Reinigung nicht entfernen

ließ. Die kurzzeitige Anhebung der Permeabilität erklären sie mit einer morphologischen Veränderung des Films nach der Reinigung. Laut Flemming beeinflussen unterschiedliche extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) in den Biofilmen die Effektivität einer chemischen Reinigung ganz entscheidend (*Flemming, 1995*). Die Untersuchungen über das Biofouling unterscheiden oftmals nicht zwischen Fouling durch Ablagerung, worunter auch Ablagerung von Mikroorganismen zählt, und Biofouling durch Wachstum der angelagerten Mikroorganismen (*Baker und Dudley, 1998*). So wird in diesen Arbeiten oftmals Fouling mit Biofouling gleichgesetzt, da eine scharfe Trennung zwischen „totem“ und „lebendem“ Fouling nur sehr schwer zu treffen ist.

Aus der Literatur gehen bisher nur wenige systematische Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf das NOM-Fouling hervor. Die Versuche von *Her et al. (2000)* mit der Membran NF200B zeigten für 3 natürliche Wässer unterschiedlichen Ursprungs in allen Fällen eine stärkere Foulingneigung bei 10°C im Vergleich zu 20°C. *Ødegaard und Thorsen (1989)* beschrieben ebenfalls eine stärkere Foulingneigung bei niedriger Temperatur für die Nanofiltration einer Huminstofflösung. Letztere führten eine Erklärung jedoch nicht an. *Her et al.* nahmen als Ursache für die zunehmende Foulingneigung einen Rückgang der Löslichkeit von Salzen bei niedrigeren Temperaturen und damit verbundene anorganische Ausfällungen an. Inwieweit diese Vermutung jedoch zutrifft, muss bezweifelt werden. Bei den 50- bis 60-stündigen Versuchen von *Her et al.* fand der Rückgang der Permeabilität beinahe ausschließlich zu Beginn der Versuche innerhalb der ersten 2 h statt. Dies spricht sehr für die Ausbildung eines Gelfilms, und weder für organisches noch für anorganisches Fouling. Die Ausfällung von Salzen hätte sich durch einen gleichmäßigen Rückgang der Permeabilität bemerkbar machen müssen. Trotzdem ist ein stärkeres Fouling bei niedrigen Temperaturen keineswegs ausgeschlossen. So kann die Ursache dafür die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten sein. Der kleinere Diffusionskoeffizient bei niedrigeren Temperaturen erschwert den diffusiven Rücktransport der NOM und der Salze von der Membranoberfläche in die freie Lösung. Dies wird durch die Stokes-Einstein-Beziehung verdeutlicht (Abschnitt 4.6.1, Gl.(4.22)).

$$D_s = \frac{k_B T}{3\eta d_s} \quad (4.22)$$

Hierbei muss neben der Temperatur im Zähler außerdem berücksichtigt werden, dass die Viskosität im Nenner mit steigender Temperatur zwischen 0°C und 30°C in erster Näherung linear abnimmt. Bei konstantem Permeatfluss führt eine niedrigere Temperatur demnach auch zu höheren Konzentrationen an der Membranoberfläche, was stärkeres Fouling verursachen kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für folgende Fälle ein hohes NOM-Fouling zu erwarten ist:

- hoher Huminstoffanteil der NOM,
- hohe Ionenstärke,
- hohe Calciumkonzentration,
- niedriger pH-Wert.
- hohe Hydrophobizität der Membranoberfläche,
- hoher transmembraner Fluss
- niedrige Überströmungsgeschwindigkeit

Schäfer et al. (2000) untersuchten die Auswirkungen von NOM-Fouling auf das Rückhaltevermögen von UF- und NF-Membranen. Sie stellten eine signifikante Veränderung der Rückhaltecharakteristik der Membran durch NOM-Fouling fest. So wurde ein Anstieg des Kationenrückhalts und eine Abnahme des Rückhalts von negativ geladenen niedermolekularen organischen Verbindungen verzeichnet.

Es fällt auf, dass sich der überwiegende Teil der Untersuchungen entweder mit Nanofiltration oder mit Ultrafiltration beschäftigten, obwohl ein direkter Vergleich der beiden Filtrationsverfahren näheren Aufschluss über die Mechanismen des NOM-Foulings liefern könnte. Auch die Rolle des biologische Foulings am gesamten Fouling konnte bislang nicht abschließend geklärt werden (*Vrouwenwelder et al., 1998*).

Weiterhin wurde beim größten Teil der Untersuchungen, die sich mit dem NOM-Fouling beschäftigten, davon ausgegangen, dass sich die NOM vor allem an der Membranoberfläche und weniger im Membraninneren ablagern. Dabei wurde der Hydrophobizität und der Ladung der Membranoberfläche große Bedeutung eingeräumt. Bei den meisten Untersuchungen wurde jedoch nicht beachtet, dass die Oberflächenladung einer Membran nur solange von Bedeutung ist, wie keine Ablagerungen auftreten und somit eine Abschirmung der Ladungen stattfindet. *Childress und Deshmukh (1998)* beobachteten in ihren Untersuchungen mit Huminstofflösungen bereits nach kurzer Filtrationszeit eine Veränderung des Zeta-Potenzials der Membranoberfläche dahingehend, dass die Höhe des Potenzials einzig von den Eigenschaften der angelagerten Huminstoffe abhing. *Jucker und Clark (1994)* stellten in ihren statischen Adsorptionsversuchen ohne Filtration eine signifikante Erhöhung des Zeta-Potenzials (also eine Veränderung hin zu einer positiveren Membranoberfläche) durch Adsorption von Huminstoffen fest. Entgegen dem Großteil der in der Literatur vorliegenden Untersuchungsergebnisse (*Jucker und Clark, 1994; Hong und Elimelech, 1997; Khatib et al., 1997; Cho et al., 1998; Yoon et al., 1998*) beobachteten *Reiss et al. (1999)* eine Zunahme des Foulings mit abnehmendem, also negativerem Zeta-Potenzial. Sie stellten außerdem einen signifikanten Einfluss der Rauigkeit der Membranoberfläche auf das NOM-Fouling fest und gingen davon aus, dass die elektrostatische Abstoßung durch die Membranoberfläche keinen wesentlichen Beitrag zur Vermeidung von NOM-Fouling liefert. Der Zusammenhang zwischen Fouling und Oberflächenrauigkeit wurde ebenfalls von *Schäfer et al. (1998)* angenom-

men. Sie vermuteten, dass eine Erhöhung der Rauigkeit die laminare Grenzschicht an der Membranoberfläche vergrößert und somit die Ausbildung der Konzentrationspolarisation begünstigt.

5 Experimentelle Vorgehensweise

5.1 Charakterisierung der verwendeten Rohwässer

5.1.1 Ursprung der Wässer

Für die Untersuchungen wurden 3 Oberflächenwässer und 1 Grundwasser verwendet. Bei den Oberflächenwässern handelte es sich um Wasser der Bodenseewasserversorgung (BWV), der Wasserversorgung Kleine Kinzig (WKK) und um Braunwasser aus dem Moorsee (Hohlohsee, Nordschwarzwald). Das Grundwasser stammte aus dem Wasserwerk Hof Schönau der Trinkwassergewinnung der Stadtwerke Mainz. Die Talsperre der WKK und der Hohlohsee liegen beide im Schwarzwald. Beide Oberflächenwässer sind oligotroph, sehr weich und anthropogen weitestgehend unbelastet. Das Wasser der BWV ist aufgrund der im Einzugsgebiet der Bodenseezuläufe liegenden Städte und landwirtschaftlichen Nutzflächen als mesotroph einzustufen. Das Wasserwerk Hof Schönau liegt in der Rheinebene. Das dort geförderte Grundwasser ist sehr hart und enthält – typisch für Grundwässer – hohe Mengen an Eisen und Mangan. Auch bei diesem Wasser sind aufgrund der Landwirtschaft im Einzugsbereich des Wasserwerks anthropogene Belastungen nicht auszuschließen, die durch die Bodenpassage jedoch entsprechend verringert werden.

5.1.2 Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe

Den mit Abstand höchsten Anteil an NOM enthielt das Braunwasser des Hohlohsees, wie aus der hohen DOC-Konzentration und den hohen SAK-Werten hervorgeht (s. Tabelle 5.1). Es war im Verhältnis zu den anderen Wässern stark gelbbraun gefärbt, was für Braunwässer typisch ist. Die Gelbbraunfärbung spiegelte sich in der hohen spektralen Absorption bei 436 nm (SAK_{436}) wieder. Wässer mit einem derartig hohen NOM-Gehalt sind in Deutschland selten und werden in der Regel nicht zu Trinkwasser aufbereitet.

Für ein Trinkwasser enthielt das Grundwasser aus Mainz eine relativ hohe Menge DOC. Die hohe DOC-Konzentration und der hohe Huminstoffanteil des DOC (s. Abbildung 5.1) erklärt das hohe THM-Bildungspotenzial. Wenngleich das Chlor/DOC-Verhältnis bei der Ermittlung des Bildungspotenziales mit 10:3 sehr hoch war, so ist ein Überschreiten des zulässigen THM-Grenzwerts von 10 $\mu\text{g/L}$ auch bei einem in der Trinkwasseraufbereitung üblichen Chlor/DOC-Verhältnis von 1:3 nicht auszuschließen. Um die Ein-

haltung des THM-Grenzwerts sicher zu gewährleisten, ist eine Entfernung des DOC unvermeidlich.

Tabelle 5.1: Organische Basisparameter der verwendeten Rohwässer.

		Hohlohsee¹⁾	WKK²⁾	BWV³⁾	Hof Schönau⁴⁾
		Braunwasser	Talsperrenw.	Seewasser	Grundwasser
DOC	mg/L	19,8	1,8 (1,2)	1,8	2,9
SAK₂₅₄	1/m	92,9	6,1 (3,4)	3,5	7,1
SUVA	L/(mg· m)	4,7	3,4 (2,8)	1,9	2,4
SAK₄₃₆	1/m	6,50	0,36	0,24	0,22
AOX-BP	µg/L	3195	218	98	128
THM-BP	µg/L	1286	23	17	44

¹⁾ filtriert (0,45 µm); ²⁾ sandfiltriert; Werte für Wickelmodulversuche (Juni 1999), Werte für Flachkanalmodulversuche in Klammern (September 2000); ³⁾ nach Mikrosiebung, sandfiltriert; ⁴⁾ nach werkseitiger Belüftung und Schnellsandfiltration

Aus der spezifischen UV-Absorption (SUVA) der Wässer wird der jeweilige Huminstoffgehalt der NOM ersichtlich. Demnach hatten die beiden Wässer aus dem Schwarzwald den höchsten Anteil an Huminstoffen. Die DOC-Chromatogramme der Rohwässer in Abbildung 5.1 verdeutlichen deren hohen Huminstoffanteil.

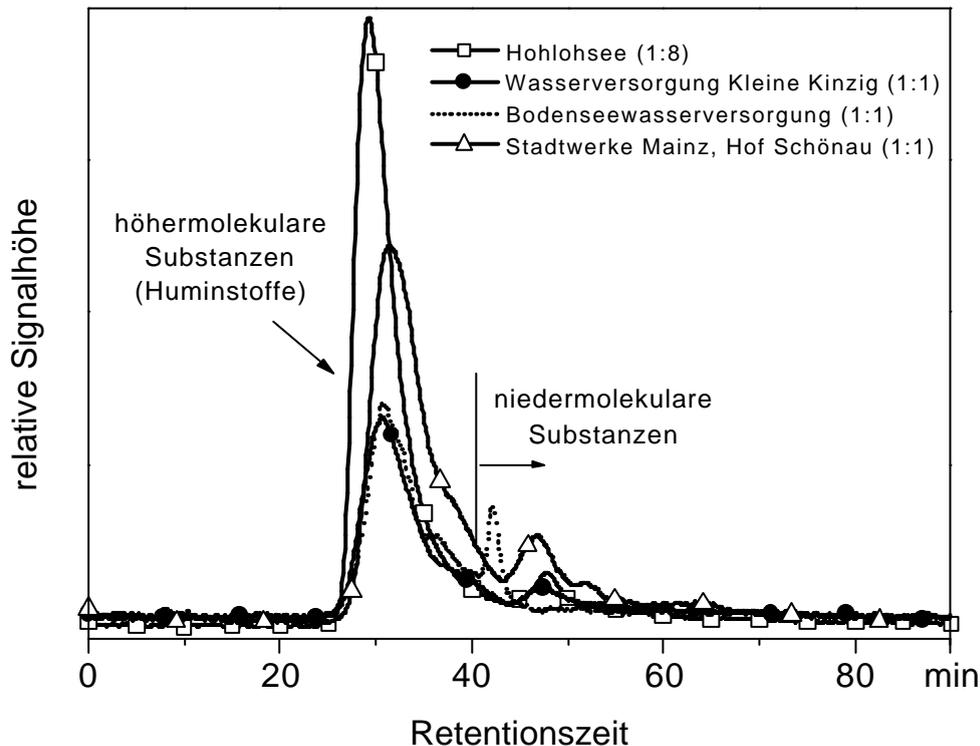


Abbildung 5.1: Gel-Chromatogramme mit DOC-Detektion der Rohwässer.

Die Chromatogramme der Wässer aus Mainz und der Bodenseewasserversorgung zeigen dagegen einen vergleichsweise hohen Gehalt an niedermolekularen Substanzen, die nicht den Huminstoffen zugerechnet werden (*Perminova et al., 1998*). Das Wasser der Bodenseewasserversorgung war bei der Chromatographie ungepuffert. Dadurch eluierte der sogenannte Salzpeak bereits bei 42 min und nicht wie bei den anderen Wässern bei ca. 47 min (*Specht und Frimmel, 2000*).

5.1.3 Anorganische Wasserinhaltsstoffe, Trübung und Kolloidindex

In Tabelle 5.2 sind die Werte der anorganischen Basisparameter der Rohwässer aufgeführt. Die geringen Ionenkonzentrationen und die niedrige elektrische Leitfähigkeit spiegeln die Oligotrophie der beiden Wässer aus dem Hohlohsee und der Talsperre Kleine Kinzig wider. Besonders auffällig ist dabei deren sehr geringe Härte. Bei der Wasserversorgung Kleine Kinzig wird das Rohwasser deshalb in der weiteren Behandlung aufgehärtet. Aufgrund des hohen Gehalts an Fulvin- und Huminsäuren und wegen der geringen Pufferkapazität lag das Wasser des Hohlohsees im stark sauren Bereich. Beim Grundwasser von Hof Schönau fällt die hohe Härte auf. Weiterhin wird deutlich, dass Eisen und Mangan von Seiten des Wasserwerks in Hof Schönau vollständig entfernt wurden.

Tabelle 5.2: Anorganische Basisparameter in den verwendeten Rohwässern.

		Hohlohsee	WKK¹⁾	BWV	Hof Schönau
		Braunwasser	Talsperrenw.	Seewasser	Grundwasser
Ca²⁺	mg/L	1,2	2,0	47,6	120,8
Mg²⁺	mg/L	0,2	0,6	7,2	12,3
Fe³⁺	mg/L	n.b.	0,03	0,01	0,01 (3,2) ²⁾
Mn²⁺	mg/L	n.b.	n.b.	< 0,001	<0,001 (0,45) ²⁾
SO₄²⁻	mg/L	n.b.	4,4	34,0	134
Cl⁻	mg/L	n.b.	2,3	5,2	72,3
el. Leitf.	µS/cm	29	38	325	854
Härte, ges.	°dH (mg/L CaCO ₃)	0,2 (3,6)	0,4 (7,3)	8,4 (147,6)	19,8 (348,1)
pH (20°C)	-	3,7	6,3	7,7	7,1
Trübung	NTU	n.b.	0,12	0,22	0,23
Kolloidindex	% min ⁻¹	0 ³⁾	5,3	5,0	4,4

¹⁾ nur Werte vom Rohwasser für die Wickelmodulversuche (Juni 1999); ²⁾ ()-Werte vor der Enteisung und Entmanganung; ³⁾ da bereits 0,45µm-filtrierte; n.b.: nicht bestimmt

Bei den Werten für die Trübung in Tabelle 5.2 fällt lediglich der vergleichsweise hohe Wert für das Grundwasser auf, obwohl die Probe nicht wie bei den anderen Wässern vor einer wasserwerkseitigen Aufbereitung, sondern erst danach genommen wurde. Die relativ hohe Trübung ist möglicherweise durch Mikrofloccen aus der Enteisung und Entmanganung oder durch Sandpartikel aus dem Filter zu erklären. Im Hinblick auf eine nachfolgende Nanofiltration lag der Kolloidindex bei allen Wässern knapp unter bzw. über dem vom Membranhersteller als maximal empfohlenen Wert ($5\% \text{ min}^{-1}$).

5.2 Verwendete Membranen

Für die Experimente in den Wasserwerken wurden eine Ultrafiltrationsmembran (P005F) und eine Nanofiltrationsmembran (NF200B), im Labor eine weitere Variante zur Ultrafiltration (BKMF10) eingesetzt (Kenndaten s. Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3: Kenndaten der verwendeten Flachmembranen.

Typ	Nanofiltration	Ultrafiltration	Ultrafiltration
Bezeichnung	NF200B	P005F	BKMF10
Hersteller	FilmTec/DOW	Nadir	Berghof
MWCO Herstellerangaben eigene Messung ¹⁾	200 g/mol ca. 300 g/mol	5.000 g/mol ca. 1.850 g/mol	8.000 g/mol nicht bestimmt
Permeatfluss²⁾	39,5 L/(m ² · h)	72,0 L/(m ² · h)	342,5 L/(m ² · h)
aktive Schicht Material ³⁾ Dicke	Polypiperazin (Polyamid) 0,17 µm	 4)	 4)
Stützschiicht Material ³⁾ Dicke	Polysulfon 44 µm	Polyethersulfon 108 µm	Polyethersulfon 83 µm
Stützzvlies Material ³⁾ Dicke	Polyester 71 µm	Polyolefin 131 µm	Polypropylen 130 µm
pH-Bereich ³⁾	2 bis 10	2 bis 11	1 bis 13
max. Temperatur ³⁾	45°C	95°C	70°C

¹⁾ siehe Abschnitt 6.1 im Ergebnisteil; ²⁾ mit demineralisiertem Wasser, $T: 25^\circ\text{C}$, $\Delta p: 5 \text{ bar}$; ³⁾ Herstellerangaben; ⁴⁾ aktive Schicht aus gleichem Material wie Stützschiicht

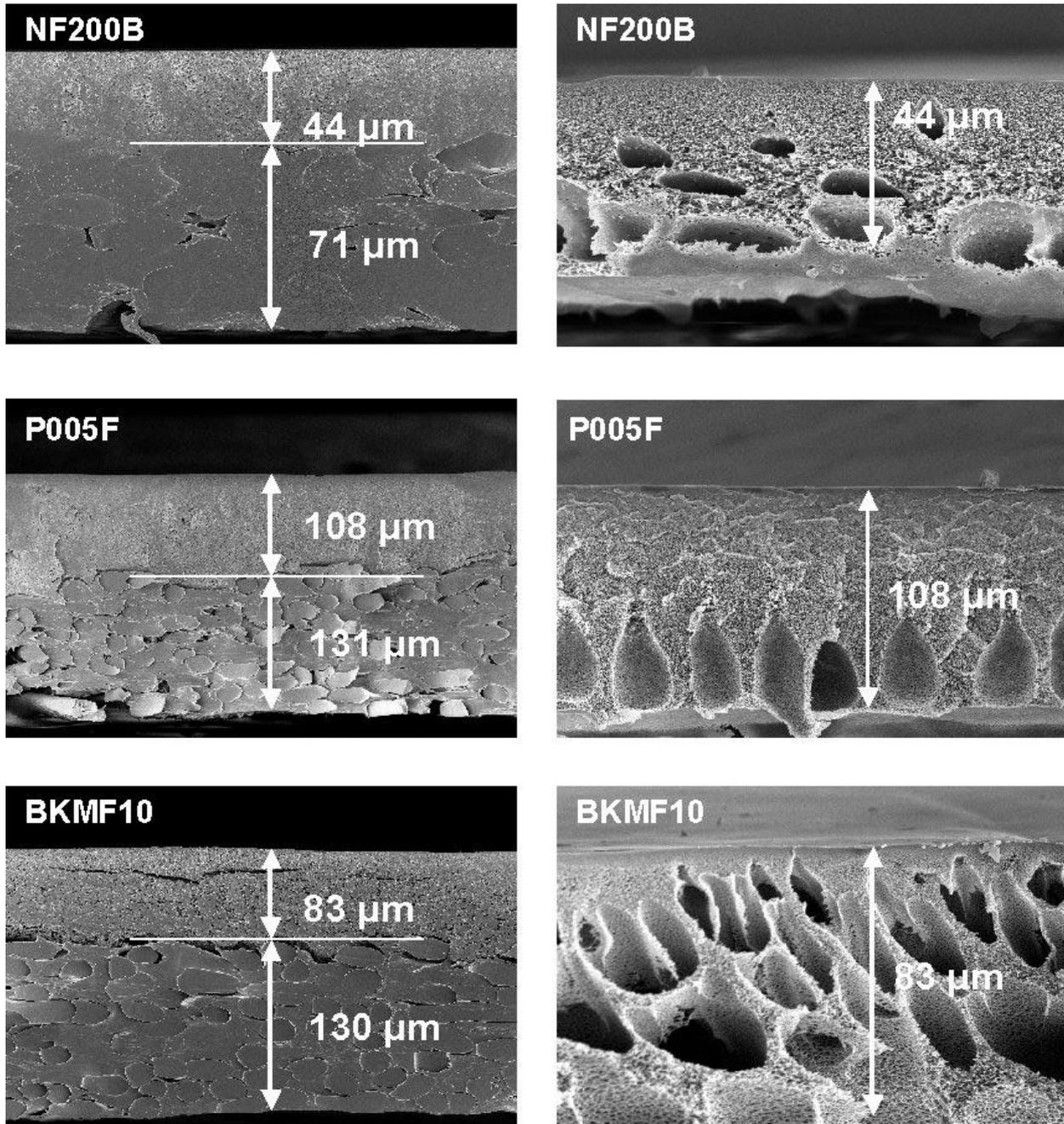
Die NF-Membran war eine Composit-Membran mit einer aktiven Schicht aus Polypiperazin, das Karboxylsäuren, Ketone und tertiäre Aminogruppen enthält. Dadurch erklärte sich nach *Her et al. (2000)* auch die relativ geringe Hydrophobizität dieser Membranoberfläche. Eine geringe Hydrophobizität des Membranmaterials ist bei der Filtration natürlicher Wässer erwünscht, da sich NOM bevorzugt an hydrophoben Oberflächen ablagern (*Jucker und Clark, 1994*). Die UF-Membranen waren keine Composit-Membranen und besaßen somit keine aktive Schicht aus einem speziellen Material. Die Stützschiicht war bei diesen Membranen lediglich nach oben hin verdichtet. Nach ihrer chemischen Zusammensetzung und morphologischen Struktur waren die Stützschiichten der drei Membranen sehr ähnlich: Die NF-Stützschiicht bestand aus Polysulfon, die UF-Stützschiichten aus Polyethersulfon.

Die NF-Membran wurde speziell zur Entfernung von organischen Wasserinhaltsstoffen aus konditioniertem Oberflächenwasser zur Trinkwasseraufbereitung entwickelt (*Ventresque et al., 1997*). Eine umfassende Charakterisierung der Membraneigenschaften hinsichtlich der Abhängigkeit des Permeatflusses und des NOM-Rückhalts wurden von *Her et al. (2000)* vorgenommen. Die UF-Membran P005F war ein Prototyp und wurde für industrielle Anwendungen im Bereich von z.B. Textilabwässern oder der Getränkeherstellung ausgelegt. Bei der UF-Membran BKMF10 handelte es sich um einen Prototyp mit einer besonders hohen Permeabilität und einer hohen Trenngrenze (MWCO).

Abbildung 5.2 veranschaulicht rechts die Mikrostruktur der drei Membranen ohne Stützvlies durch REM-Aufnahmen von Bruchflächen, die in flüssigem Stickstoff erzeugt wurden. (Näheres dazu siehe Abschnitt 5.8.7). Sie lassen deutlich den ungleichmäßigen Aufbau mit großen Hohlräumen erkennen, die asymmetrisch auf einer Seite konzentriert sind. Je nach Form werden sie als „Finger – oder Makrovoidstruktur“ (P005F und BKMF10) oder als „Schaumstruktur“ (NF200B) bezeichnet. Die geometrische Gestalt hängt davon ab, unter welchen Bedingungen (Temperatur, Lösemittel etc.) die Erstarrung (Phaseninversion) bei der Membranherstellung stattgefunden hat.

Da sich beim Brechen der Membran in flüssigem Stickstoff das Stützvlies von der Membran gelöst hatte, wurden zur Dickebestimmung Mikrotomschnitte vorgenommen, die zwar die Mikrostruktur der Schichten veränderte, die Dicke der einzelnen Schichten jedoch nicht beeinträchtigte.

Auf eine Charakterisierung der Membranoberfläche – beispielsweise über die Hydrophobizität oder das Zeta-Potenzial – wurde bei den verwendeten Membranen im Wesentlichen aus zwei Gründen verzichtet: Einerseits bildet sich ein Großteil des Foulings innerhalb der Membranen; die Betrachtung der Membranoberfläche alleine genügt also nicht, die Neigung zum NOM-Fouling zu erklären. Andererseits ist plausibel, dass die Eigenschaften der Membranoberfläche nur solange von Bedeutung sind, wie sie nicht von Ablagerungen bedeckt ist (s. Abschnitt 4.7.5).



Mikrotomschnitte mit Stützvlies
(jeweils unten)

Membran ohne Stützvlies
(Bruch in flüssigem Stickstoff)

Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Membrandicke mit Stützvlies (links) und der Membranmikrostruktur (rechts).

5.3 Die Wickelmodulanlage

5.3.1 Anlagenschema

Die Versuche in den Wasserwerken wurden mit einer Wickelmodulanlage aus Edelstahl im kleintechnischen Maßstab durchgeführt, die zwei Druckrohre ($\varnothing 2 \frac{1}{2}$ Zoll) für den

parallelen Betrieb von zwei NF- oder UF-Wickelmodulen enthielt (Abbildung 5.3). Bei den Versuchen in den Wasserwerken der Wasserversorgung Kleine Kinzig und der Bodensee-wasserversorgung waren der Anlage zum Schutz vor Partikeln im kontinuierlichen Betrieb zwei parallel geschaltete rückspülbare Schnellsandfilter (Quarzsand, Körnung: 0,4 bis 0,7 mm) vorgeschaltet; bei den Laborversuchen wurde die Anlage dagegen im Rücklauf-Batchverfahren betrieben, wobei die Konzentrate und Permeate kontinuierlich in den Tank zurückgeführt wurden.

Über ein Bypass- und zwei Konzentratventile ließen sich die transmembrane Druckdifferenz und die Überströmungsgeschwindigkeit unabhängig voneinander regeln; um auch die Ausbeute der Anlage, also Permeatvolumenstrom zu Feedvolumenstrom in die Anlage, frei einstellen zu können, ließ sich das Konzentrat für jedes Modul zurück führen. Über einen Datenlogger wurden die Permeat- und Konzentratflüsse sowie die Temperatur kontinuierlich erfasst, überwacht und per Modem an einen Institutsrechner weitergeleitet.

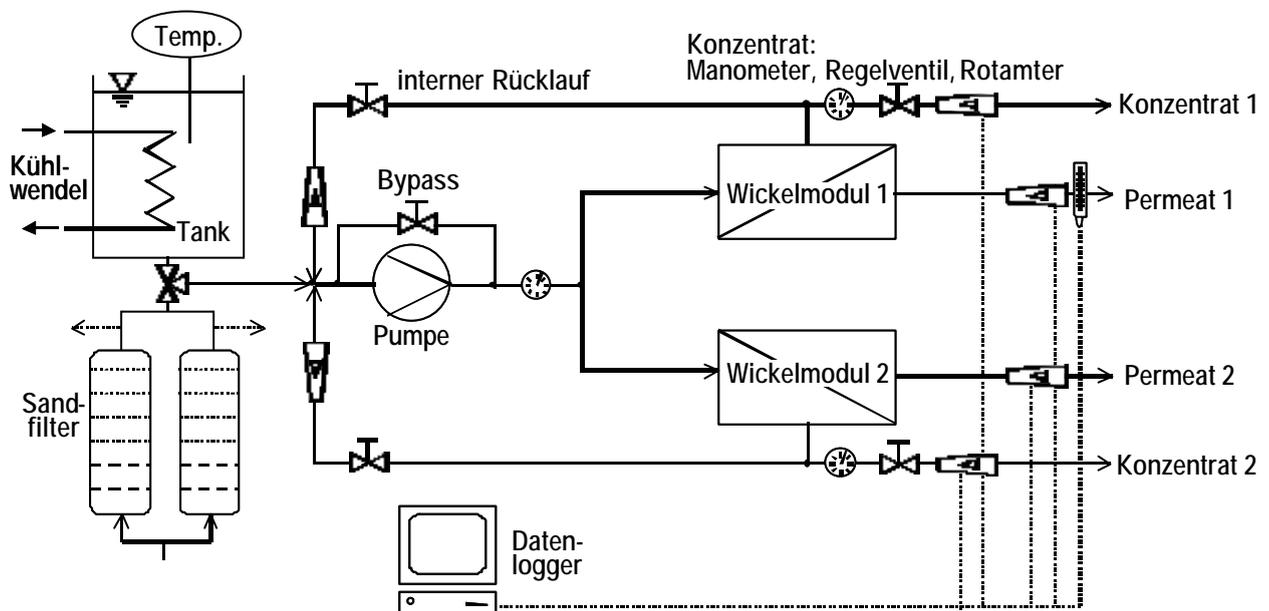


Abbildung 5.3: Fließbild der Wickelmodulanlage.

5.3.2 Aufbau der Wickelmodule

Die Wasserwerksversuche wurden mit zwei Arten von Wickelmodulen im Pilotmaßstab mit derselben Modullänge und denselben Feed- und Permeatpacern wie die Module des großtechnischen Betriebs durchgeführt. Sie unterschieden sich lediglich in ihrem Durchmesser von 2,5 Zoll und somit in ihrer Membranfläche von den größeren 4- bzw. 8-Zoll-Modulen, wodurch sich die Strömungsbedingungen einfach aufeinander abbilden lassen (s. Abschnitt 5.4.3). Die beiden Module zur Nano- und Ultrafiltration, deren Kenndaten in Tabelle 5.4 zusammengefasst sind, unterschieden sich neben der Art der Membran vor allem in ihrer Membranfläche. Die kleinere Membranfläche des UF-Moduls folgte aus dem höheren Feedkanal und der geringeren Anzahl der Wicklungen bei gleichem Moduldurchmesser und gleicher Modullänge. Der hohe Feedkanal ist für den Betrieb mit vergleichsweise hohen

Feststoffkonzentrationen vorgesehen. Der höhere Feedspacer wird auch als „Widespacer“ bezeichnet.

Tabelle 5.4: Kenndaten der verwendeten Wickelmodule.

		Nanofiltration	Ultrafiltration
Typ		NF200B-2440	P005F-2440
Moduldurchmesser	Zoll (cm)	2,5 (6,1)	2,5 (6,1)
Modullänge	Zoll (cm)	40 (101,6)	40 (101,6)
Feedspacer:			
Höhe	mil (mm)	33 (0,84)	44 (1,1)
Maschenweite	mm	3,5	3,4
Membranfläche	m ²	2,6	1,6
Druckbereich¹⁾	bar	1 bis 10	3 bis 6 (max. 10)
Feedvolumenstrom¹⁾	m ³ /h	1	1 bis 2

¹⁾ vom Hersteller empfohlen

5.4 Die Flachkanalmodulanlage

5.4.1 Anlagenschema

Für die Laborexperimente mit dem Wasser des WKK und mit Hohlohseewasser diente eine Flachkanalmodulanlage (FKMA) im Rücklauf-Batchbetrieb mit 8 Modulen von jeweils 4 cm x 20 cm aktiver Membranfläche. Die Module wurden im Cross-flow betrieben, wobei im Feedkanal ein Spacer näherungsweise die Strömungsbedingungen eines technischen Wickelmoduls simulierte. Die transmembrane Druckdifferenz (5 bar) und die effektive Cross-flow-Geschwindigkeit (0,27 m/s, Berechnung s. Abschnitt 5.4.3) wurden über ein Bypassventil und zwei Konzentratventile eingestellt. Der Permeatfluss wurde gravimetrisch bestimmt. Die Temperatur in der Anlage wurde mit Hilfe einer Kühlwendel im Batchbehälter konstant gehalten ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$). In Abbildung 5.4 ist das Fließbild der Anlage dargestellt.

Auf Bauteile aus Kunststoff wurde in der Anlage soweit wie möglich verzichtet, um organische Kontaminationen zu verhindern, lediglich die Verbindungsschläuche zwischen der Membrananlage und dem Batchbehälter, die Rotameter bzw. die Flachkanalmodule bestanden aus Polyethylen, Trogamid[®] bzw. Plexiglas[®]. Die übrige Anlage inklusive dem Batchbehälter war in Edelstahl gefertigt, wodurch Ablagerungen von NOM innerhalb der Anlage minimiert wurden, da sich NOM bevorzugt auf hydrophoben Oberflächen, wie z.B. Polyethylen anlagern.

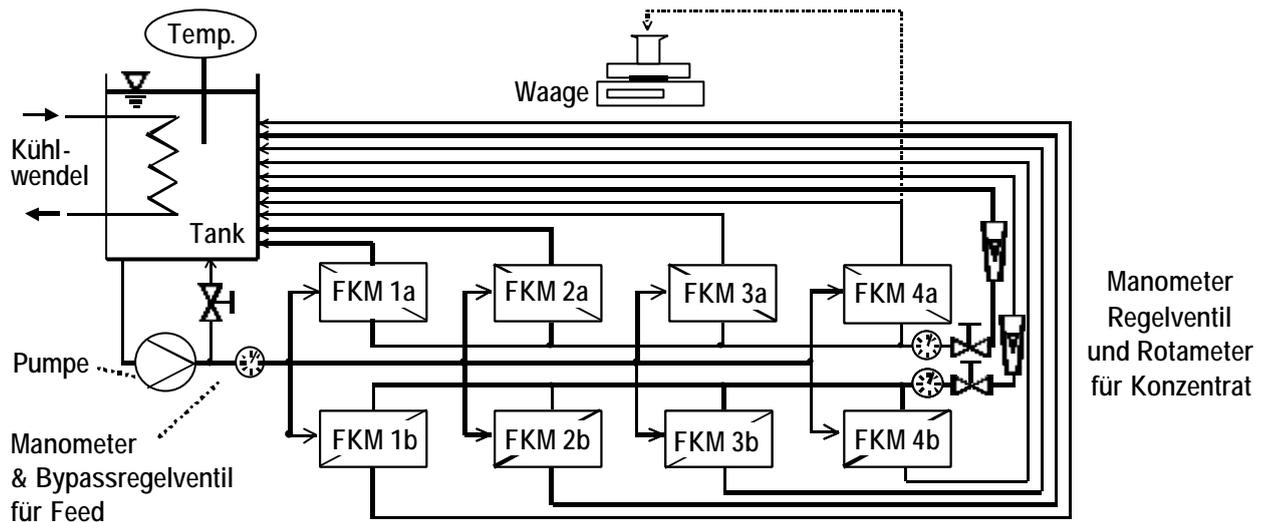


Abbildung 5.4: Fließbild der Flachkanalmodulanlage (FKMA).

5.4.2 Aufbau der Flachkanalmodule

Abbildung 5.5 zeigt Draufsicht und Längsschnitt eines der Flachkanalmodule aus Plexiglas®. Das Modul bestand aus zwei Teilen. Der Feedstrom wurde im oberen Teil durch einen seitlichen Einlauf über einen Schlitz in den Flachkanal eingeleitet. Das Konzentrat verließ das Modul über einen analogen Schlitz auf der gegenüberliegenden Modulseite. Durch diese Strömungsführung und den Feedspacer war eine gleichmäßige Strömung über dem Kanalquerschnitt, wie sie in Wickelmodulen herrscht, gegeben. Das Permeat wurde am unteren Modulteil über 6 Bohrungen (\varnothing : 3 mm) abgeleitet. Die Membran wurde nach außen über eine Flachdichtung aus Papier abgedichtet. Die aktive Membranfläche betrug $4 \times 20 \text{ cm}^2$. Die beiden Modulhälften wurden durch Edelstahlschrauben zusammengehalten.

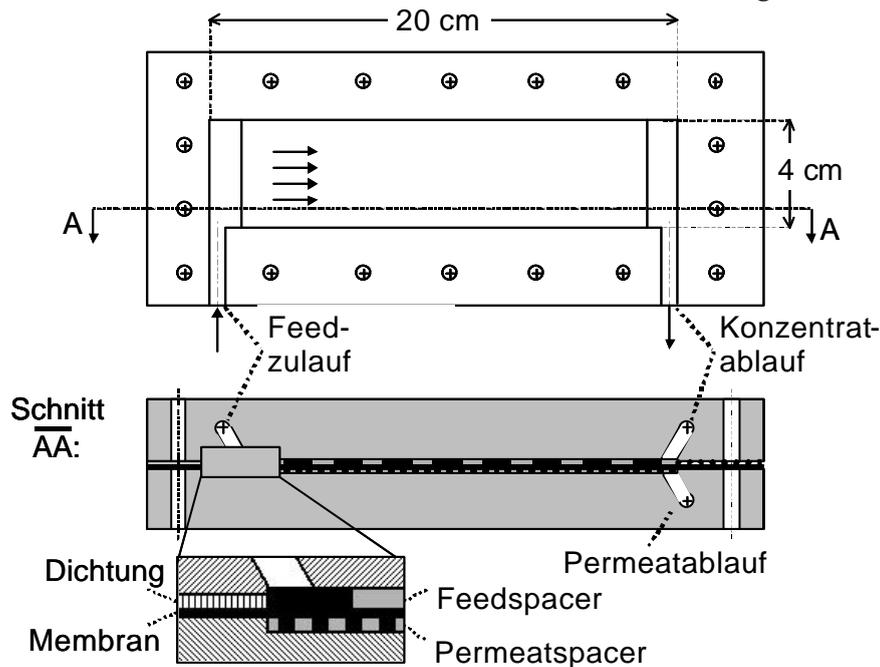


Abbildung 5.5 Flachkanalmodul, Draufsicht und Querschnitt.

5.4.3 Berechnung des Strömungszustandes in den Membranmodulen

Neben den Membraneigenschaften wird sowohl der Rückhalt wie auch das Fouling einer Membran entscheidend durch die Konzentrationsverhältnisse an der Membranoberfläche bestimmt, die ihrerseits von den Strömungsbedingungen über der Membran abhängen. So bewirken turbulente Strömungsbedingungen einen konvektiven Konzentrationsausgleich zwischen der membranoberflächennahen Schicht und der freien Lösung im Modulkanal. Bei laminaren Verhältnissen kann ein Konzentrationsausgleich nur über Diffusion bei einem Konzentrationsgefälle zur freien Lösung hin stattfinden (s. auch Abschnitt 4.6.1). Ob laminare oder turbulente Strömung vorliegt, kann über die Reynoldszahl ausgedrückt werden:

$$\text{Re} = \frac{u_{cf} \cdot d_h}{\mathbf{n}} \quad (4.20)$$

mit:

- \mathbf{n} : kinematische Viskosität in m^2/s
- u_{cf} : Cross-flow-Geschwindigkeit in m/s
- d_h : hydraulischer Durchmesser in m

Die Bestimmung der Reynoldszahl in spacergefüllten Kanälen von Membranmodulen wurde von *Schock und Miquel (1987)* entwickelt. Danach kann die Cross-flow-Geschwindigkeit u_{cf} im spacergefüllten Wickelmodul durch die effektive Geschwindigkeit u_{eff} ausgedrückt werden:

$$u_{cf} = u_{eff} = \frac{Q}{A_{eff}} \quad (5.1)$$

mit:

- Q : Feedvolumenstrom in m^3/s
- A_{eff} : effektiver Kanalquerschnitt in m^2

Der effektive Kanalquerschnitt berechnet sich wie folgt:

$$A_{eff} = b h_{fk} \mathbf{e} \quad (5.2)$$

mit:

- b : Feedkanalbreite in m
- h_{fk} : Feedkanalhöhe in m
- \mathbf{e} : Porosität im Anströmquerschnitt

Die Porosität im Anströmquerschnitt berechnet sich nach:

$$\mathbf{e} = 1 - \frac{V_{sp}}{V_{tot}} \quad (5.3)$$

$$V_{sp} = 0,5\mathbf{p} \cdot d_f^2 \cdot l_m \quad (5.4)$$

$$V_{tot} = l_m^2 \cdot h_{sp} \quad (5.5)$$

mit:

V_{sp} : Spacervolumen in m³

V_{tot} : Volumen des gesamten Feedkanals in m³

d_f : Dicke eines Spacerfilaments in m

l_m : Maschenweite des Spacers in m

h_{sp} : Höhe des gesamten Spacers in m

Der hydraulische Durchmesser ist nach *Schock und Miquel (1987)* wie folgt definiert:

$$d_h = \frac{4\mathbf{e}}{2/h_{fk} + (1-\mathbf{e})S_{v,sp}} \quad (5.6)$$

$$S_{v,sp} = \frac{S_{sp}}{V_{sp}} = \frac{4}{d_f} \quad (5.7)$$

mit:

S_{sp} : Spaceroberfläche in m²

$S_{v,sp}$: spezifische Spaceroberfläche in 1/m

Die Werte für Q , b , h_{fk} , d_f , l_m und h_{sp} gehen aus den Versuchsbedingungen hervor, bzw. sind leicht zu ermittelnde geometrische Größen und werden im Folgenden für ein 4-Zoll-Wickelmodul berechnet. Der Anströmquerschnitt des Feedkanals im Wickelmodul wurde gemäß Gl.(5.8) über die gesamte Feedkanalbreite b_{fk} und die Feedkanalhöhe h_{fk} berechnet.

$$a_{Q,WM} = b_{fk,WM} \cdot h_{fk,WM} \quad (5.8)$$

mit:

$b_{fk,WM}$: Feedkanalbreite des Wickelmoduls in m

$h_{fk,WM}$: Feedkanalhöhe in mm

Die Feedkanalbreite des Wickelmoduls ist die Hälfte der gesamten Membranbreite (Gl.(5.9)), da die Membran im Wickelmodul einmal zusammengefaltet ist, wobei der Permeatspacer in der dadurch entstehenden Membrantasche liegt (Abbildung 5.6). Die gesamte Membranbreite lässt sich gemäß Gl.(5.10) berechnen.

$$b_{fk,WM} = b_{mem,WM} / 2 \quad (5.9)$$

$$b_{mem,WM} = \frac{a_{mem,WM}}{l_{mod,WM}} \quad (5.10)$$

mit:

$b_{mem,WM}$: Breite der Membran in m

$a_{mem,WM}$: Fläche der Membran in m^2

$l_{mod,WM}$: Länge des Wickelmoduls in m

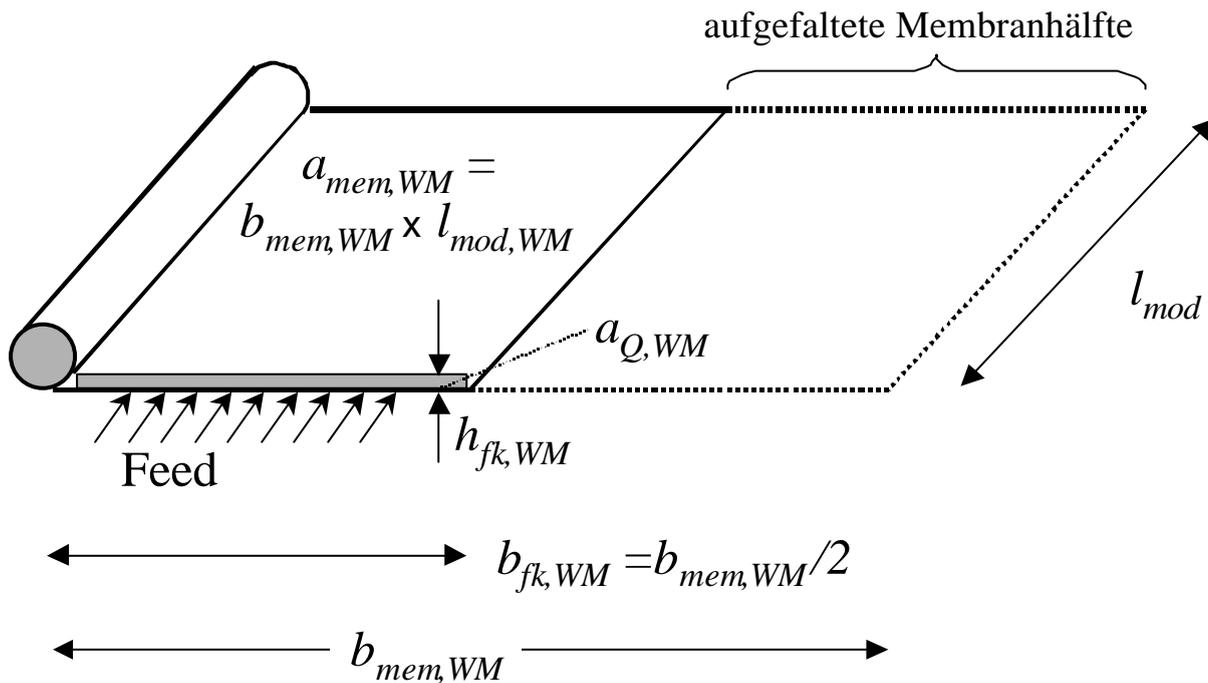


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung eines aufgerollten Wickelmoduls.

Mit Hilfe von Gl.(4.20) und Gl.(5.1) bis Gl.(5.10) sowie dem vom Membranhersteller empfohlenen Feedvolumenstrom (Sehn, 1999; Filmtec, 1997) lässt sich nun die Reynoldszahl berechnen.

Tabelle 5.5: Berechnung der Reynoldszahl

gegebene Größen		berechnete Größen	
Feedvolumenstrom Q_{WM}	2,9 m ³ /h	Membranbreite $b_{fk,mem, WM}$, (5.10)	3,8 m
Membranfläche $a_{mem, WM}$	7,6 m ²	Anströmquerschnitt $a_{Q, WM}$, (5.8)	31,92 cm ²
Modullänge $l_{mod, WM}$	1 m	Por. ε im Anstr.-querschnitt, (5.3)	0,957
Dicke eines Spacerfilaments d_f	0,25 mm	spez. Spaceroberfläche $S_{V, SP}$ (5.7)	16,0 mm ⁻¹
Höhe des gesamten Spacers h_{sp}	0,65 mm	hydr. Durchm. Feedkanal d_h , (5.6)	1,01 mm
Feedkanalhöhe h_{fk}	0,84 mm	eff. Feedkanalgeschw. u_{eff} , (5.1)	0,267 m/s
Maschenweite des Spacers l_m	3,5 mm	Reynoldszahl Re , Gl.(4.20)	314
kinematische Viskosität von Wasser bei 25°C	8,9x10 ⁻⁷ m ² /s		

Die mittlere Reynoldszahl liegt somit im laminaren Bereich (Zierep, 1990). Es darf jedoch davon ausgegangen werden, dass im Flachkanal- oder Wickelmodul lokal auch turbulente Strömungsbedingungen vorherrschten, da die hier berechnete Reynoldszahl für durchschnittliche Verhältnisse in einer Spacermasche gilt.

Die Berechnung der Reynoldszahl wurde für ein 4-Zoll-Wickelmodul durchgeführt. Um in dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten 2,5-Zoll-Wickelmodul näherungsweise identische Strömungsbedingungen zu erzeugen, musste der Feedvolumenstrom entsprechend verringert werden. Da sich die Geometrien der Feedkanäle in den beiden Wickelmodulen glichen, lag im 2,5-Zoll-Wickelmodul dann die gleiche Strömungsgeschwindigkeit vor, wenn dessen Feedvolumenstrom entsprechend dem Verhältnis der Anströmquerschnitte des Feedkanals beider Module verringert wurde (Gl.(5.11)).

$$Q_{feed, WM 1} = \frac{a_{Q, WM 1}}{a_{Q, WM 2}} Q_{feed, WM 2} \quad (5.11)$$

mit:

$Q_{feed, WM 1}$: Feedvolumenstrom des 2-Zoll-Wickelmoduls in m³/h

$Q_{feed, WM 2}$: Feedvolumenstrom des 4-Zoll-Wickelmoduls in m³/h

$a_{Q, WM, 1}$: Anströmquerschnitt des Feedkanals (2,5-Zoll-Wickelmoduls) in m²

$a_{Q, WM, 2}$: Anströmquerschnitt des Feedkanals (4-Zoll-Wickelmodul) in m²

Für das 2,5-Zoll-Wickelmodul wurde bei einer Modullänge von 1 m und einer Membranfläche von 2,6 m² ein Feedvolumenstrom von bei 1 m³/h berechnet. Analog ergab sich für Flachkanalmodul mit einer Feedkanalbreite von 4 cm und identischer Feedkanalhöhe ein Feedvolumenstrom von 30,8 L/h.

5.5 Versuchsablauf in den Wasserwerken

Im Zeitraum Januar 1999 bis November 1999 wurden Untersuchungen mit der Wickelmodulanlage bei der Bodenseewasserversorgung (BWV), im Wasserwerk Kleine Kinzig (WKK) und in Mainz (Hof Schönau) durchgeführt. Zusätzlich wurden im Sommer 2001 bei der WKK Versuche mit der Flachkanalmodulanlage zur Untersuchung des Biofouling durchgeführt.

Bei der WKK und in Mainz wurde die Wickelmodulanlage nacheinander jeweils 4 Wochen mit der NF-Membran (NF200B) und mit der UF-Membran (P005F) betrieben. Bei der BWV liefen aus Zeitgründen die Nano- und Ultrafiltration parallel. Zur Ultrafiltration wurde dort der Membrantyp UF-PES-4H verwendet, da bei Versuchsbeginn in der BWV vom Hersteller noch keine P005F zur Verfügung gestellt werden konnte. Beide Membranen waren vom gleichen Hersteller (Nadir), prinzipiell gleich aufgebaut, bestanden aus den gleichen Materialien und waren hydrophilisiert. Einzig in der Trenngrenze unterschieden sie sich leicht: UF-PES-4H: 4000 g/mol; P005F: 5000 g/mol (Herstellerangaben).

Um das Trennverhalten der Membranen unter möglichst realen Verhältnissen, wie sie in einer Tannenbaumschaltung vorliegen, zu untersuchen, wurden bei der WKK und in Mainz verschiedene Anlagenausbeuten (ca. 5%, ca. 50%, ca. 85%) eingestellt. Die Anlagenausbeute ist das Verhältnis aus Permeatvolumenstrom zu Feedvolumenstrom in die Anlage (s. Abschnitt 4.1.4). Da aus technischen Gründen von Seiten der BWV nur ein Zulaufvolumenstrom von maximal 200 L/h möglich war, wurde die Anlage mit einer Permeatausbeute von ca. 85% betrieben. Dadurch lag die benötigte Menge von Zulaufwasser bei ca. 120 L/h.

Bei der BWV diente mikrogeseibtes (15 μm) Rohwasser, bei der WKK unbehandeltes Talsperrenwasser und in Mainz enteisentes und entmangantes Wasser als Anlagenzulauf. Ohne Entfernung von Eisen und Mangan wären die Module durch Ausfällungen frühzeitig verblockt.

Um die Pumpe und die Membranmodule vor Partikeln zu schützen waren der Anlage bei der BWV und der WKK ein Schnellsandfilter und in Mainz ein Mikrofilter (50 μm) vorgeschaltet.

Die Anlage wurde in allen drei Wasserwerken einmal wöchentlich beprobt, wobei die Temperatur, die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert der beiden Permeate sowie des Konzentrats und des Zulaufs bestimmt wurden.

Sämtliche Wasserproben wurden in Glasflaschen transportiert und dabei stets gekühlt. Die Proben für die Bestimmung der Bakterienzusammensetzung und Bakterienaktivität in den Membrandeckschichten wurden nach der mechanischen Deckschichtentfernung (s. Abschnitt 5.7.1) vor Ort in der WKK genommen. Die Bestimmung der Zellaktivität und die Fixierung für die Messung der Bakterienzusammensetzung erfolgte nach der Probenahme möglichst rasch (ca. 3h) im Institut in Karlsruhe, um einer Veränderung der Bakterienkultur vorzubeugen.

5.6 Versuchsablauf im Labor

5.6.1 Spülung der Membranen

Zur Konservierung während der Lagerung und des Transports vom Hersteller zum Anwender werden Membranen häufig mit z.B. Glycerin behandelt. Da diese Verbindungen Kohlenstoff enthalten, hätte der NOM Rückhalt nicht auf einfache Weise über den DOC-Rückhalt bestimmt werden können. Um derartige Substanzen aus den Membranen zu entfernen, wurden sie vor den Batchversuchen im Labor über mehrere Tage mit demineralisiertem Wasser unter mehrmaligem Austausch des Spülwassers gespült. DOC-Chromatogramme vom Permeat und vom Batchtank dienten zur Überprüfung, wann die Substanzen komplett ausgewaschen waren.

In Abbildung 5.7 sind exemplarisch zwei Gel-Chromatogramme mit DOC-Detektion vom Ende des ersten und des letzten Spülzyklus vom Permeat der Membran P005F dargestellt. Die Fraktion bei 57 min im Permeat am Ende des ersten Spülzyklus ist Glycerin. Es trat eine weitere, unbekannte niedermolekulare Verbindung (69 min.) aus der Membran aus. Nach viermaligem Wasserwechsel und einer Gesamtpülzeit von 7 Tagen war die Membran komplett gereinigt (s. unteres Chromatogramm).

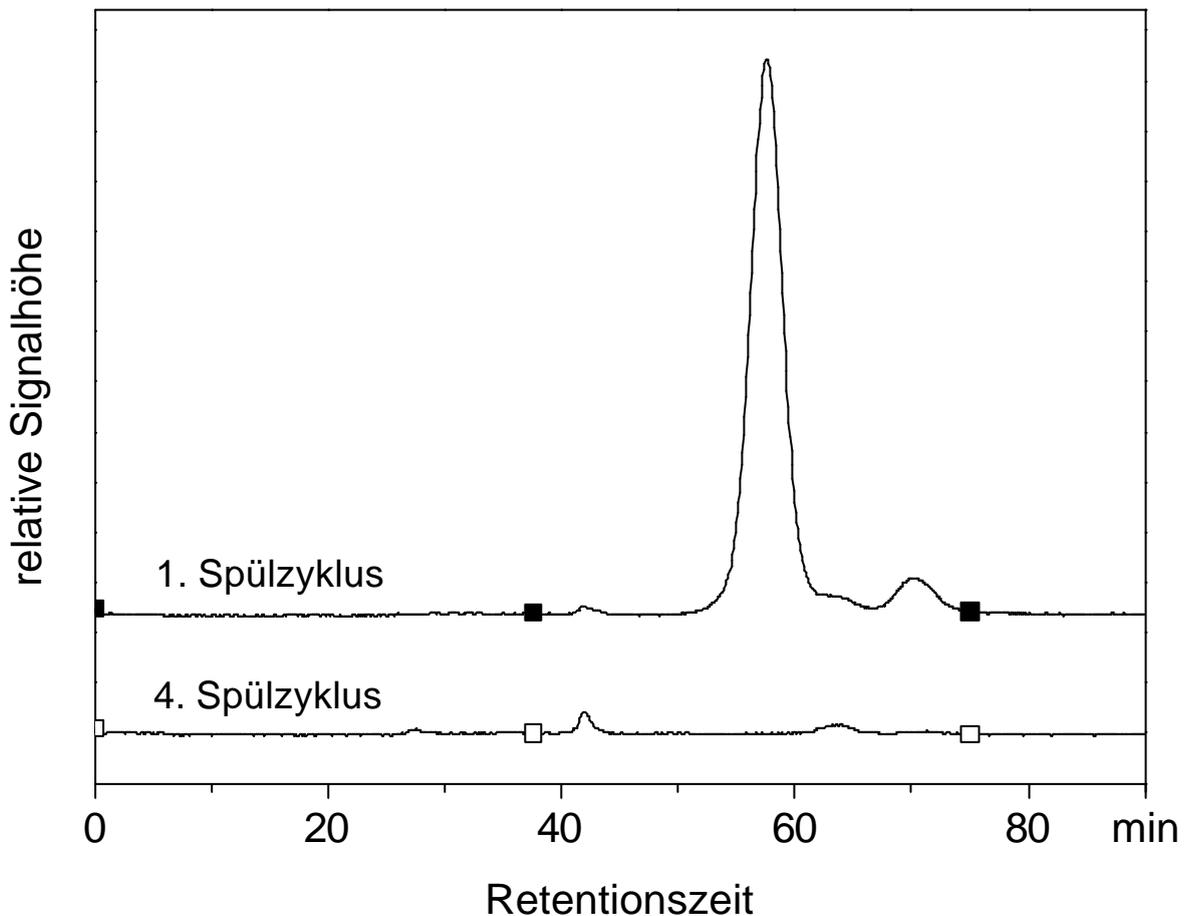


Abbildung 5.7: Gel-Chromatogramm mit DOC-Detektion am Ende des 1. Spülzyklus (Spülzeit: 1 Tag) und am Ende des 4. Spülzyklus (gesamte Spülzeit: 7 Tage).

In den Chromatogrammen des Permeats traten nach längerer Spüldauer Fraktionen bei 27 und 42 Minuten auf. Diese sind möglicherweise auf Ablagerungen in der Anlage zurückzuführen, die aus vorangegangenen Versuchen mit huminstoffhaltigem Wasser stammten. Sie waren durch eine zuvor durchgeführte Reinigung mit verdünnter HCl-Lösung und verdünnter NaOH-Lösung nicht vollständig entfernt worden und hatten sich während der Spülung teilweise gelöst.

5.6.2 Versuche zum NOM-Fouling

Die Laborversuche zum NOM-Fouling mit Hohlohseewasser sollten im Wesentlichen die Wirkung von Fouling auf Permeatfluss und Rückhalt verschiedener Membrantypen klären. Dabei wurden die Typen P005F (UF), BKMF10 (UF) und NF200B (NF) parallel betrieben.

Die Versuche mit Wasser der Wasserversorgung Kleine Kinzig hatten vor allem die Messung des Oberflächen- bzw. Porenanteils am gesamten Fouling und den Druckeinfluss auf das Foulingverhalten als Gegenstand. Um dabei die Aussagekraft der Ergebnisse für jeden Membrantyp zu erhöhen, wurden je 4 Module mit demselben Membrantyp bestückt, weshalb bei den insgesamt 8 vorhandenen Modulen nur 2 Membrantypen parallel untersucht werden konnten; dafür wurden die bereits in den Wasserwerksversuchen eingesetzten Typen P005F (UF) und NF200B (NF) verwendet.

Zur Entfernung von Partikeln und Mikroorganismen, wurde das Hohlohseewasser mikrofiltriert ($0,45\ \mu\text{m}$) und das Wasser der Kleinen Kinzig sandfiltriert. Bei jeder Probenahme von Permeaten wurde auch der Batchbehälter beprobt. Um Veränderungen der Konzentrationsverhältnisse in der FKMA weitestgehend zu vermeiden, wurde durch Beprobung entnommenes sowie verdunstetes Wasser durch demineralisiertes Wasser ersetzt. Bei den Hohlohseewasserversuchen wurde die Deckschicht bei allen Membranen am Versuchsende entfernt, bei den Versuchen mit Wasser der Kleinen Kinzig diese nach einem Rückgang des Permeatflusses von ca. 10, 15, 20 und 25% (NF) sowie 20, 30, 40 und 65% (UF) bei je einer Membran durchgeführt.

Um bei den Versuchen mit Wasser der Kleinen Kinzig biologisches Fouling auf den Membranen auszuschließen, wurde das Wasser in der Membrananlage mit Natriumazid (NaN_3) versetzt, das ein hoch wirksames Gift ist, jedoch keinen Kohlenstoff enthält, der bei den Filtrationsversuchen gestört hätte. Allerdings wäre für die sichere Abtötung aller Mikroorganismen eine Natriumazid-Konzentration von ca. 1 g/L erforderlich gewesen (s. Tabelle 5.6, letzte Zeile), die bei der NF-Membran durch Konzentrationspolarisation zu einem unerwünschten Rückgang des Permeatflusses auf Grund von Gelfilmbildung geführt hätte. Da bereits bei einer Konzentration von 0,5 mg/L Natriumazid die Vermehrung der Mikroorganismen deutlich gehemmt, aber der Permeatfluss noch nicht signifikant zurückgegangen ist (Tabelle 5.6), wurde im Batchbehälter diese Natriumazid-Konzentration eingestellt. Bei den Versuchen mit Hohlohseewasser wurde auf eine Natriumazid-Zugabe verzichtet, da bei diesem Wasser die Mikroorganismen durch die vorherige Mikrofiltration entfernt worden waren.

Tabelle 5.6: Keimzahlbestimmungen und Permeatfluss für die Membran NF200B bei unterschiedlichen Natriumazid-Konzentrationen.

Natriumazid-Konzentration (mg/L)	Keimzahlen ¹⁾		Permeatfluss, NF ²⁾ (25°C, 5 bar) (L/(h·m ²))
	nach 24 h	nach 14 d	
0	400	> 1000	27,1
0,5	146	122	26,9
1000	0	nicht bestimmt	24,6

¹⁾ Durchschnitt (n = 2), T = 25°C; ²⁾ in demineralisiertem Wasser

5.7 Bestimmung des Oberflächen- und Porenfoulings

5.7.1 Mechanische Entfernung der Deckschicht

Um den Anteil des Oberflächen- bzw. Porenfoulings am gesamten Fouling zu bestimmen, wurde die Deckschicht auf der Membranoberfläche bei den Versuchen mit der Flachkanalmodulanlage nach einer festgelegten Filtrationsdauer mechanisch entfernt. Dafür wurde die Membran aus dem Modul entnommen, auf einer Unterlage mit glatter Oberfläche zwischen zwei neuen, wassergetränkten Membranen des selben Typs fixiert und die Deckschicht mit Hilfe eines PVDF-Schiebers von der Membran geschoben (Abbildung 5.8).

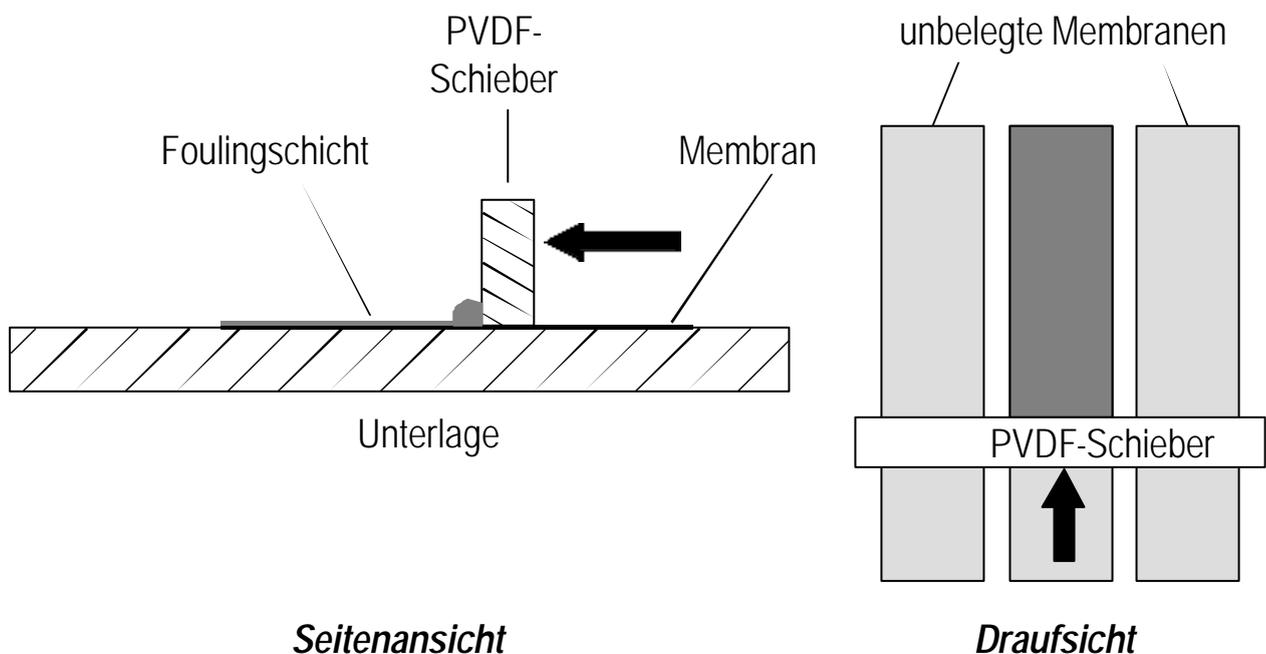


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der mechanischen Deckschichtentfernung mit Hilfe eines PVDF-Schiebers.

Durch diese Anordnung wurde erreicht, dass der Schieber die Deckschicht vollständig entfernt, ohne die belegte Membran durch Abrieb zu beschädigen. Die so gereinigte Membran wurde wieder in das Modul eingesetzt und der Permeatfluss und der Rückhalt ohne Oberflächenfouling bestimmt.

Die Wirkung auf den Permeatfluss ist in Abbildung 5.9 qualitativ dargestellt. Über die jeweiligen Permeatflüsse zu Filtrationsbeginn, vor und nach der Deckschichtentfernung und mit Hilfe von Gl.(4.29) konnte nun das Poren- und Oberflächenfouling quantitativ bestimmt werden.

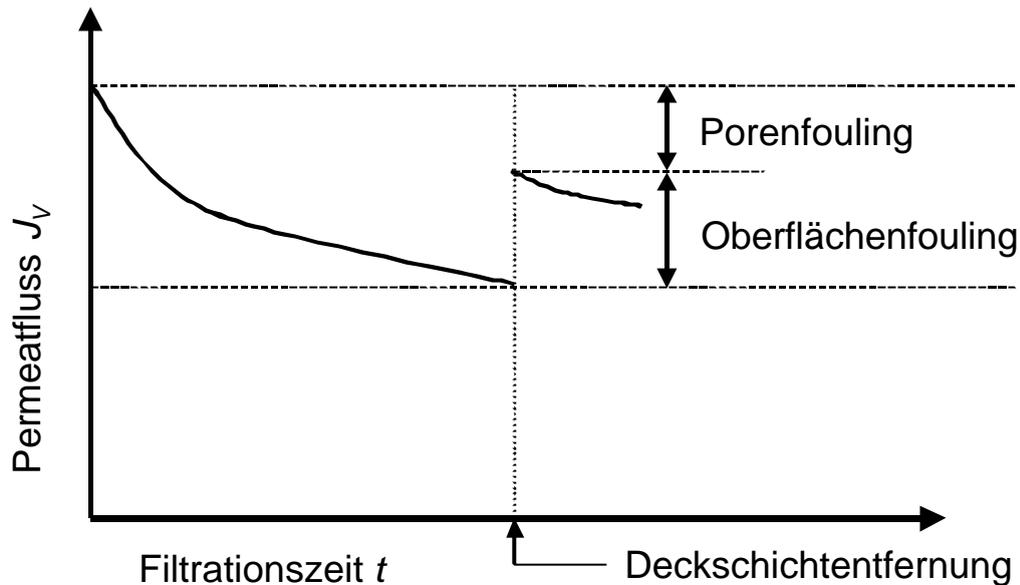


Abbildung 5.9: Schematischer Verlauf des Permeatflusses bei der Trennung von Oberflächen- und Porenfouling.

Um sicherzustellen, dass die Methode zur mechanischen Entfernung der Deckschicht keine Membranbeschädigungen verursachte, wurden „Deckschichtentfernungen“ bei neuen Membranen ohne Deckschicht durchgeführt. Hierzu wurde die Permeabilität der Membran bei der Filtration von Trinkwasser (25°C, Δp 5 bar, Cross-flow) nach 30 Minuten bestimmt. Anschließend wurde wie bei einer Deckschichtentfernung verfahren und nach weiteren 30 Minuten Filtrationszeit die Permeabilität erneut bestimmt.

Es zeigten sich zwar keine gravierenden Veränderungen der Permeabilitäten, aber eine Beschädigung der Membranen konnte durch diese Versuche nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Tabelle 5.7: Deckschichtentfernung bei Membranen ohne Deckschicht.

		P005F (Ultrafiltration)	NF200B (Nanofiltration)
Permeabilität	vor der Behandlung in L/(m ² · h)	70	33
	nach der Behandlung in L/(m ² · h)	66	35

Die Versuche mit Hohlohseewasser, die im Ergebnisteil diskutiert werden, zeigten für beide Membranen keinen Rückgang des NOM-Rückhalts, so dass eine Beschädigung der Membranen bei der Deckschichtentfernung sicher ausgeschlossen werden konnte.

5.7.2 Aufbereitung der Deckschichtproben

Wickelmodule

Das Deckschichtmaterial wurde in Glasfläschchen mit 60 mL UV-behandeltem DOC-freiem Wasser suspendiert, wobei ein besonders geeignetes Ultraschallgerät zur Homogenisierung von festem organischem Material verwendet wurde (Ultrasonic Processor, Modell 130, Fa. Vibracell). Anschließend wurden Teilproben von 10 mL entnommen, im Verhältnis 1:2 verdünnt, mit 10 Tropfen 2-molarer Salzsäure angesäuert und der TOC bestimmt (Shimadzu TOC 5000, s. Abschnitt 5.8.1). Um ungelöste Bestandteile in Schwebelage zu halten und damit eine homogene Verteilung des TOC in der Probe zu gewährleisten, wurden die Proben während der Messung mit Hilfe von Miniaturmagnetrührstäbchen durchgemischt.

Flachkanalmodule

Bei der analogen TOC-Bestimmung der Deckschichtproben aus den Flachkanalmodulen stand das Ultraschallgerät nicht zur Verfügung, weshalb folgendermaßen vorgegangen wurde: Die Deckschichtproben wurden in Glasfläschchen mit DOC-freiem Wasser gegeben, mit 2 mL 1M NaOH versetzt ($\text{pH} \approx 12$), 30 min im Ultraschallbad behandelt und nachfolgend 2 Tage geschüttelt. Anschließend wurde zur TOC-Bestimmung wie bei den Wickelmodulversuchen verfahren. Allerdings mussten zuvor große Flocken, welche die Injektionsnadel des TOC-Messgerätes verstopft hätten, absedimentiert werden.

5.8 Analytische Methoden zur Bestimmung von Inhaltsstoffen

5.8.1 TOC, DOC, LC-DOC und SAK

TOC

Die Bestimmungen des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und Vorabmessungen von Proben mit einem $\text{DOC} > 5 \text{ mg/L}$ wurden mit einem Shimadzu Total Carbon Analyzer TOC-5000 durchgeführt. Dieses Messverfahren basierte auf der thermischen Oxidation des organischen Kohlenstoffs zu CO_2 . Nach dem Ausgasen des anorganischen Kohlenstoffs aus der angesäuerten Probe wurde diese bei 650°C in eine Verbrennungsröhre injiziert. Der organische Kohlenstoff wurde oxidiert und das entstehende CO_2 nach Kühlung und Trocknung über einen Trägergasstrom einem IR-Analysator zugeführt.

LC-DOC- und LC-UV-Untersuchungen

Zur Bestimmung des DOC und zu dessen näherer Charakterisierung wurde das LC-DOC- bzw. LC-UV-Verfahren eingesetzt (LC; engl.: *liquid chromatography*, Gel-Flüssigkeits-Chromatographie). Diese Methode erlaubte es, u.a. Aussagen über den Anteil einzelner DOC-Fractionen einer Probe zu treffen. Bei dem Verfahren wurde die filtrierte Wasserprobe vor der DOC-, bzw. UV-Detektion durch eine Gel-Säule chromatographisch aufgetrennt. Für die Auftrennung wurde eine Säule des Typs TSK-HW40(S) (Merck, Darmstadt) verwendet, die mit einem Copolymer aus Oligoethylenglycol, Glycidylmethacrylat und Pentaerythrol-dimethacrylat gefüllt war. Das Trennprinzip beruhte auf einem hybriden Mechanismus, der sich zusammensetzte aus Größenausschluss und aus den verschiedenen Affinitäten der organischen Wasserinhaltsstoffe zum Säulenmaterial. Der Säule war zunächst eine Detektionseinheit zur Bestimmung der UV-Absorption bei 254 nm nachgeschaltet (s. Abbildung 5.10). Darauf erfolgte die Bestimmung des DOC durch photochemische Oxidation der organischen Stoffe in einem Dünnfilmreaktor mit anschließender CO_2 -Detektion in einem IR-Analysator. Um den anorganischen Kohlenstoffanteil zu entfernen, wurde die Probe vor der Oxidation angesäuert und das CO_2 mit Stickstoff ausgestrippt.

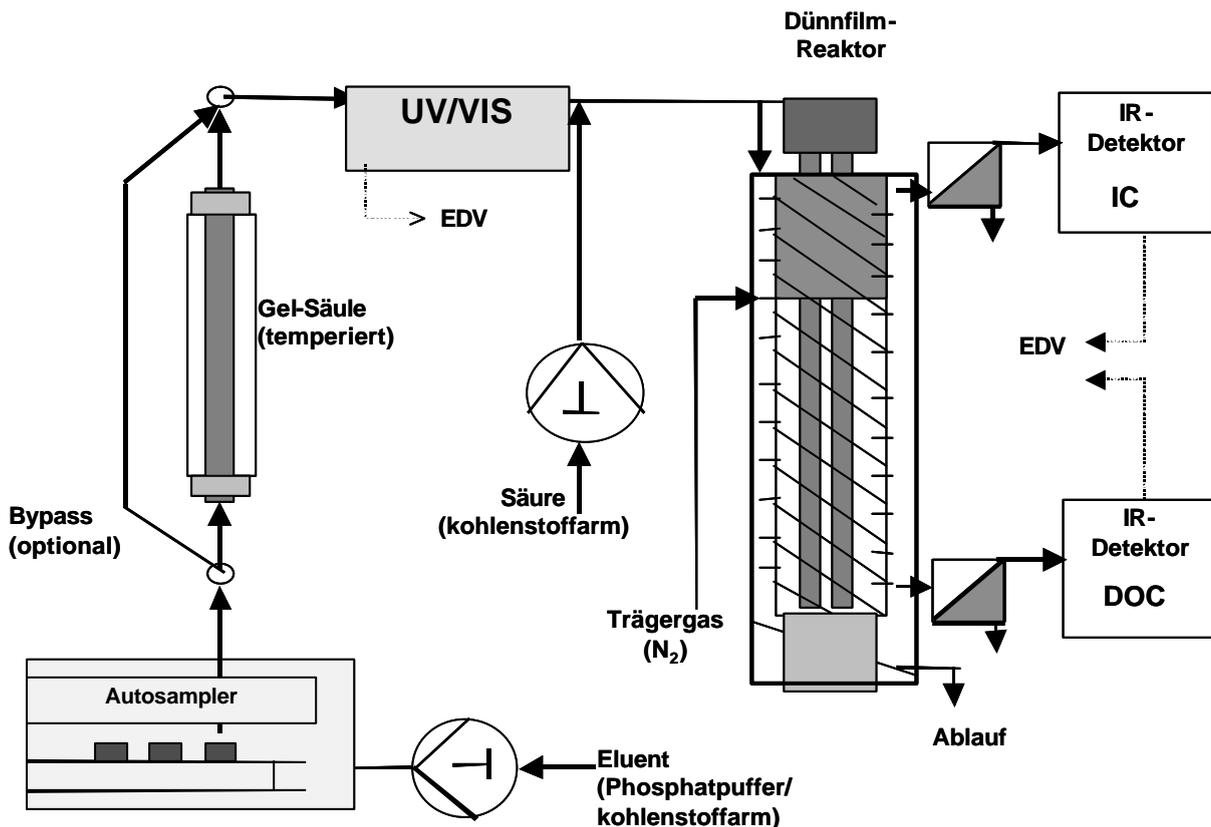


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung des LC-DOC/UV- Verfahrens (Hesse, 2001).

Da auf der Säule ein Teil des DOC verblieb, war eine genaue Bestimmung des gesamten DOC über die Chromatographie nicht möglich. Deshalb wurde zusätzlich jede Probe im sogenannten Bypass-Modus, also unter Umgehung der Säule gemessen. Die auf der Säule

verbleibende Fraktion des DOC wird als sogenannter HOC (*hydrophobic organic carbon*) bezeichnet. Er adsorbierte aufgrund starker hydrophober Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial und wurde daher durch eine nachgeschaltete DOC-Detektion nicht erfasst. Die Ermittlung dieser Fraktion erfolgte durch Vergleich des Gesamt-DOC, der durch die Bypass-Messung bestimmt wurde, mit dem DOC, der sich aus dem Elutionsdiagramm ergab.

Um im optimalen Messbereich zu arbeiten, sollte bei diesem Verfahren die Probe eine DOC-Konzentration zwischen 1 und 5 mg/L besitzen. Proben mit höherer Konzentration wurden mit entmineralisiertem, DOC-freien Wasser entsprechend verdünnt.

Die quantitative Bestimmung des jeweiligen Anteils einer einzelnen DOC-Fraktion in einer Probe wurde mit Hilfe der Software „Origin 6.0“ (Fa. Microcal) vorgenommen. Dieses Programm ermöglichte die Aufschlüsselung eines Chromatogramms in mathematische Funktionen. Es lieferte nach einer manuellen Eingabe der Retentionszeiten für die einzelnen Fraktionen die entsprechenden Randparameter der Funktionen sowie die Fläche der einzelnen Integrale. Über die Integralfläche konnte der jeweilige Anteil der Einzelfraktionen bestimmt werden.

Im Rahmen dieser und in vorangegangenen Untersuchungen (*Specht und Frimmel, 2000, Specht, 2002*) hat sich die Funktion aus Gl.(5.12) als geeignet erwiesen, da sie den Verlauf von Chromatogrammen von Einzelsubstanzen sehr gut beschreibt.

$$y = y_0 + A \cdot \exp \left[- \exp(-z) - z + 1 \right] \quad (5.12)$$

wobei:

$$z = \frac{(x - x_c)}{w} \quad (5.13)$$

mit:

- y_0 : Basislinie
- A : Amplitude
- x : Retentionszeit
- x_c : Retentionszeit der Amplitude
- w : Breite der Fraktion

Abbildung 5.11 zeigt exemplarisch die Aufschlüsselung eines Chromatogramms mit DOC-Detektion. Die Methode wurde auch für die Auswertung von UV-Chromatogrammen verwendet.

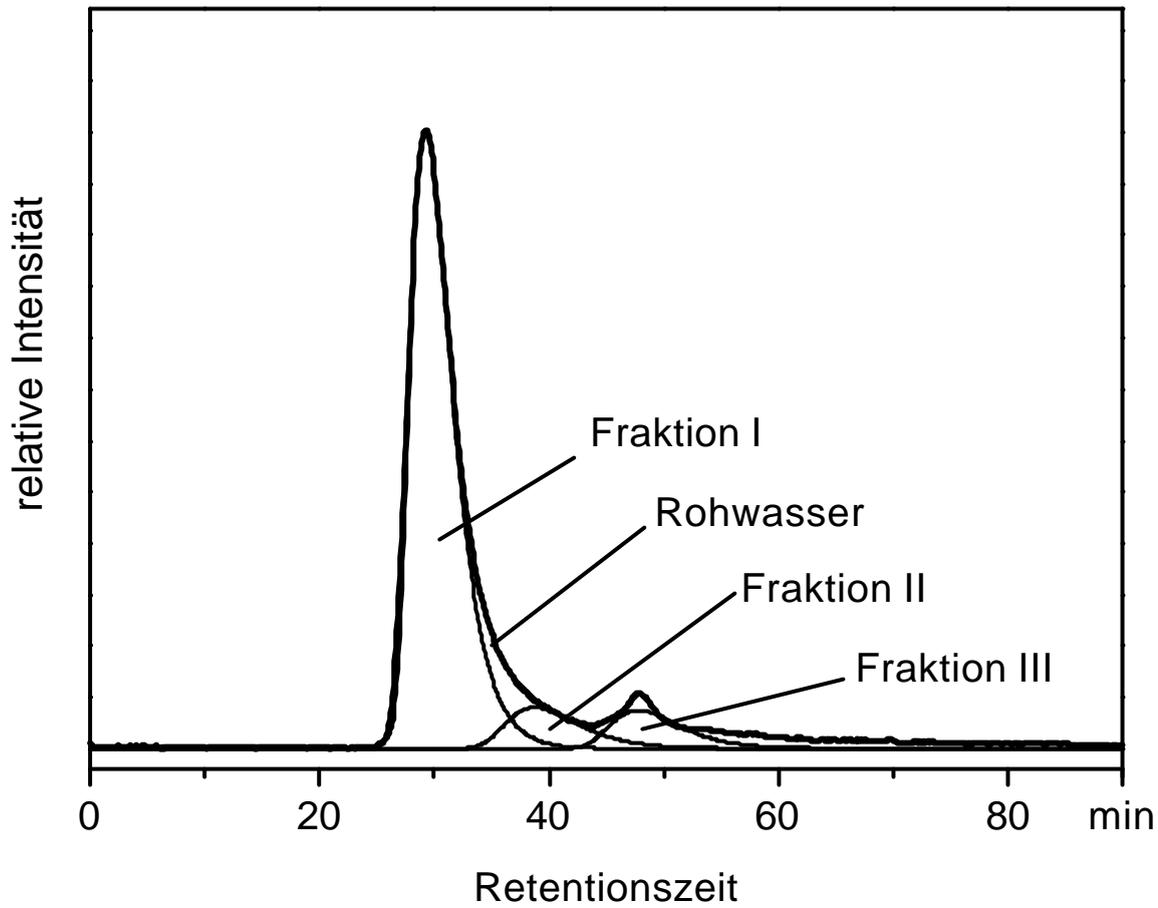


Abbildung 5.11: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion für das Hohlhseewasser in 3 Fraktionen mit Hilfe der Software „Origin“.

DOC-Bestimmung

Die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) wurde mit drei unterschiedlichen Methoden bestimmt. Für Proben mit Konzentrationen > 5 mg/L wurde zunächst mit dem Shimadzu Total Carbon Analyzer TOC-5000 eine Vorabbestimmung des DOC durchgeführt, um eine geeignete Verdünnung für die nachfolgende, wesentlich genauere Bestimmung mit einer der beiden weiteren Methoden festzulegen. Die Bestimmung der DOC-Konzentration im Rahmen der Untersuchungen mit der Wickelmodulanlage bei der BWV und der WKK wurden mit Hilfe des LC-DOC-Verfahrens im Bypass-Modus durchgeführt. Für alle weiteren Messungen stand ein Sievers TOC-Analyzer zur Verfügung, der sich durch eine besonders hohe Messgenauigkeit und eine niedrige Bestimmungsgrenze ($0,5 \mu\text{g/L}$) auszeichnete. Das Messverfahren basierte auf der photochemischen Oxidation der organischen Komponenten zu CO_2 mit einer anschließenden CO_2 -Detektion. Nach der automatischen Ansäuerung der Probe mit Phosphorsäure und der Zugabe eines Oxidationsmittels (Ammoniumpersulfat) wurde der anorganische Kohlenstoff über ein Vakuum abgezogen. Anschließend erfolgte die Oxidation des DOC mit Hilfe von UV-Strahlung. Das entstehende CO_2 wurde konduktometrisch bestimmt und war dem DOC proportional.

Bestimmung der spektralen Absorptionskoeffizienten

Im Rahmen der Untersuchungen mit der Wickelmodulanlage wurde für die Messungen der spektralen Absorptionskoeffizienten im UV-Bereich bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm (SAK₂₅₄) und im sichtbaren Bereich bei einer Wellenlänge von $\lambda = 436$ nm (SAK₄₃₆) ein Perkin-Elmer-Lambda-5 Spektralphotometer verwendet. Die zu messenden Proben wurden in 1 cm Küvetten aus Quarzglas gegen entmineralisiertes Wasser (Milli-Q) gemessen.

Bei den Versuchen mit der Flachkanalmodulanlage wurde nur der SAK₂₅₄ bestimmt. Die Messungen wurden parallel zur Bestimmung des DOC im Bypass-Modus der LC-UV-Messung durchgeführt.

5.8.2 Bestimmung von Isothermen zur Adsorption an Aktivkohle

Um die Adsorbierbarkeit des DOC an Aktivkohle zu untersuchen, wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen. Dazu wurden in einer Versuchsreihe das L/m-Verhältnis variiert (s.a. Abschnitt 2.1.4) und jeweils 100 mL Probe mit Aktivkohle bei Zimmertemperatur 48 h bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Die Probe wurde anschließend abfiltriert und der Restgehalt des DOC gemessen. Bei der verwendeten Aktivkohle handelte es sich um Kornkohle des Typs F300. Die Beladung der Aktivkohle wurde wie folgt berechnet:

$$q_{DOC} = \frac{V}{m_{AK}} (b_{DOC,0} - b_{DOC}) \quad (5.14)$$

mit:

q_{DOC} : DOC-Beladung der Aktivkohle in mg/g

V : Volumen der Probe in L

m_{AK} : Masse der eingesetzten Aktivkohle in g

$b_{DOC,0}$: DOC-Konzentration am Anfang in mg/L

b_{DOC} : DOC-Restkonzentration in der abfiltrierten Probe in mg/L

Die Auftragung der Beladung über der DOC-Restkonzentration ergab die jeweilige Adsorptionsisotherme.

5.8.3 Bestimmung der AOX- und THM-Präkursoren

Allgemeine Begriffserläuterung

Die Neigung eines Wassers, bei Zugabe von Chlor im Überschuss AOX bzw. THM zu bilden, bezeichnet man als AOX- bzw. THM-Bildungspotenzial. Im ungechlorten Zustand sind diejenigen Verbindungen, die bei der Chlorung zum AOX oder zu den THM führen, sogenannte Präkursoren. Bildungspotenzial und Präkursoren sind über diesen Zusammenhang verknüpft und können demnach gleich gesetzt werden. Sie werden im Trinkwasserbereich in

$\mu\text{g/L}$ angegeben. Das *spezifische* Bildungspotenzial ist das auf die DOC-Konzentration vor der Chlorung bezogene Bildungspotenzial in $\mu\text{g/mg}$. Es erlaubt eine Aussage über die Qualität der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe hinsichtlich ihrer Neigung zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten wie AOX und THM.

Chlorung

Zur Bestimmung der AOX- und THM-Präkursoren wurden die Proben mit einer Natriumhypochloritlösung gechlort. Bei der Chlorung musste ein Chlor/DOC-Mindestverhältnis von 10/3 vorliegen, damit Chlor im Überschuss vorhanden war (*DVGW-Arbeitsblatt W295, 1997*). Proben mit einer DOC-Konzentration $> 3 \text{ mg/L}$ wurden entsprechend mit demineralisiertem Wasser verdünnt. Um neutrale Bedingungen zu gewährleisten, wurde ein 0,01 molarer Phosphatpuffer zugesetzt. Die Chlorung fand bei Raumtemperatur im Dunkeln in chlorzehrungsfreien Steilbrustflaschen unter Luftabschluss statt. Nach 48 h wurde die Reaktion durch Zusatz von Natriumsulfit gestoppt. Anschließend wurde ein Teil der Probe zur Messung der THM luftfrei in Vials abgezogen und kühl und dunkel gelagert. Bei den Vials handelte es sich um Glasfläschchen (30 mL), die zur THM-Messung ohne weiteres Umfüllen direkt in den Autosampler des Gaschromatographen gestellt werden konnten. Die übrige Probe diente der AOX-Messung. Sie wurde nach der Entnahme der THM-Probe 30 min mit Stickstoff begast, um die leichterflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe auszutreiben.

AOX-Messung

Zur AOX-Messung wurde die mit Salpetersäure angesäuerte Probe mit Aktivkohle und einer Salpetersäure-Natriumnitrat-Lösung versetzt und ca. 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Salpetersäure diente zur pH-Wert-Einstellung ($\text{pH} = 3$), da bei diesem pH-Wert die Aktivkohle ihre maximale Sorptionskapazität aufwies. Die Salpetersäure-Natriumnitrat-Lösung verhinderte eine mögliche Adsorption der sich in der Probe befindlichen Halogenide an der Aktivkohle und somit eine Verfälschung der AOX-Messung. Die beladene Aktivkohle wurde anschließend abfiltriert und im Sauerstoffstrom bei 1.000°C verbrannt. Dabei wurden die organisch gebundenen Halogene zu Halogenwasserstoffen umgesetzt. Deren Menge wurde mittels coulometrischer Titration bestimmt. Die gesuchte AOX-Konzentration ergab sich nach Abzug des Blindwertes einer ungechlorten Probe. Die Messung des AOX (Verbrennung und coulometrische Titration) erfolgte in einem AOX-Messgerät der Firma Euroglas (ECS1200).

THM-Messung

Die Konzentration der Trihalogenmethane (THM) wurde nach gaschromatographischer Trennung in einem EC-Detektor (EC: *electron capture*) bestimmt. Die Messung erfolgte aus wässriger Lösung durch Anwendung des *Purge and Trap*-Verfahrens am Gaschromatographen der Firma Chrompack (CP 9000).

5.8.4 Kationen und Anionen

Die Bestimmung der Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , K^+ und Na^+ wurde mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) durchgeführt. Das Prinzip der AAS beruht auf der Fähigkeit von freien Atomen in der Gasphase, Lichtquanten von diskreter Wellenlänge zu absorbieren. Die Menge der absorbierten Lichtquanten ist dabei dem Lambert-Beerschen Gesetz proportional zur Konzentration der Atome. Die Atomisierung kann in einer Flamme oder durch elektrothermisches Erhitzen in einem Graphitrohr erfolgen. Die Bestimmung der Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ und Na^+ wurde in einem Flammen-AAS (1100B) der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Für die Messungen des Fe^{3+} und des Mn^{2+} , die nur in geringen Konzentrationen vorlagen, stand ein Graphitrohr-AAS (4100ZL) der Firma Perkin Elmer zur Verfügung.

Die Quantifizierung der Anionen Cl^- und SO_4^{2-} erfolgte mittels Ionenchromatographie (IC 690, Firma Methrom). Die Messungen wurden nach dem Prinzip der Einsäulentchnik mit einer SUPER-SEP Anionenaustauschersäule (100 mm x 4,6 mm) als stationäre Phase (Polymethacrylat) durchgeführt. Als Eluent diente 2,5 molare Phthalsäure. Die Detektion erfolgte über die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

5.8.5 Trübung und Kolloidindex

Verwendet wurde ein Trübungsmessgerät der Firma Hach (Ratio/XR), das mit Streulichtmessung (Streulichtwinkel 90° , Wellenlänge 860 nm) arbeitet. Vor der Messung wurde das Gerät mit vier Formazin-Standards kalibriert.

Die Beschreibung zur Bestimmung des Kolloidindexes ist Abschnitt 4.7.3 zu entnehmen. Der Index wurde entsprechend Gl.(4.27) berechnet. Als Filter wurde ein Laborfilter (\varnothing 1350 mm²) mit einer Porenweite von 0,45 μm verwendet. Filtriert wurde bei einem konstanten Druck von 2 bar.

5.8.6 Elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert

Für die Messung des pH-Wertes wurden verschiedene Elektroden und Messgeräte der Firma WTW (Weilheim) verwendet. Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte unmittelbar nach jeder Probenahme bei der jeweils vorherrschenden Proben temperatur.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit verschiedenen Elektroden und Messgeräten der Firma WTW vorgenommen. Durch eine interne Temperaturelektrode erfolgte bereits im Messgerät die Korrektur der elektrischen Leitfähigkeit auf 25°C . Alle angegebenen Werte beziehen sich somit auf Standardtemperatur.

5.8.7 Deckschichtzusammensetzung

Elementaranalyse

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung des NOM wurden Analysen mit einem Elementaranalysator (CHN-O-Rapid, Heraeus) durchgeführt. Bei diesem Gerät basiert die

Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff auf einem oxidativen Aufschluss durch Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom bei 950°C bis 1050°C und anschließender Detektion der Reaktionsprodukte Kohlenstoffdioxid, Wasser und Stickstoff über eine Wärmeleitfähigkeitsmesszelle. Für die Analyse wurden die Proben gefriergetrocknet und die Feststoffe in einem Mörser anschließend homogenisiert. Die Rohwasserprobe wurde vor der Gefrierdrying über einen Rotationsverdampfer auf 10% des ursprünglichen Volumens eingedampft.

Bestimmung des Glühverlustes

Der Glühverlust wurde von der gefriergetrockneten Probe bei dunkler Rotglut (600 – 650°C) bestimmt. Hierzu wurde zunächst die Porzellanschale ohne Probe eine Stunde bei 600°C geglüht und gewogen. Anschließend wurde 1 g Probe eine Stunde geglüht und der Gewichtsverlust bestimmt.

NMR-Spektroskopie

Festkörper ¹³C NMR-Spektren wurden bei einer ¹³C Resonanzfrequenz von 100,6 MHz an einem 400 MHz Avance NMR Spektrometer der Firma Bruker gemessen. Die Feststoff-Proben befanden sich dabei in Zirkoniumdioxid-Rotoren mit 4 mm Durchmesser, die mit Kappen aus fluoriertem Kunststoff (Kel-F) verschlossen waren. Die Rotation um den magischen Winkel (*magic angle spinning*) geschah mit 15 kHz in einem kommerziell erhältlichen CPMAS-Probenkopf (*cross polarization magic angle spinning*). Die FIDs (*free induction decays*) wurden mit 1024 Datenpunkten während einer Akquisitionszeit von 5 ms und mit einer spektralen Breite von 100 kHz aufgezeichnet. Die Akquisition erfolgte nach Anregung mit einem 90° ¹³C-Puls (5 µs) und einer kurzen Totzeit (20 µs) unter Hochleistungsprotonenentkopplung. Die Störsignale des abklingenden Spulenstromes (sogenannte *ring-down*-Signale) wurden durch Anwendung einer phasenzyklischen RIDE-Sequenz (*ring down elimination*) eliminiert (Lankes, 2001). Das einzelne Pulsexperiment wurde jeweils nach 5 s wiederholt. Damit war eine vollständige Relaxation der ¹³C-Kerne gewährleistet. 18.432 Einzelmessungen wurden bei den Deckschichtproben akkumuliert, 100.000 bei der Rohwasserprobe.

Die FIDs wurden einer Multiplikation mit einer Exponentialfunktion mit einer Linienverbreiterung von 20 Hz unterworfen. Zusätzlich wurden sie auf insgesamt 8.192 Datenpunkte mit Nullwerten aufgefüllt (*zerofilling*). Nach der Fourier-Transformation wurden die Phasen und die Grundlinie manuell korrigiert. Die chemische Verschiebung ergab sich durch externe Kalibrierung auf die Resonanzfrequenz der Carboxylgruppe des Glycins (176,03 ppm in Bezug auf Tetramethylsilan (TMS): 0 ppm). Zum quantitativen Vergleich wurden die Integrale im Bereich von 225 bis 0 ppm bei allen Spektren auf den selben Wert normiert.

Fluoreszenz in-situ Hybridisierung (FISH)

Die Bestimmungen der Bakterienzusammensetzung in den Membrandeckschichten erfolgte durch Fluoreszenz in-situ Hybridisierung (FISH). Bei dieser erst in den vergangenen Jahren entwickelten Methode werden Mikroorganismen auch ohne vorherige Kultivierung in situ,

d.h. unmittelbar in der Probe mit Hilfe fluoreszenzmarkierter rRNA-Sonden nachgewiesen und identifiziert (*Amann et al., 2001*). Weiterhin wurde die bakterielle Stoffwechselaktivität mittels der sogenannten CTC-Färbung bestimmt (CTC: 5-Cyano-2,3-ditoly-tetrazoliumchlorid). Bei dieser Methode wird ein farbloses Salz in der Bakterienzelle durch bakterielle Enzyme zu einer rotfluoreszierenden Verbindung reduziert. Sowohl bei der in-situ Hybridisierung als auch bei der CTC-Färbung erfolgte die Quantifizierung der markierten Bakterien im Epifluoreszenzmikroskop. Eine Gesamtzellfärbung wurde mittels des DNA-Farbstoffes DAPI (4,6-Diamidino-2-phenyl-indol-dihydrochlorid) durchgeführt. Die DAPI-Färbung konnte sowohl mit FISH als auch mit der CTC-Färbung kombiniert werden. DAPI bindet unspezifisch an Regionen der Erbsubstanz (DNA) und induziert bei der morphologisch intakten Zelle bei einer entsprechenden Anregung eine blaue Fluoreszenz. Es erlaubt eine gute Quantifizierung der Gesamtbakterienzahl im Epifluoreszenzmikroskop.

Für die Bestimmung der Bakterienzusammensetzung musste zunächst eine Fixierung der Zellen vorgenommen werden. Dabei wurde die Permeabilität der Zellen für die anschließende in-situ Hybridisierung mit den Sonden erhöht. Es erfolgte eine Stabilisierung der Zellstruktur bei gleichzeitigem Tod der Zelle. Durch die unterschiedliche Zellwandstruktur der grampositiven und gramnegativen Bakterien wurden zwei verschiedene Verfahren der Fixierung angewandt. Gramnegative Bakterien wurden in einer Paraformaldehydlösung (4%), grampositive Bakterien wurden in einer Ethanollösung (100%) fixiert.

Die in-situ Hybridisierung wurde mit unterschiedlichen Sonden durchgeführt. Die FISH/DAPI-Färbung kann in folgende Teilschritte untergliedert werden. Das Vorgehen war bei allen Sonden identisch:

1. Immobilisierung auf einem gelatinebeschichteten Objektträger und Trocknung bei 46°C.
2. Dehydratisierung in einer aufsteigenden Ethanolreihe und Trocknung bei 20°C.
3. Hybridisierung mit der Sondenlösung bei 46°C.
4. Waschen der Objektträger mit Formamid Waschpuffer (35%) bei 48°C und Trocknung bei 20°C.
5. Färbung der fixierten Proben mit DAPI, Inkubation bei 4°C und anschließende Trocknung bei 20°C.
6. Einbetten in Citifluor zum Mikroskopieren.
7. Aufnahme und Auswertung der Bilder.

Die CTC/DAPI-Färbung kann in folgende Teilschritte untergliedert werden:

1. Ansatz einer frischen CTC-Lösung in ultrareinem Wasser (Milli-Q).
2. Vermischen der Probe mit der CTC-Lösung.
3. Inkubation bei Raumtemperatur (3 h).
4. Filtration der Probe über einen Membranfilter (0,25 µm) und Waschen mit Milli-Q.

An dieser Stelle wurde eine DAPI-Färbung angeschlossen:

5. Überschichtung des Membranfilters mit DAPI-Lösung, Inkubation bei 20°C und Waschen.
6. Trocknung bei 20°C.
7. Einbetten in Citifluor zum Mikroskopieren.
8. Aufnahme und Auswertung der Bilder.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sonden und Farbstoffe sind in Tabelle A. 1 und Tabelle A. 2 im Abschnitt A.5 aufgeführt. Die Sonden waren bereits vom Hersteller mit den jeweiligen Fluoreszenzfarbstoffen markiert.

Die Detektion der fluoreszenzmarkierten Sonden fand unter einem Mikroskop (Leica Laborlux S) bei 630-facher Vergrößerung unter Verwendung von spezifischen Fluoreszenzfiltern statt. Die Bildaufnahme wurde mit einer Schwarzweiß-Digitalkamera (Kappa CF8/1DX) durchgeführt. Die Bilder wurden passend zu den Sonden eingefärbt und mit Hilfe der Software Leica QFluoro (Leica Fluorescence Imaging Solutions V1.1, Cambridge, UK) ausgewertet.

Die Aufnahme und Auswertung der Bilder aus der CTC/DAPI-Färbung wurde analog vorgenommen.

Rasterelektronenmikroskopie

Für die Untersuchungen der Oberflächen und Querschnitte der Membranen wurden diese nach den Filtrationsversuchen zunächst an der Luft für ca. 24 h vorgetrocknet. Die Restfeuchte wurde in einem Exsikkator entzogen, in dem sich Trockenperlen befanden. Bis zur weiteren Behandlung der Membranen (Erzeugung der Bruchkanten für die Querschnittsaufnahmen, bzw. Präparation für die REM-Aufnahmen) wurden diese in dem Exsikkator aufbewahrt.

Zur Erzeugung der Bruchkanten für REM-Aufnahmen der Membranquerschnitte wurde ein Streifen getrockneter Membran (0,5 cm x 5 cm) zunächst für 2 min in wasserfreies Isopropanol eingelegt. Anschließend wurde der Streifen mit Hilfe einer Pinzette in flüssigen Stickstoff getaucht. Nach ca. 10 Sekunden wurden in dem Stickstoffbad mit einer zweiten Pinzette die Enden des Membranstreifens zu einer Schlaufe zusammengelegt, so dass sich die aktive Schicht der Membran auf der äußeren Seite der Schlaufe befand. Das Verbiegen der gefrorenen Membran führte zu einem Bruch der aktiven Schicht und der Stüttschicht. Das Stützvlies wurde bei dieser Prozedur nicht gebrochen und musste nach Auftauen des Membranstreifens in Isopropanol mit einem Skalpell unter Zuhilfenahme einer Lupe parallel zur Bruchkante zertrennt werden.

Die Erzeugung von Querschnitten mit Hilfe eines Glasmikrotoms, wie es in der Botanik zur Präparation von Schnitten durch fixierte Zellen verwendet wird, erwies sich für eine anschließende Betrachtung der Mikrostrukturen des Membranquerschnitts als ungeeignet, da

hierbei die Porenstruktur der Membran beschädigt wurde. Diese Methode wurde jedoch für die Bestimmung der Membranschichtdicken, insbesondere der Dicke des Vlieses, verwendet.

Vor den REM-Aufnahmen wurden die Membranen zunächst für 1 h in ein Hochvakuum ($6,65 \times 10^{-4}$ mbar) gegeben und anschließend mit Platin bedampft. Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop der Firma LEO, Typ Gemini 1530 erzeugt.

6 Ergebnisse zum NOM-Rückhalt

6.1 Bestimmung der Trenngrenzen

Die Trenngrenzen der in den Filtrationsversuchen zum NOM-Rückhalt verwendeten Membranen NF200B und P005F wurden über den Rückhalt von Modellsubstanzen mit bekannter Molmasse (s. Tabelle 6.1), die in dem zu erwartenden Trennbereich der Membranen lag, bei einer transmembranen Druckdifferenz von 5 bar bestimmt. Hierfür wurden Filtrationsversuche mit einer Mischung dieser Substanzen durchgeführt und deren Rückhalt mit Hilfe von DOC-Detektionen von Feed und Permeat ermittelt.

Abbildung 6.1 zeigt die DOC-Chromatogramme der Substanzmischung im Feed und der jeweiligen Modellsubstanzen. Letztere sind in der Abbildung zur besseren Veranschaulichung bei identischen relativen Intensitäten dargestellt. Die tatsächlichen relativen Intensitäten der Modellsubstanzen in der Mischung, aus denen sich deren Konzentrationen ergaben, wurden aus dem Chromatogramm der Mischung bei Kenntnis der Retentionszeit der jeweiligen Substanz mit Hilfe der in Abschnitt 5.8.1 beschriebenen Methode berechnet.

Tabelle 6.1: Verwendete Modellsubstanzen.

Substanz	Molmasse in g/mol
Polyethylenglycol 5000	5.000
Polyethylenglycol 1550	1.550
Polyethylenglycol 1000	1.000
Polyethylenglycol 200	200
Raffinose	595
Glyzerin –1,6	92

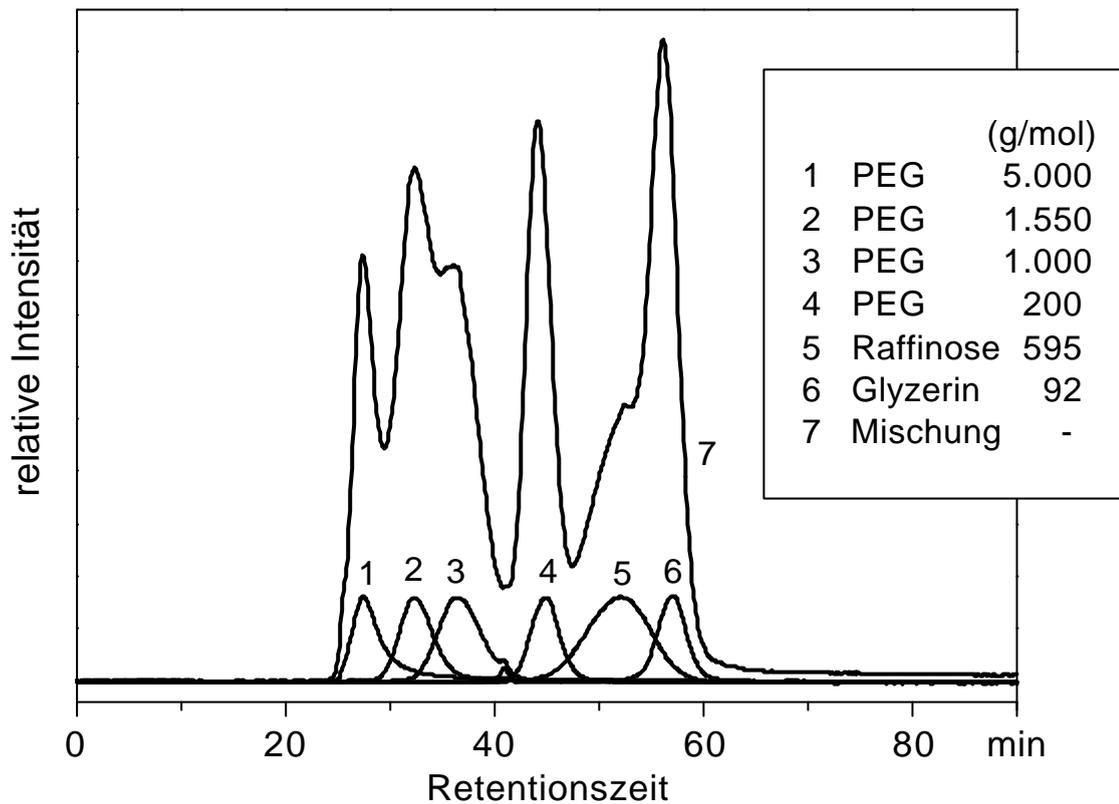


Abbildung 6.1: Gel-Chromatogramme mit DOC-Detektion der verwendeten Modellsubstanzmischung und der Modellsubstanzen.

Aus den Gel-Chromatogrammen mit DOC-Detektion des Feed und der Permeate wurde in Abbildung 6.2 über die Rückhalte der einzelnen Substanzen die Trennkurve und die zugehörige Trenngrenze bestimmt (Abbildung 6.3). Demnach ergaben sich Trenngrenzen, die bei ca. 300 g/mol (NF200B) bzw. 1.850 g/mol lagen. Im ersten Fall stimmt der eigene Wert relativ gut mit der Herstellerangabe (200 g/mol) überein, die – ähnlich wie hier – bei 4,8 bar und mit einem Wickelmodul ermittelt wurde. Für die UF-Membran P005F weicht die Herstellerangabe (5.000 g/mol) jedoch deutlich zu niedrigeren Molmassen ab, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass diese Membran vom Hersteller bei 3 bar, in einer Rührzelle und mit nur zwei Substanzen (Dextran, 10.000 g/mol und Inulin, 5.000 g/mol) getestet wurde.

Im Unterschied zur herkömmlichen Methode, die Trennkurven über mehrere Versuche mit Einzelsubstanzen zu bestimmen, wurde mit dem hier entwickelten Verfahren über die LC-DOC-Detektion in Verbindung mit einem Substanzgemisch auf wesentlich einfachere Weise in nur *einem* Versuch eine komplette Trennkurve erstellt. Allerdings muss die dabei benutzte Gelsäule eine zuverlässige Auftrennung im interessierenden Molmassenbereich erlauben und die Trenngrenze mit einschließen, was auf die hier untersuchten Membranen zutraf.

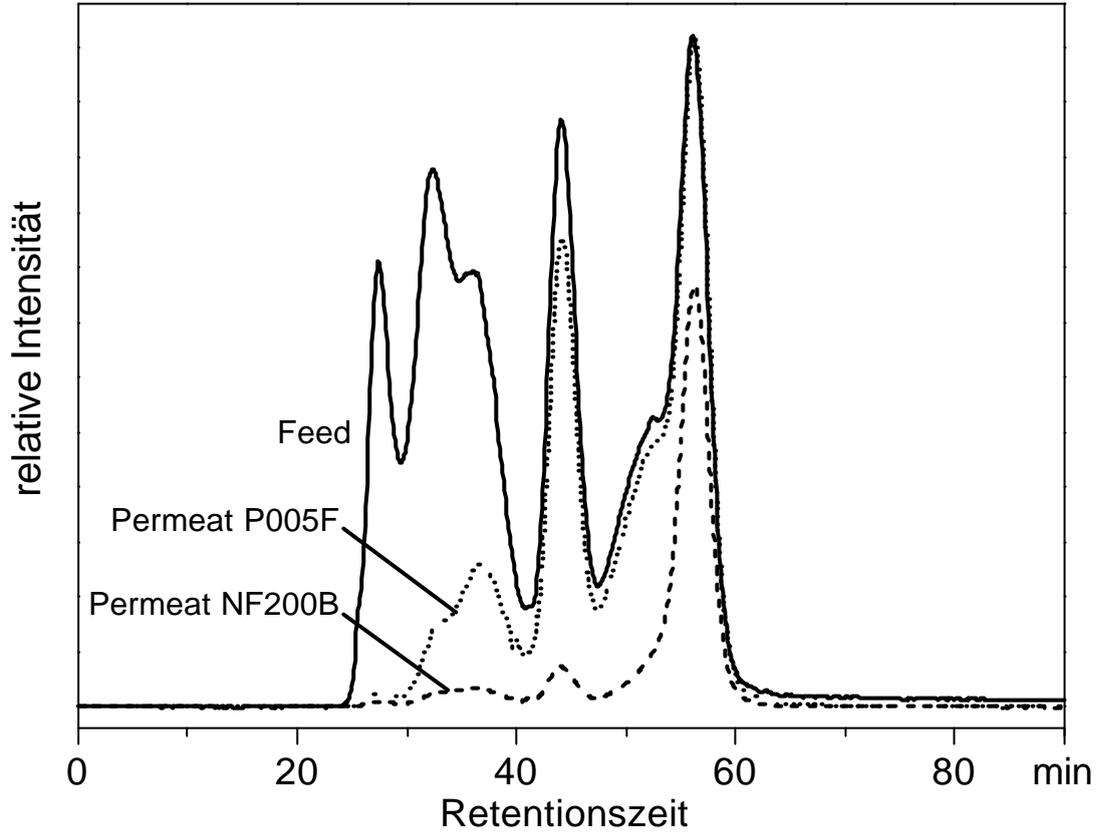


Abbildung 6.2: Gel-Chromatogramme mit DOC-Detektion des Feed (Modellsubstanzmischung) und der Permeate.

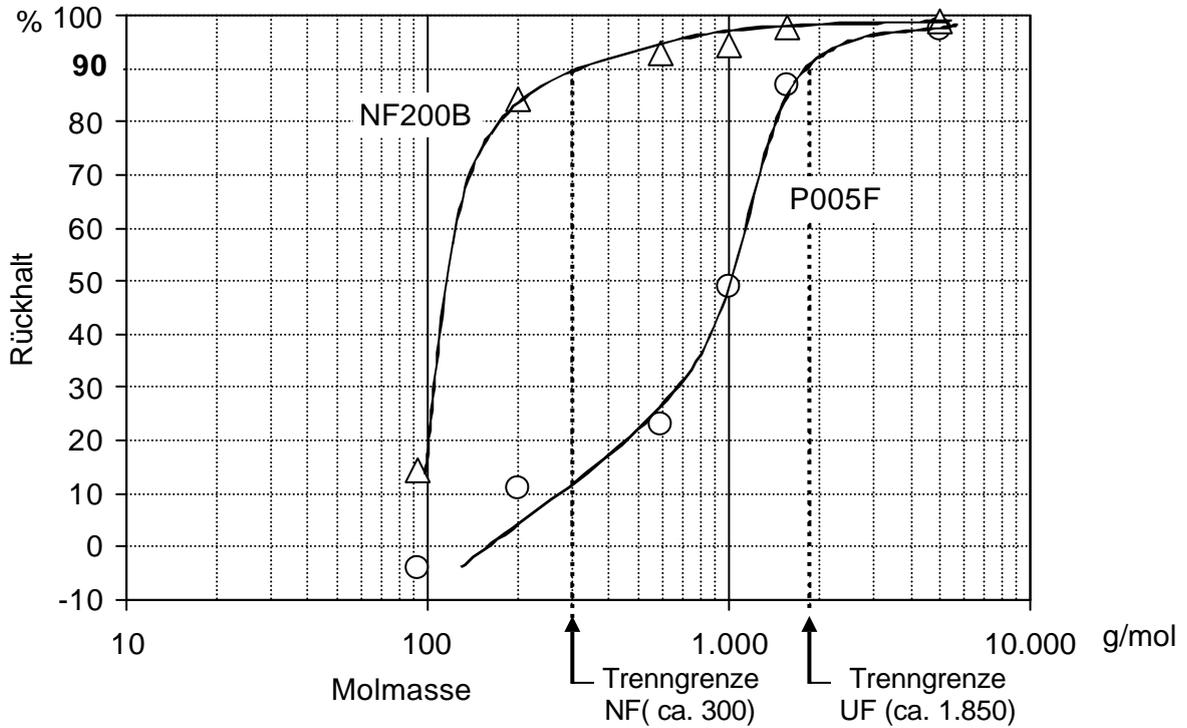


Abbildung 6.3: Trenngrenzen und Trennkurven (angenähert, typischer Verlauf) der NF- Membran NF200B und der UF-Membranen P005F.

Aus einem Vergleich der Trennkurven in Abbildung 6.3 mit den Chromatogrammen in Abbildung 6.1 geht außerdem hervor, dass die Substanzen 1 bis 6 von den Membranen auf Grund von Größenausschluss zurückgehalten wurden, während die Retention in der Trennsäule offenbar von weiteren Faktoren beeinflusst wurde, siehe die Reihenfolge von Substanz 4 und 5: Raffinose (D(+)-Raffinose Pentahydrat, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$, 595 g/mol) verblieb trotz höherer Molmasse deutlich länger in der Trennsäule als PEG200 (Polyethylenglykol, 200 g/mol). Das zeigt, dass die Retentionszeiten in der Gelsäule nicht nur unterschiedliche Molmassen identifizieren, sondern weitere, z.B. ionogene und hydrophobe Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial enthalten, worauf bereits *Perminova et al. (1998)* hingewiesen haben.

6.2 NOM-Rückhalt verschiedener Membranen

6.2.1 Allgemeines

Der NOM-Rückhalt verschiedener Membranen wird anhand der Filtrationsexperimente im Wasserwerk Hof Schönau diskutiert, dessen NOM im Rohwasser eine vergleichsweise breite Molekülgrößenverteilung besitzt und dadurch die unterschiedlichen Rückhaltecharakteristika der beiden verwendeten Wickelmodule mit der NF-Membran NF200B und der UF-Membran P005F – gut verdeutlichte. Der NOM-Rückhalt wurde mit Hilfe der Parameter DOC, SAK₂₅₄, AOX- und THM-Bildungspotenzial sowie der Adsorption an Aktivkohle charakterisiert; zusätzlich wurde der Rückhalt trinkwasserrelevanter Ionen herangezogen.

6.2.2 Rückhalt des DOC

Aus Tabelle 6.2 geht hervor, dass der DOC-Rückhalt der NF-Membran mit 95 bis 98% nahezu vollständig war und nur wenig schwankte, wobei weder die von 5 bis 86% variierende Anlagenausbeute (s. Abschnitt 4.1.4) noch die Betriebszeit von 4 Wochen einen signifikanten Einfluss auf den Rückhalt hatten.

Tabelle 6.2: DOC-Rückhalt der NF- und UF-Membran.

	DOC-Rückhalt %	Woche	Ausbeute %
NF-Membran	95,2	1	5
	97,1	2	30
	98,2	3	86
	96,8	4	5
UF-Membran	52,7	1	6
	55,1	2	34
	58,4	3	75
	60,3	4	5

Erwartungsgemäß war der Rückhalt der UF-Membran entsprechend ihrer niedrigeren Trenngrenze mit 53 bis 60% deutlich geringer. Die Schwankungen von bis zu gut 7% lassen sich allerdings nicht alleine mit unterschiedlichen Ausbeuten oder durch das Ausbilden einer Deckschicht mit eigenem Trennvermögen (Abschnitt 4.7.1) erklären; vielmehr ist anzunehmen, dass sie auf Variationen der NOM-Zusammensetzung im Rohwasser, speziell im niedermolekularen Bereich beruhen, was durch die DOC-Chromatogramme des UF-Konzentrats von Beginn und Ende der 1. Woche in Abbildung 6.4 (oben) exemplarisch belegt wird.

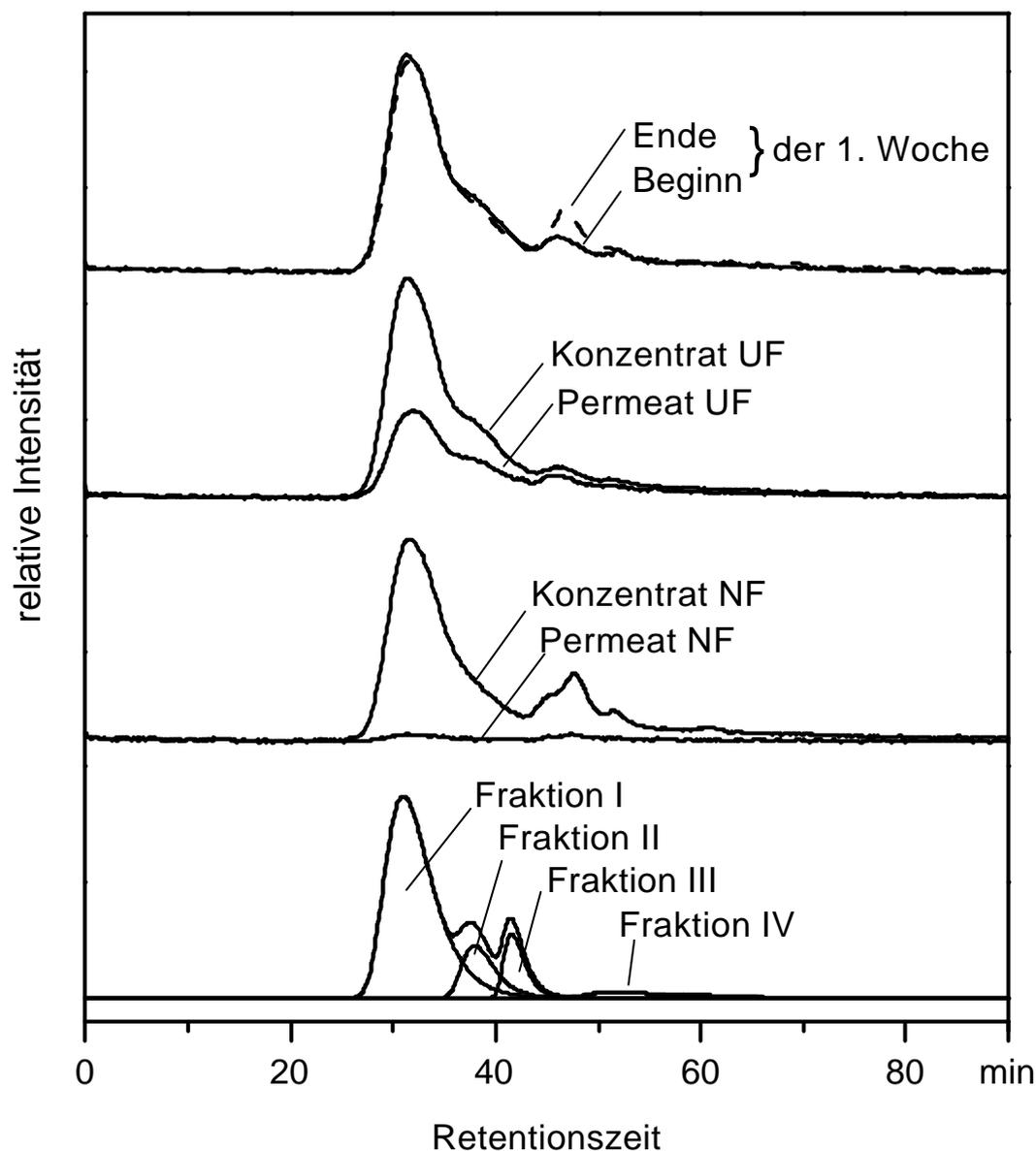


Abbildung 6.4: Gel-Chromatogramme mit DOC-Detektion des Rohwassers (oben), der Konzentrate bzw. Permeate (Mitte) und des UF-Konzentrats der 2. Woche in 4 Fraktionen.

Aus dem Vergleich der Gel-Chromatogramme mit DOC-Detektion von Konzentrat und Permeat der Ultrafiltration in Abbildung 6.4 (Mitte) geht ein relativ hoher Rückhalt im hochmolekularen Bereich (niedrige Retentionszeiten, 25 min bis 40 min) und ein vergleichsweise

geringer Rückhalt im niedermolekularen Bereich (hohe Retentionszeiten, ab 40 min) hervor. Das Chromatogramm des NF-Permeats verdeutlicht den beinahe vollständigen DOC-Rückhalt dieser Membran.

Um den Rückhalt einzelner Fraktionen des DOC zu bestimmen, wurde dieser in 4 Fraktionen geteilt und mit der in Abschnitt 5.8.1 beschriebenen Methode quantifiziert. In . Abbildung 6.4 (unten) ist die Einteilung eines UF-Konzentrats in 4 Fraktionen exemplarisch dargestellt. Dabei stellte Fraktion I eine hochmolekulare Fraktion mit der niedrigsten Retentionszeit dar und Fraktion IV eine vergleichsweise niedermolekulare Fraktion mit hoher Retentionszeit. Um Fehler möglichst gering zu halten, wurden die Ergebnisse von 3 Probenahmen (2. bis 4. Woche) gemittelt.

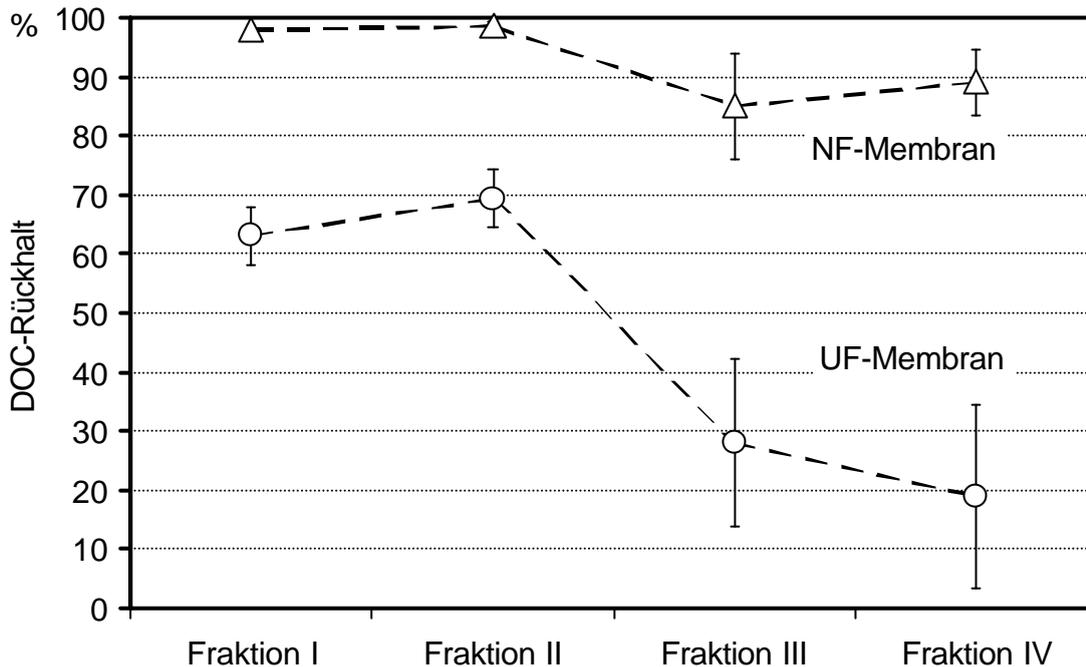


Abbildung 6.5. Rückhalt einzelner DOC-Fraktionen durch die NF- und UF-Membran.

Sowohl bei der Nanofiltration als auch bei der Ultrafiltration war eine Abnahme des Rückhalts mit zunehmender Retentionszeit, bzw. Molekülgröße zu erkennen. Der relativ geringe Rückhalt der Fraktionen III und IV bei der Ultrafiltration weist darauf hin, dass es sich dabei vermutlich um Substanzen mit kleineren Molmassen handelte, als der Trenngrenze der UF-Membran von ca. 1.600 g/mol entsprach. Eine genaue Zuordnung der einzelnen NOM-Fraktionen zu einem bestimmten Molmassenbereich ist jedoch nur eingeschränkt möglich: Einerseits erlaubt eine Kalibrierung nur eine ungefähre Abschätzung der Molmassen der NOM, da Kalibriersubstanzen wie z.B. Polystyrolsulfonatstandards nur in erster Näherung die Eigenschaften von NOM aufweisen (Perminova et al., 1998). Andererseits wäre eine Übertragung der so bestimmten Molmassen bzw. Molekülgrößen zur Charakterisierung des Trennverhaltens einer Membran nur sehr ungenau, da die Eigenschaften wie Größe und Ladung der NOM stark vom pH-Wert, der Ionenstärke und der Anwesenheit von z.B. Ca^{2+} -Ionen abhängig sind. Diese Parameter unterscheiden sich im Permeat und im Konzentrat, bzw. bei der Kalibrierung und der eigentlichen Messung zum Teil deutlich, was sicherlich zu

Fehlinterpretationen führen würde (Perminova et al., 1998; Huber und Frimmel, 1996; Specht und Frimmel, 2000).

Wenn auch mit Hilfe des LC-DOC-Verfahrens keine genauen Aussagen über die Molmassen der Fraktionen gemacht werden können, so ist dennoch aus der Untersuchung natürlicher Wässer bekannt, welche Substanzen sich in den jeweiligen Fraktionen wiederfinden. Nach Huber und Frimmel (1996) ist Fraktion I den Huminstoffen und Fraktion II den sogenannten *building blocks*, also Huminstoff-Grundeinheiten zuzuordnen. In Fraktion III eluieren vornehmlich niedermolekulare Säuren. Fraktion IV enthält Substanzen, die mehr oder weniger starke Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial aufweisen und folglich als teilweise hydrophob gelten. Die beiden letzten Fraktionen sind vergleichsweise gut biologisch verfügbar. Aus der Auswertung der UF-Permeate geht somit hervor, dass die Ultrafiltration in dem hier betrachteten Fall für eine Reduzierung des Wiederverkeimungspotenzials eher ungeeignet ist.

6.2.3 Verringerung des SAK_{254}

Um den Rückhalt UV-absorbierender Substanzen zu bestimmen, wurde die Verringerung des SAK_{254} durch die Membranfiltration gemessen. Durch die Nanofiltration wurde wie schon beim DOC ein nahezu vollständiger Rückhalt von 95 bis 97% erzielt, wohingegen die Ultrafiltration einen im Vergleich zum DOC leicht erhöhten Rückhalt von 62 bis 64% erreichte. Letzteres ist darauf zurückzuführen, dass NOM mit hohem Molekulargewicht wie z.B. Huminstoffe nicht nur vergleichsweise gut von der Ultrafiltration zurückgehalten werden, sondern auch eine relativ hohe spezifische UV-Absorption (SUVA) aufweisen (Huber und Frimmel, 1996). Dies zeigt sich in der Zunahme der SUVA mit abnehmender Retentionszeit, bzw. zunehmendem Molekulargewicht (s. Abbildung 6.6).

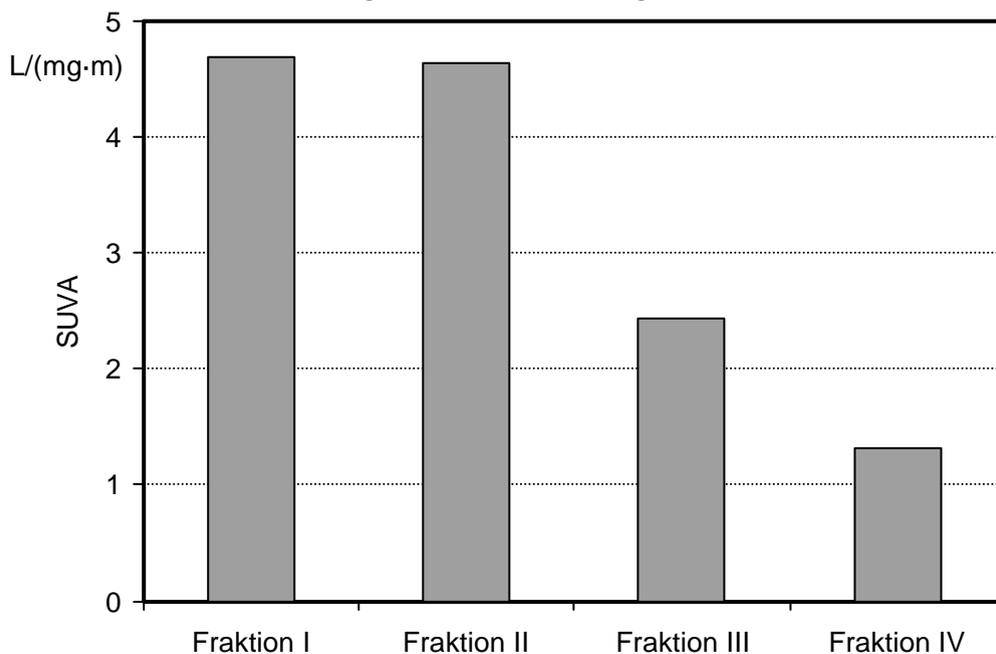


Abbildung 6.6. SUVA der jeweiligem DOC-Fraktion (Fraktion I; niedrigste Retentionszeit, Fraktion IV: höchste Retentionszeit; Konzentrat UF-Membran).

Da die Verringerung des SAK_{254} durch die UF-Membran vor allem durch den Rückhalt von hochmolekularen Substanzen verursacht wurde, wirkten sich Schwankungen im Anteil niedermolekularer Substanzen somit weniger auf den Rückhalt aus, als dies beim DOC-Rückhalt beobachtet wurde. So lag die Verringerung des SAK_{254} im Versuchszeitraum zwischen 62 und 64%, wohingegen die Verringerung des DOC nur zwischen 53 und 60% lag.

Der Zusammenhang zwischen Molekülgröße und SUVA wurde auch in den Untersuchungen von Schäfer (1999) beobachtet. Dabei wurde NOM von natürlichem Wasser mit Hilfe von UF-Membranen mit unterschiedlichen Trenngrenzen fraktioniert.

Cho et al. (2000) fanden bei ihren Vergleichen zwischen natürlichen Wässern verschiedenen Ursprungs ebenfalls den Zusammenhang zwischen hoher SUVA und hohem DOC-Rückhalt. Dies konnte bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit für die SUVA einzelner DOC-Fractionen beobachtet werden (Abbildung 6.7).

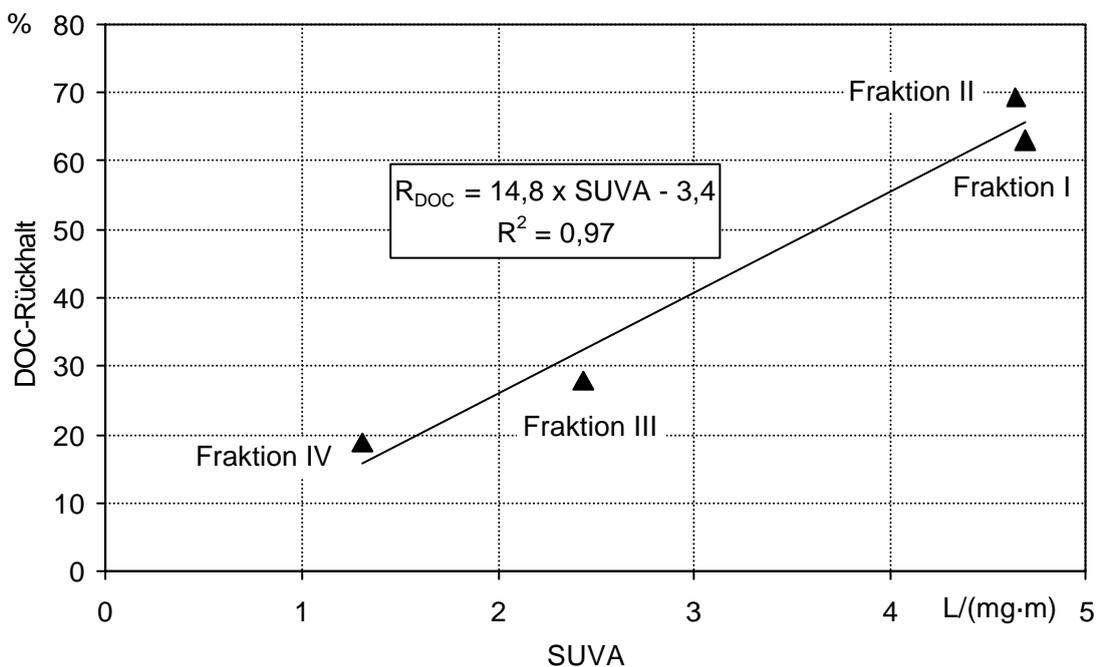


Abbildung 6.7: Zusammenhang zwischen SUVA und DOC-Rückhalt einzelner Fraktionen (UF-Membran).

Die Betrachtung der einzelnen Fraktionen (I bis IV) zeigte einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen der SUVA und dem DOC-Rückhalt der jeweiligen Fraktion. Dieser Zusammenhang konnte zum Teil auch für die anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wässer festgestellt werden (s. Abschnitt 6.3.2).

6.2.4 Rückhalt von AOX- und THM-Präkursoren

Aus Tabelle 6.3 sind die Konzentrationen der AOX- und THM-Präkursoren sowie des DOC der ungechlorten Proben zu entnehmen. Die Werte stammen aus Versuchen mit hoher Ausbeute. Bei dieser hohen Ausbeute kann der Rückhalt nicht durch das Verhältnis zwischen Permeat und Feedwasser dargestellt werden, da durch den internen Rücklauf die Konzentration auf der Feedseite der Membran ansteigt. Die Konzentration auf der Feedseite

entspricht vielmehr derjenigen im Ausgang des Membranmoduls, also dem Konzentrat. Deshalb werden im Folgenden Konzentrat und Permeat miteinander verglichen. Zusätzlich zu den Präkursorenkonzentrationen sind die (DOC-) spezifischen Bildungspotenziale der Permeate und Konzentrate aufgeführt. Sowohl die Nanofiltration als auch die Ultrafiltration bewirkte eine Verringerung der AOX- und THM-Präkursoren in einem Maß, wie sie bereits für den DOC und den SAK₂₅₄ beobachtet worden war. Da die Präkursoren Teil des DOC sind, erklärt sich ihr fast vollständiger Rückhalt durch die NF-Membran durch den DOC-Rückhalt dieser Membran. Die UF-Membran zeigte – wie bereits beim SAK₂₅₄ – einen leicht erhöhten Rückhalt der AOX- und THM-Präkursoren im Verhältnis zum DOC-Rückhalt. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Korshin et al. (1996)*, die zeigten, dass es sich bei einem großen Teil derjenigen NOM, die zum SAK₂₅₄ beitragen, auch um THM-Präkursoren handelte. Da dieser Teil der NOM den Huminstoffen, also den hochmolekularen Verbindungen zugeordnet werden kann (s. Abschnitt 6.2.3), erklärt sich damit der hohe Rückhalt der Präkursoren. *Korshin* begründete seine Aussage, mit der linearen Abhängigkeit zwischen der THM-Präkursoren-Konzentration und dem SAK₂₅₄ der ungechlorten Probe.

Korshin nahm im Rahmen seiner Untersuchungen an, dass der Angriff des Chlors vornehmlich an aromatischen Verbindungen der NOM erfolgte. Aufgrund delokalisierter π -Elektronen in den C=C-Doppelbindungen der aromatischen Strukturen tragen diese maßgeblich zur UV-Absorption der NOM bei.

Tabelle 6.3: Konzentrationen und Rückhalte der AOX- und THM-Präkursoren.

		AOX- Präkursoren	spez. AOX-BP	THM- Präkursoren	spez. THM- BP	DOC_{ungechl.}
		$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/mg}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/mg}$	mg/L
NF- Membran	Konzentrat	582	30	506	27	19,00
	Permeat	19	55	24	69	0,35
	<i>Rückhalt</i>	<i>96,7%</i>		<i>95,3%</i>		<i>98,2%</i>
UF- Membran	Konzentrat	315	61	272	53	5,14
	Permeat	116	54	83	39	2,14
	<i>Rückhalt</i>	<i>63,2%</i>		<i>69,6%</i>		<i>58,4%</i>

Aufgrund des hohen Präkursorenrückhalts durch die NF-Membran lagen in den Permeaten nur sehr geringe DOC- bzw. Präkursorenkonzentrationen vor. Dadurch ist eine qualitative Beurteilung der Rückhaltecharakteristik der NF-Membran mit Hilfe des spezifischen Bildungspotenzials nur sehr schwer möglich, da sich kleine Messfehler signifikant auf das Verhältnis von Präkursoren- zu DOC-Konzentration auswirkten. Inwieweit die hohen Bil-

dungspotenziale im Permeat der Nanofiltration repräsentativ waren oder es sich um Messfehler handelte, konnte abschließend nicht geklärt werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass die unter realen technischen Bedingungen wesentlich niedrigere Chlordosis (0,5 bis 1 mg/L) im Verhältnis zu der hier verwendeten (10 mg/L) zu entsprechend geringeren THM- und AOX-Konzentrationen führen würde. Außerdem wurden die Präkursorenkonzentrationen bei hoher Permeatausbeute und somit bei hohen DOC-Konzentrationen gemessen. Im technischen Betrieb würden gemäß einer Tannenbaumschaltung Permeate aus Stufen mit hohen Konzentrationen durch Permeate aus Stufen mit niedrigen Konzentrationen verdünnt. Demnach wäre bei der Nanofiltration vermutlich nicht mit einer Überschreitung des vorgeschriebenen THM-Grenzwerts von 10 µg/L zu rechnen (*Gorenflo et al., 2002*).

Im Fall der Ultrafiltration wäre unter technischen Bedingungen eine Einhaltung der THM-Grenzwerte nicht sicher gewährleistet. So wurde bereits bei 6% Ausbeute ein THM-Bildungspotenzial von 46 µg/L gemessen. Es ist jedoch auch hier zu beachten, dass das Bildungspotenzial bei Chlorüberschuss ermittelt wurde.

Eine Aufschlüsselung der Anteile der DOC-Fractionen I bis IV im Hinblick auf deren jeweiliges Bildungspotenzial wäre sehr aufwendig gewesen, da man hierzu die Proben mit Hilfe der Gelsäule präparativ fraktionieren und anschließend die einzelnen Fraktionen chloren müsste.

6.2.5 Veränderung der Adsorbierbarkeit an Aktivkohle

Die Messungen zur Adsorbierbarkeit der NOM wurden ausschließlich im Rahmen der Ultrafiltrationsversuche durchgeführt, da nur hier ausreichend hohe DOC-Konzentrationen im Permeat vorlagen und damit verlässliche Aussagen über die Adsorbierbarkeit ermöglichten. Aus technologischer Sicht erschien die weitergehende Verringerung der sehr niedrigen DOC-Konzentration im Permeat der Nanofiltration durch Adsorption sowohl aus gesundheitlichen als auch aus wirtschaftlichen Aspekten als unnötig.

Abbildung 6.8 zeigt die Adsorptionsisothermen von Feed, Konzentrat und Permeat für die Ultrafiltrationsversuche in Hof Schönau bei einer Ausbeute von 6%. Die Isotherme des Permeats verläuft relativ steil. Dies bedeutet, dass bei niedriger DOC-Konzentration im Permeat eine vergleichsweise hohe Beladung der Aktivkohle erreicht wurde. Einen derartigen Verlauf der Isotherme bezeichnet man auch als „günstig“ (*Sontheimer et al., 1985*). Die Isotherme von Feed- und Rohwasserlösungen weisen einen etwas flacheren und somit ungünstigeren Verlauf auf. Es zeigte sich, dass die selektiven Trenneigenschaften der UF-Membran, die bereits bei der Betrachtung einzelner DOC-Fractionen beobachtet worden waren, zu einer Erhöhung des Anteils der gut adsorbierbaren DOC-Komponenten im Permeat führte. Diese Beobachtungen decken sich mit den Untersuchungen von *Johannsen (1993)*, wonach die Adsorbierbarkeit von Huminstoffen mit abnehmender Molekülgröße ansteigt.

Bei einer der Ultrafiltration nachgeschalteten Aktivkohlefiltration, die zur Entfernung des verbleibenden DOC dient, könnte man aufgrund der guten Adsorbierbarkeit des DOC

im Permeat von verhältnismäßig hohen Standzeiten der Aktivkohlefilter ausgehen. Sollte die Aktivkohlefiltration jedoch der Entfernung organischer Spurenstoffe (z.B. Pestizide) dienen, würden konkurrierende Sorptionsprozesse zwischen im Permeat verbliebenem natürlichem DOC und dem eigentlichem Adsorptiv zu einer Verringerung der Effektivität der Aktivkohlefiltration führen.

Vergleicht man die Adsorbierbarkeit des DOC in Feed, Permeat, und Konzentrat mit dem jeweiligen Anteil des hydrophoben organischen Kohlenstoffs (HOC) am gesamten DOC, so fällt auf, dass ein hohes HOC/DOC-Verhältnis mit einer relativ guten Adsorbierbarkeit einhergeht (s. Tabelle in Abbildung 6.8). Dieser Zusammenhang traf tendenziell auch bei allen weiteren Adsorptionsversuchen im Rahmen dieser Arbeit zu (s. Abschnitt A.6). Da HOC und DOC mit Hilfe des LC-DOC-Verfahrens bestimmt werden können, erlaubt diese Methode auch eine ungefähre Abschätzung der Adsorbierbarkeit der NOM.

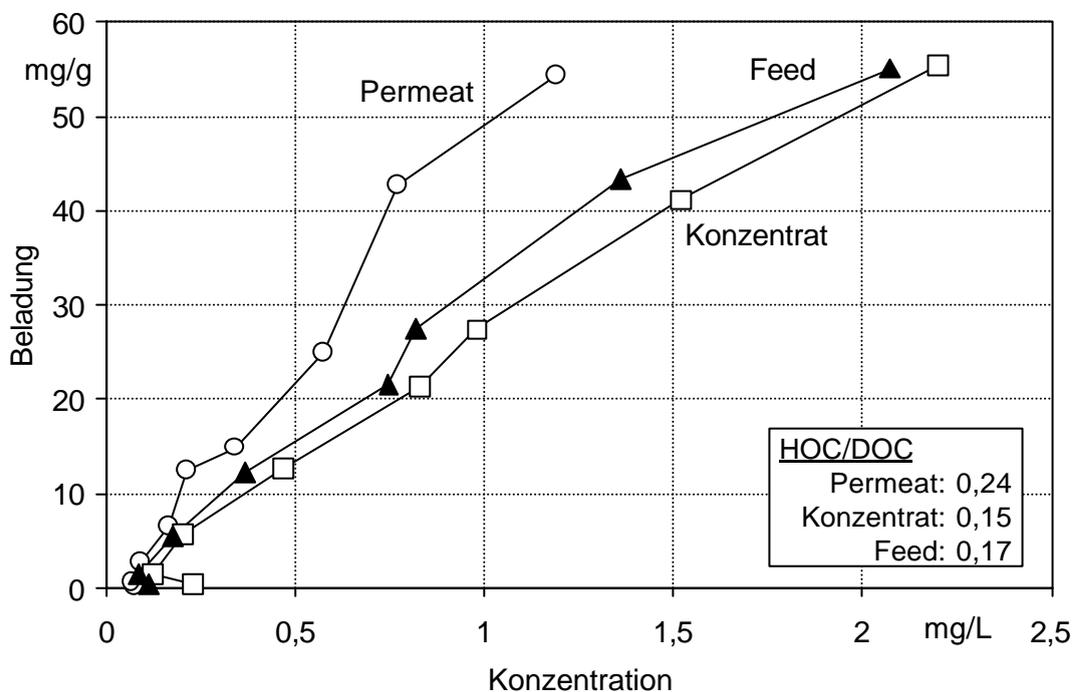


Abbildung 6.8: Adsorptionsisothermen (20°C) für die UF-Membran bei 6% Permeatausbeute.

6.2.6 Rückhalt von Ionen

Neben dem NOM-Rückhalt wurde auch der Rückhalt von einigen trinkwasserrelevanten Ionen untersucht, da beispielsweise die Konzentration der Härtebildner Ca^{2+} und Mg^{2+} ein wichtiges Kriterium für die Qualität eines Trinkwassers ist. Außerdem besteht zwischen dem Rückhalt von NOM und Kationen ein direkter Zusammenhang, da diese zum Teil als NOM-Metall-Komplexe vorliegen (Schmitt *et al.*, 2000; Buffle, 1988). Dieser Zusammenhang wurde bereits von Schäfer (1999) für Ca^{2+} beobachtet. Schäfer konnte zeigen, dass ein erheblicher Anteil des hohen Ca^{2+} -Rückhalts der UF-Membran auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der Membran und dem Ca^{2+} -Ion zurückging. Dabei erhöhte die Anwe-

senheit von NOM den Rückhalt deutlich. Ähnliche Resultate fanden *Childress und Deshmukh (1998)* für das einwertige Na^+ -Ion.

Im Folgenden sollen nur die Härtebildner Ca^{2+} und Mg^{2+} sowie die Gegenionen SO_4^{2-} und Cl^- betrachtet werden. Die Ionen Fe^{3+} und Mn^{2+} , die im Grundwasser des Wasserwerks Hof Schönau vor der konventionellen Aufbereitung in hoher Konzentration vorlagen, wurden in den der Membrananlage vorgeschalteten Aufbereitungsstufen praktisch vollständig entfernt und lagen im Feed der Membrananlage nur in sehr geringer Konzentration mit $< 10 \mu\text{g/L}$, bzw. $< 1 \mu\text{g/L}$ vor.

Von dem Membranhersteller der NF-Membran wurde für eine CaCl_2 -Lösung mit einer Konzentration von 500 mg/L bei einem Druck von $4,8 \text{ bar}$ und einer Temperatur von 25°C ein Ca^{2+} -Rückhalt von $< 45\%$ angegeben. Dieser lag damit deutlich unter dem Wert, der in Hof Schönau ($77,5\%$) gemessen wurde (Abbildung 6.9). Dies kann zum Teil auf den hohen Rückhalt des Gegenions SO_4^{2-} ($94,7\%$) in Hof Schönau zurückgeführt werden. Bei den Untersuchungen des Membranherstellers wurde als Gegenion das wesentlich kleinere, geringer geladene Gegenion Cl^- verwendet. Für dieses Ion war die Abstoßung durch die negativ geladene Membranoberfläche und somit der Rückhalt etwas geringer. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass Ca^{2+} in komplexierter Form mit Huminstoffen vorlag und gemeinsam mit diesen zurückgehalten wurde. Dafür spricht auch der ungewöhnlich hohe Ca^{2+} -Rückhalt der UF-Membran von 10% . Lediglich aufgrund der Trenngrenze der UF-Membran (ca. 1.850 g/mol) ließe sich dieser Rückhalt nicht erklären. Für den Rückhalt von Ca^{2+} über Ca^{2+} -Huminstoffkomplexe sprechen insbesondere die Untersuchungen im Wasserwerk Kleine Kinzig. Dies wird im Abschnitt 6.3.4 beim Vergleich der Rohwässer ausführlicher diskutiert. Der Rückhalt von Mg^{2+} ist analog begründet, wobei der etwas höhere Rückhalt vermutlich eine Folge der stärkeren Hydratation und somit eines größeren effektiven Ionenradius des Mg^{2+} -Ion war (*Rautenbach, 1997*).

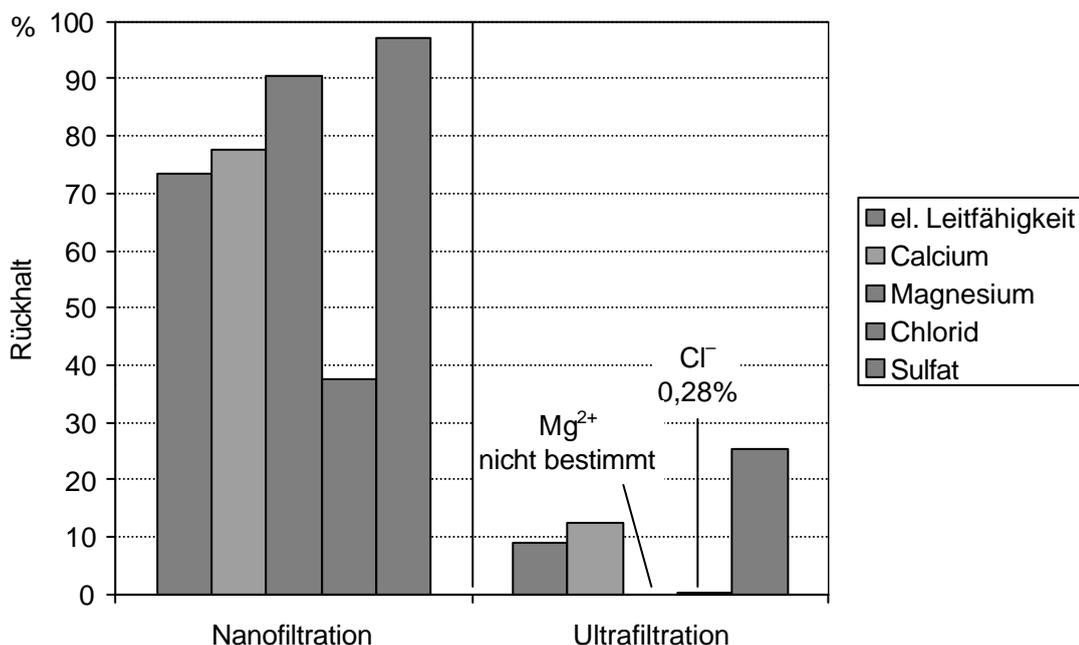


Abbildung 6.9: Ionenrückhalt der NF- und UF-Membran im Wasserwerk Hof Schönau.

Der fast vollständige Rückhalt des SO_4^{2-} durch die NF-Membran geht auf dessen Ionenradius und auf die Abstoßung von Anionen durch die negativ geladene Oberfläche der Membran zurück. Negativ geladenen Membranoberflächen sind von Seiten des Herstellers erwünscht, da diejenigen Substanzen, die Fouling verursachen (z.B. Huminstoffe), zumeist negativ geladen sind und somit von der Membranoberfläche abgestoßen werden. Im Fall der Membran NF200B wurde von *Cho et al. (1998)* zwischen pH 6,5 und pH 7,0 ein negatives Zeta-Potenzial in der Höhe von ca. -17 mV gemessen. Das Cl^- wurde aufgrund seiner Größe und Ladung entsprechend weniger gut zurückgehalten.

Die UF-Membran zeigte erwartungsgemäß zwar insgesamt deutlich geringere Rückhalte. Im Vergleich der Ionenspezies untereinander lagen jedoch ähnliche Verhältnisse wie bei der NF-Membran vor (Abbildung 6.9).

Im Hinblick auf die hohe Härte des Rohwassers könnte die Wasserqualität in Hof Schönau durch eine der konventionellen Aufbereitung nachgeschalteten Nanofiltration deutlich verbessert werden. So wurde durch die Nanofiltration des Rohwassers (348 mg/L CaCO_3 ; 20° dH) eine Verringerung der Härte um 80% erreicht. Dies entsprach einer Härte im Permeat von 69 mg/L CaCO_3 bzw. 4° dH bei einer Permeatausbeute von 5%. Eine Permeatausbeute von 86% hätte zu einer Härte von 205 mg/L CaCO_3 bzw. 12° dH geführt. Unter realen technischen Bedingungen (Tannenbaumschaltung und Verschnitt der Permeate) ergäbe sich somit eine Härte von ca. 140 mg/L CaCO_3 bzw. 8° dH (*Gorenflo et al., 2002*).

6.3 NOM-Rückhalt bei verschiedenen Rohwässern

6.3.1 Rückhalt des DOC

In Abschnitt 6.2 wurde der NOM- und Ionenrückhalt verschiedener Membranen mit einem Rohwasser untersucht. In den folgenden Abschnitten soll nun auf den NOM- und Ionenrückhalt der UF-Membran P005F bei unterschiedlichen Rohwässern eingegangen werden. Auf die Darstellung der Ergebnisse mit der NF-Membran NF200B wird weitestgehend verzichtet, da sich die Rohwasserzusammensetzung auf den ohnehin beinahe vollständigen NOM-Rückhalt der NF-Membran kaum auswirkten. Die Ergebnisse sind in Abschnitt A.9 aufgeführt. Die verwendeten Rohwässer waren das Wasser der Bodensee-Wasserversorgung (BWV), der Wasserversorgung Kleine Kinzig (WKK), der Stadtwerke Mainz (Wasserwerk Hof Schönau) und Hohlohseewasser (HO) (s. Abschnitt 5.1). Die Versuche mit den Wässern der Wasserversorger wurden mit der Wickelmodulanlage in den Wasserwerken vor Ort durchgeführt, die Untersuchungen mit Hohlohseewasser fanden am Engler-Bunte-Institut mit der Flachkanalmodulanlage statt (s. Abschnitt 5.2).

Aus technischen Gründen konnten die Versuche bei der BWV nur bei einer Permeatausbeute von 85% durchgeführt werden (s. Abschnitt 5.5). Um die Ergebnisse sinnvoll miteinander vergleichen zu können, sind deshalb in Tabelle 6.4 die DOC-Rückhalte der

Versuche in den beiden anderen Wasserwerken ebenfalls bei einer entsprechend hohen Permeatausbeute angegeben.

Der DOC-Rückhalt der UF-Membran war für die einzelnen Rohwässer zum Teil sehr unterschiedlich. So wurde der DOC im Falle des Hohlohseewassers und des WKK-Wassers nahezu vollständig zurückgehalten, wohingegen ein deutlich geringerer Rückhalt für die Untersuchungen bei der BWV und in Mainz ermittelt wurde. Verschiedene Autoren berichteten bereits von einem signifikanten Einfluss der Ionenstärke und des pH-Wertes auf den Rückhalt von NOM (*Gosh und Schnitzer, 1980; Braghetta, 1995; Schäfer, 1999*). Demnach bewirkt eine Zunahme der Ionenstärke eine Ladungsabschirmung innerhalb bzw. eine Neutralisation der geladenen NOM-Moleküle. Die damit verbundene verringerte Abstoßung innerhalb des NOM-Moleküls führt zu einer Verkleinerung, bzw. Kompaktierung desselben (*Swift, 1989*). Durch die Neutralisation werden die NOM-Moleküle von den zumeist negativ geladenen Membranoberflächen nicht mehr abgestoßen. Dies und die Verkleinerung der Moleküle bewirken nach *Schäfer (1999)* einen Rückgang des DOC-Rückhalts. Eine Erniedrigung des pH-Wertes wirkt sich analog, aber deutlich schwächer aus (*Schäfer, 1999; Gosh und Schnitzer, 1980*). *Hong und Elimelech (1997)* betrachteten speziell den Einfluss von Calcium auf den Rückhalt von Huminstoffen. Sie beobachteten eine deutliche Erniedrigung des Rückhalts mit zunehmender Calciumkonzentration. Als Ursache führten sie sogenanntes „coiling“ (engl.: *to coil up*, aufwickeln) der Huminstoffmoleküle durch reduzierte Abstoßung innerhalb der Moleküle an.

Tabelle 6.4: Messwerte zum DOC-Rückhalt der UF-Membran bei unterschiedlichen Rohwässern.

	DOC-Rückhalt %	DOC (Konzentrat) mg/L	DOC (Permeat) mg/L	el. Leitf. (Konzentrat ²) µS/cm	pH-Wert (Konzentrat ³) -	Ausbeute %
BWV ¹⁾	61,1	4,6	1,8	493	8,3	85
WKK	90,4	4,8	0,5	58	6,4	86
Hof Schönau	58,4	5,1	2,1	931	7,0	75
Hohlohsee	95,7	14,6	0,6	39	3,7	- ³⁾

¹⁾ Durchschnittswerte aus 3 Probenahmen (3 Wochen); ²⁾ Bei kurzen Modulen (Wickelmodul 1m, Flachkanalmodul 20 cm) entsprechen die Verhältnisse im Konzentrat (Modulablauf) den gemittelten Verhältnissen auf der Konzentratseite (Mittel aus Modulzulauf und Modulablauf); ³⁾ Ausbeute im Flachkanalmodul vernachlässigbar.

Die elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Rohwässer, ist den Ionenstärken in erster Näherung proportional. Unter Berücksichtigung dieses Zusammenhangs könnte die hohe elektri-

sche Leitfähigkeit der Rohwässer im Wasserwerk Hof Schönau und bei der BWV eine Ursache für den relativ geringen DOC-Rückhalt bei diesen Versuchen gewesen sein.

Der niedrige pH-Wert des Hohlohseewassers spielt offenbar angesichts der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit dieses Wassers keine Rolle in Bezug auf den DOC-Rückhalt. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Untersuchungen von *Gosh und Schnitzer*, die nur einen vergleichsweise geringen Einfluss des pH-Wertes fanden.

Ergänzend zu diesen Überlegungen wurde untersucht, ob die Zusammensetzung der NOM weiteren Aufschluss über die unterschiedlichen DOC-Rückhalte liefern konnte. Hierzu wurden die DOC-Chromatogramme der Rohwässer gemäß der in Abschnitt 5.8.1 beschriebenen Methode quantitativ ausgewertet. Der DOC im Wasser des Hohlohsees enthielt 3 Fraktionen (I, II, III), der DOC der übrigen Wässer enthielt eine weitere niedermolekulare Fraktion (Fraktion IV, Tabelle 6.5).

Tabelle 6.5: Anteile der einzelnen Fraktionen am gesamten chromatographierbaren DOC (cDOC).

	DOC-Rückhalt	Fraktion I	Fraktion II	Fraktion III	Fraktion IV
	%	%	%	%	%
BWV¹⁾	61,1	66,9	12,2	12,7	8,1
WKK¹⁾	90,4	73,2	11,1	6,5	9,2
Hof Schönau¹⁾	58,4	70,0	17,8	7,2	4,9
Hohlohsee	95,7	82,8	9,1	8,1	-

¹⁾ Mittelwerte aus 3 Probenahmen (3 Wochen)

Geht man von einer Auftrennung der NOM in der Gelsäule nach Molekülgröße aus und setzt man weiterhin einen zunehmenden Rückhalt der NOM durch die UF-Membran mit zunehmender Molekülgröße voraus, so müsste z.B. ein hoher DOC-Rückhalt auch mit einem großen Anteil hochmolekularer Fraktionen am NOM einhergehen. Dieser Zusammenhang konnte nur teilweise bestätigt werden. So zeigte sich dies zwar beim DOC-Rückhalt des Hohlohseewassers, galt jedoch nicht für die übrigen Wässer. Diese hatten zwar eine große Übereinstimmung in der Verteilung der einzelnen Fraktionen, wiesen aber sehr unterschiedliche DOC-Rückhalte auf. Ursache für die Abweichung von dem sehr vereinfachten Modell, das von einer Auftrennung nach Molekülgrößen ausgeht, sind hydrophobe und ionogene Wechselwirkungen zwischen den NOM und der Membran sowie den NOM und der Gelsäule. Besondere Bedeutung kommt vermutlich den ionogenen Wechselwirkungen zu, die von der jeweiligen Ionenstärke abhängen und im Rohwasser der Membranfiltration und bei der gelchromatographischen Analyse zum Teil stark variierten. Die Daten ließen sich

nur sinnvoll auswerten, wenn der Rückhalt und die gelchromatographischen DOC-Detektionen bei einheitlicher Ionenstärke bestimmt worden wären.

Doch selbst unter dieser Voraussetzung wäre eine Interpretation des DOC-Rückhalts für die betrachteten Rohwässer schwierig, da die genaue Kenntnis über den jeweiligen Anteil der genannten Trennmechanismen bzw. der Einfluss weiterer Trenneffekte, wie beispielsweise Donnan-Ausschluss (Rautenbach, 1997) der geladenen Huminstoffmoleküle nicht bekannt sind.

Die prozentualen Anteile der einzelnen DOC-Fractionen der Rohwässer gaben also nur wenig Aufschluss über den Rückhalt des gesamten DOC. Die Betrachtung des Rückhaltes jeder einzelnen Fraktion könnte weitere Information liefern. In Abbildung 6.10 ist der Rückhalt der Fraktionen I, II, III und IV für alle Wässer angegeben.

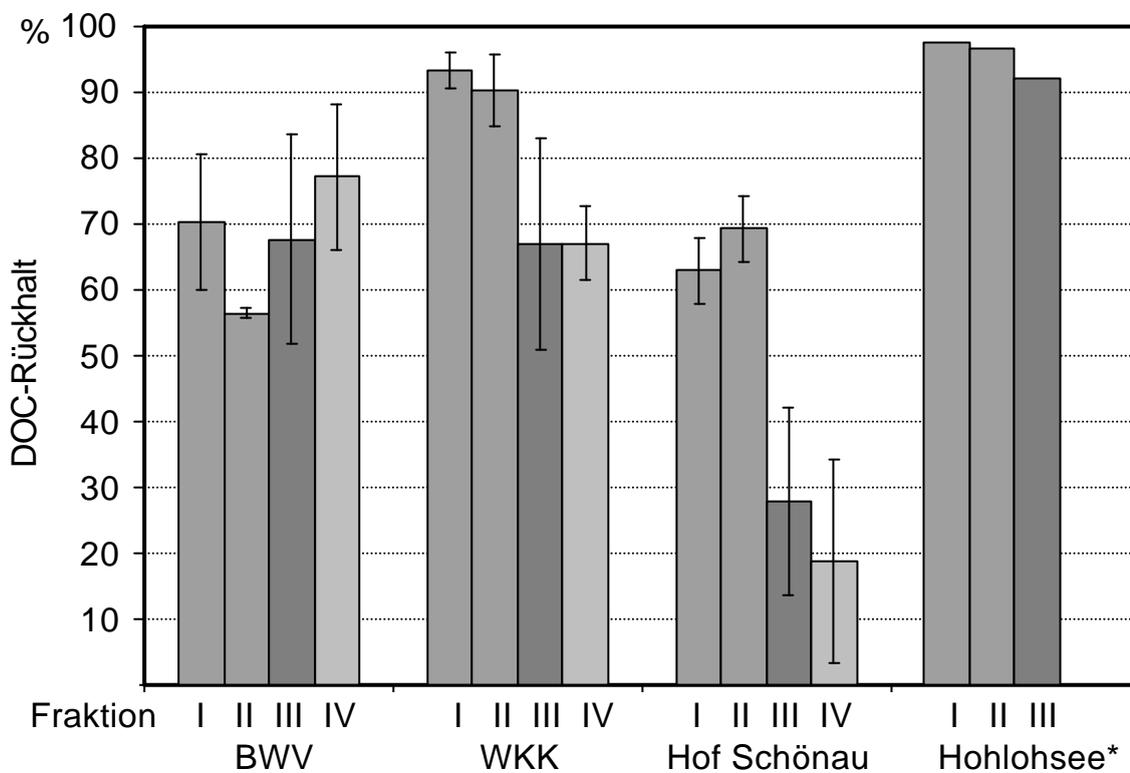


Abbildung 6.10: Rückhalt der einzelnen DOC-Fractionen der Rohwässer mit der UF-Membran (*: Einzelbestimmung).

Wie bereits beschrieben, wurde der DOC nach Retentionszeiten bei der Chromatographie in Fraktionen eingeteilt. Den Rückhalten für eine bestimmte Fraktion bei den unterschiedlichen Rohwässern ist jedoch zu entnehmen, dass diese Fraktionen trotz ähnlichen Verhaltens bei der Größenausschlusschromatographie in unterschiedlichem Maße von der UF-Membran zurückgehalten wurden. So liegt beispielsweise der Rückhalt der Fraktion III je nach Rohwasser zwischen 28 und 92%. Eine Interpretation der Rückhaltcharakteristik der UF-Membran für unterschiedliche Rohwässer, die sich nur auf die DOC-Chromatographie stützt, ist somit nicht möglich. Eine Ursache hierfür ist sicherlich, dass vor der Chromatographie eine weitgehend konstante Ionenstärke der zu untersuchenden Proben eingestellt wurde. Nur so

konnten Permeat- und Konzentratproben miteinander verglichen werden. Diese Ionenstärke entsprach nicht derjenigen, die während der Membranfiltration vorherrschte.

Betrachtet man jedes Wasser für sich, konnte bis auf die Untersuchungen bei der BWV tendenziell ein abnehmender Rückhalt durch die UF-Membran mit zunehmender Retentionszeit in der Chromatographie festgestellt werden. Auf diesen Zusammenhang wurde bereits in Abschnitt 6.2.2 bei der Ultrafiltration im Wasserwerk Hof Schönau eingegangen. Analoge Ergebnisse lieferten die Nanofiltrationsversuche (s. Anhang, Abschnitt A.7, Abbildung A.10).

6.3.2 Verringerung des SAK_{254}

In Abbildung 6.11 ist der Rückhalt UV-absorbierender Substanzen als Abnahme des SAK_{254} und zum Vergleich der DOC-Rückhalt für alle Rohwässer durch die UF-Membran dargestellt. Es zeigte sich durchweg ein höherer Rückhalt der UV-absorbierenden Substanzen im Vergleich zum DOC-Rückhalt.

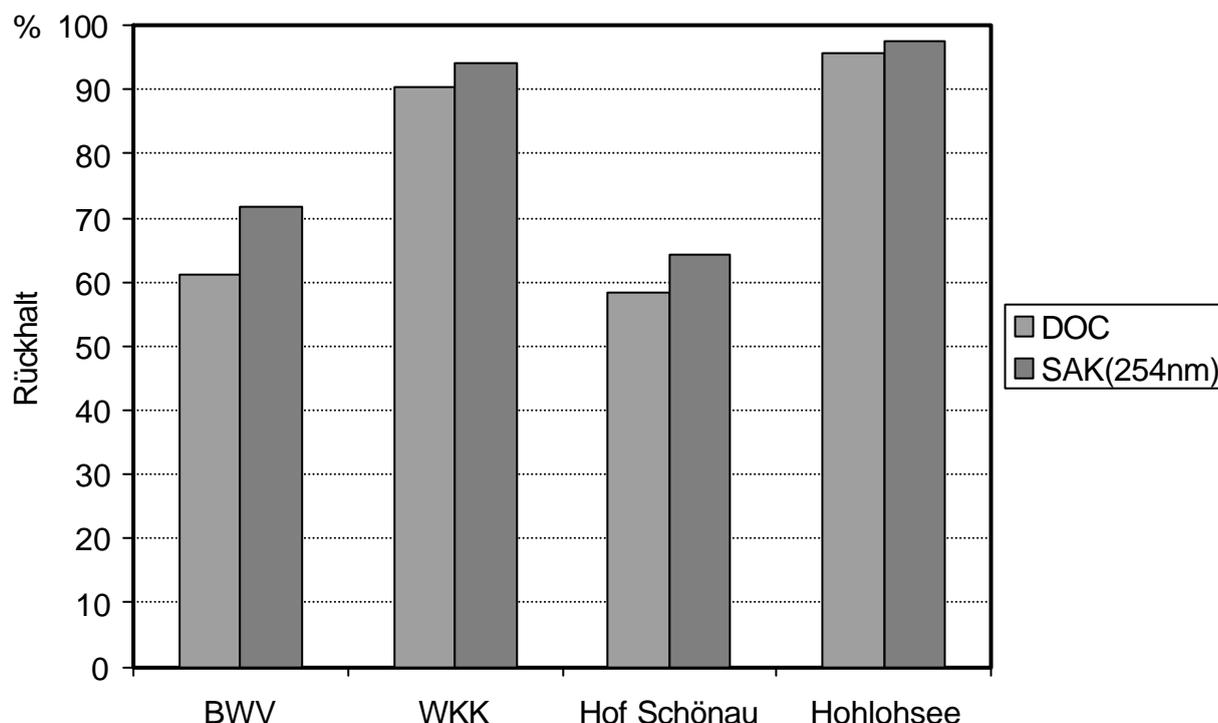


Abbildung 6.11: Vergleich zwischen dem DOC-Rückhalt und der Abnahme des SAK_{254} durch die UF-Membran bei allen Rohwässern (Einzelversuche).

Sehr ähnliche Ergebnisse zeigten Untersuchungen von *Cho et al. (2000)* mit verschiedenen Wässern und einer UF-Membran (Trenngrenze: 8.000 g/mol). Auf die Ursachen für den höheren Rückhalt UV-absorbierender Substanzen wurde bereits in Abschnitt 6.2.3 in Zusammenhang mit den Untersuchungen im Wasserwerk Hof Schönau eingegangen.

Wie schon beim DOC-Rückhalt werden aus Gründen der Vergleichbarkeit bei der Betrachtung der Werte aus den Versuchen in den Wasserwerken nur die Ergebnisse mit hohen Permeatausbeuten berücksichtigt. Dabei und bei den Versuchen mit Hohlohsee-

wasser handelte es sich nur um Einzelmessungen. Die Eigenschaft der UF-Membran, den SAK_{254} vergleichsweise stark zu verringern, zeigte sich auch in allen weiteren Versuchen mit geringeren Permeatausbeuten (s. Anhang, Tabelle A. 21).

Die Einbeziehung des SAK_{254} in die Interpretation des DOC-Rückhalts einzelner DOC-Fraktionen ergab – unabhängig vom Rohwasser – einen signifikanten Zusammenhang zwischen dem DOC-Rückhalt und der spezifischen UV-Absorption (SUVA) jeder einzelnen Fraktion (Abbildung 6.12). Danach nahm der DOC-Rückhalt mit der jeweiligen SUVA der Fraktion zu. Für Fraktion I (Huminstofffraktion) lag sogar eine nahezu lineare Abhängigkeit vor. Da in den Permeaten der BWV-Versuche die DOC-Konzentration und die UV-Absorption der Fraktion IV für eine verlässliche Angabe zu gering war, konnten für diese Fraktion nur zwei Werte ermittelt werden. Bei dieser niedermolekularen Fraktion war kein Zusammenhang zwischen DOC-Rückhalt und SUVA erkennbar.

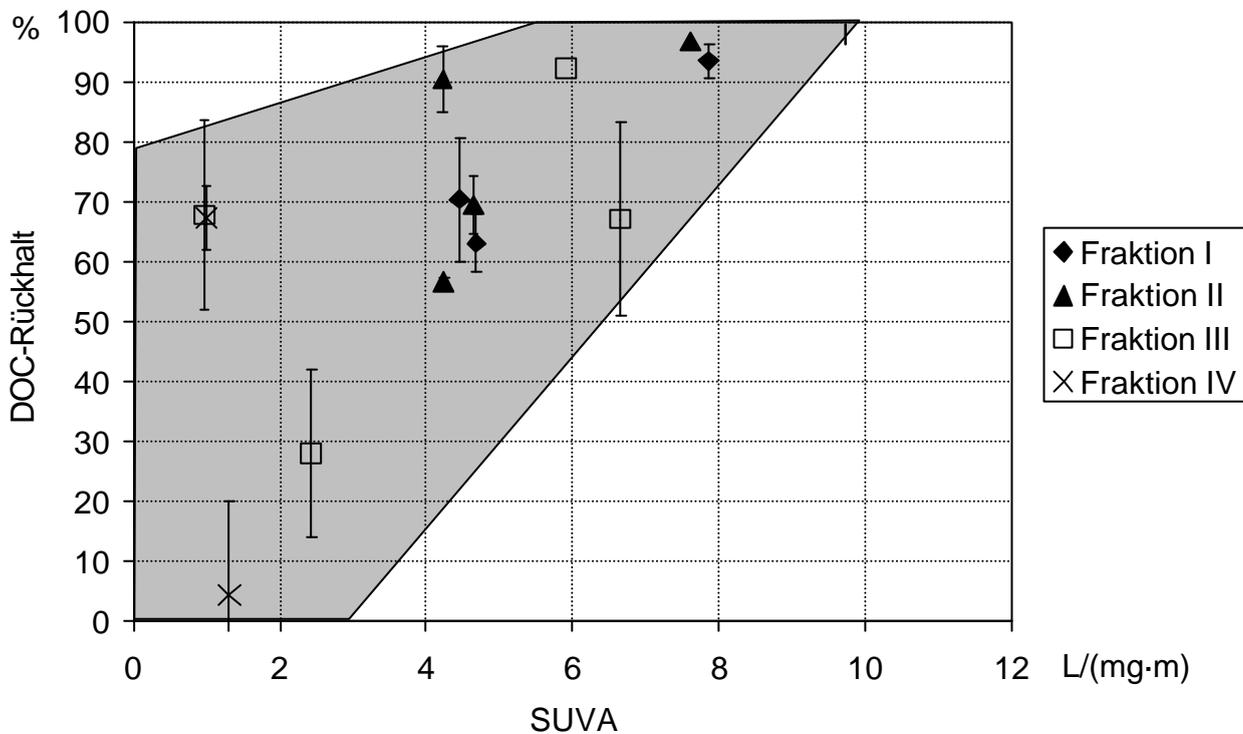


Abbildung 6.12: Zusammenhang zwischen dem DOC-Rückhalt und der SUVA einzelner DOC-Fraktionen der Rohwässer.

Der Zusammenhang zwischen der SUVA und dem DOC-Rückhalt ermöglicht für die Ultrafiltration von natürlichen Wässern ungefähre Vorhersagen über den Rückhalt einzelner Fraktionen. Abgeleitet aus den Ergebnissen mit den vier untersuchten Rohwässern ist dieser Bereich in Abbildung 6.13 grau hinterlegt. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Ursprünge der Rohwässer scheint die Übertragbarkeit dieses Zusammenhangs auf alle natürlichen Wässer gegeben. Mit zusätzlichen Messungen an anderen Wässern sollte dies jedoch überprüft werden. Eine DOC- und SAK-Messung ohne vorherige chromatographische Auftren-

nung liefert zwar weit weniger detaillierte Aussagen, eine erst Abschätzung des DOC-Rückhalts über die SUVA ist jedoch möglich. Dies wird aus Abbildung 6.13 deutlich.

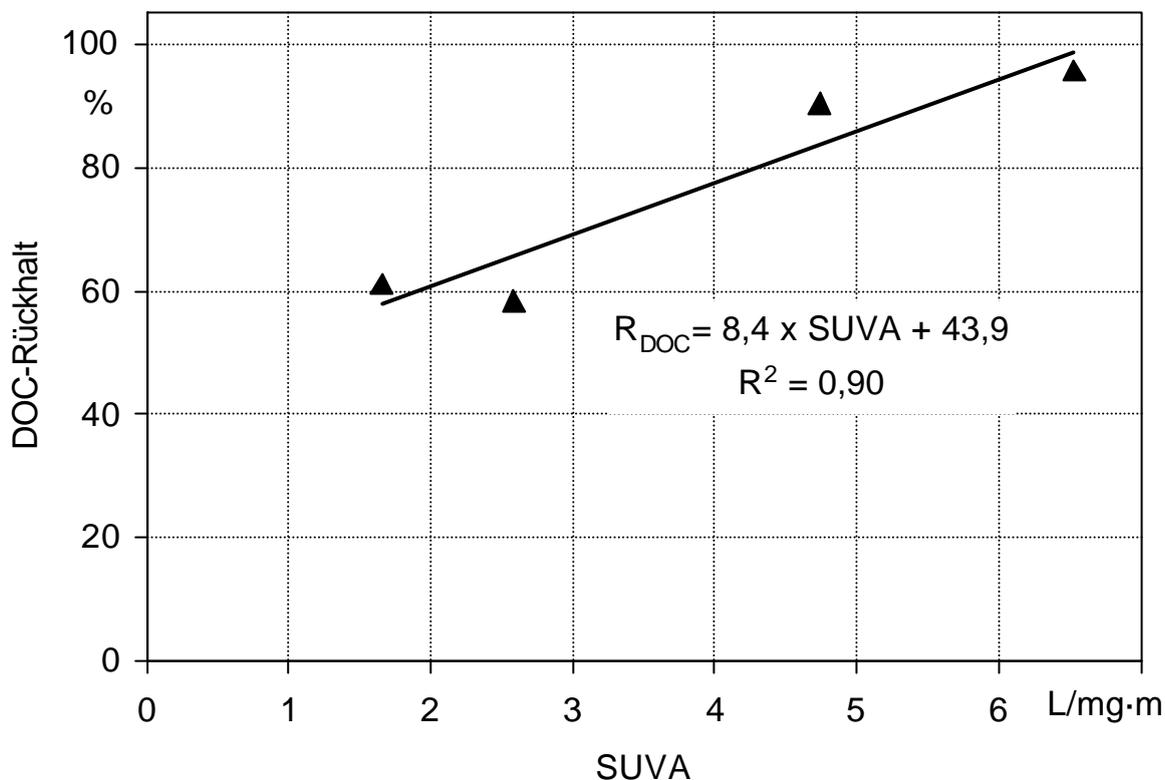


Abbildung 6.13: Zusammenhang zwischen dem gesamten DOC-Rückhalt und der SUVA für alle Rohwässer (ohne vorherige chromatographische Auftrennung).

6.3.3 Rückhalt von AOX- und THM-Präkursoren

Die AOX- und THM-Präkursoren wurden nur bei den Versuchen in den Wasserwerken, nicht jedoch bei den Versuchen mit Hohlohseewasser bestimmt. Der Rückhalt der Präkursoren entsprach für alle Wässer in etwa der Verringerung des SAK_{254} (Abbildung 6.14). Der geringe Rückhalt der THM-Präkursoren bei den Ultrafiltrationsversuchen in der BWV dürfte auf einen Messfehler zurückzuführen sein. Der im Vergleich zur Verringerung des SAK_{254} ähnlich hohe Rückhalt der Präkursoren ist, wie schon in Abschnitt 6.2.4 für die Versuche im Wasserwerk Hof Schönau beschrieben, durch Huminstoffe als THM-Präkursoren begründet.

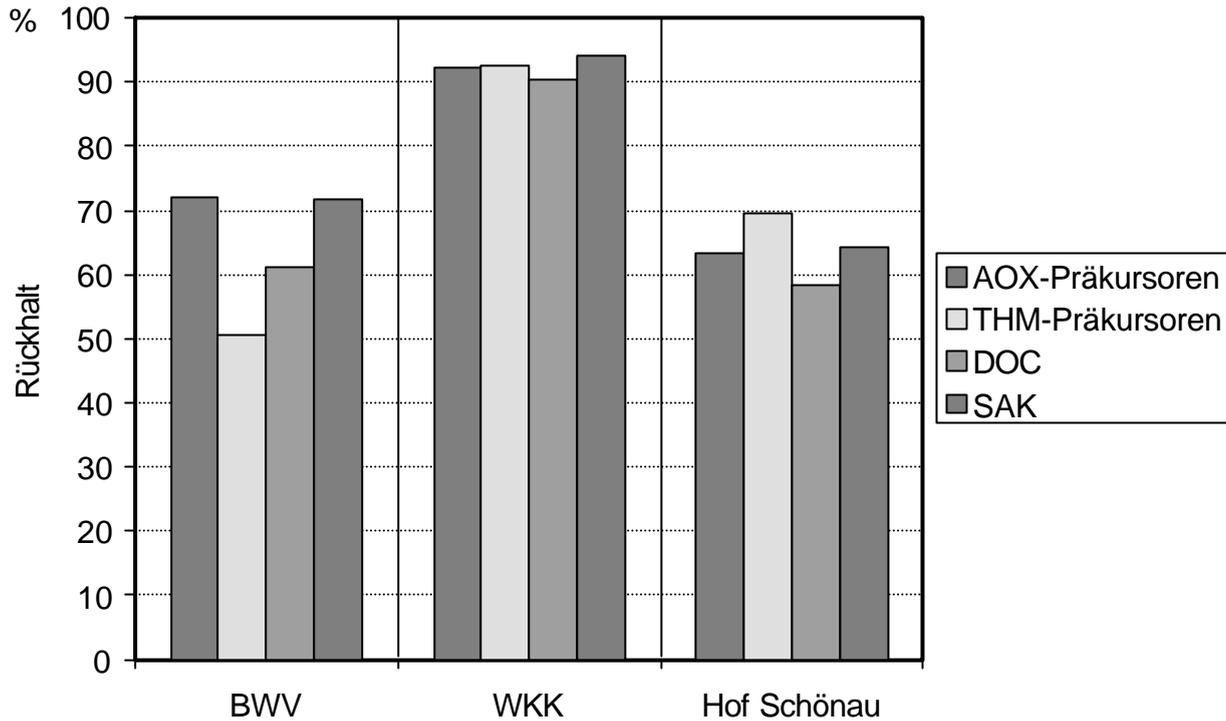


Abbildung 6.14: Rückhalte für AOX- und THM-Präkursoren sowie zum Vergleich die Rückhalte des DOC und SAK₂₅₄ der Rohwässer.

Analog zum SAK₂₅₄ war auch hier aus dem besseren Rückhalt der Präkursoren im Vergleich zum Rückhalt des gesamten DOC eine entsprechende Abnahme der spezifischen Bildungspotenziale durch die UF-Membran zu beobachten (Abbildung 6.15).

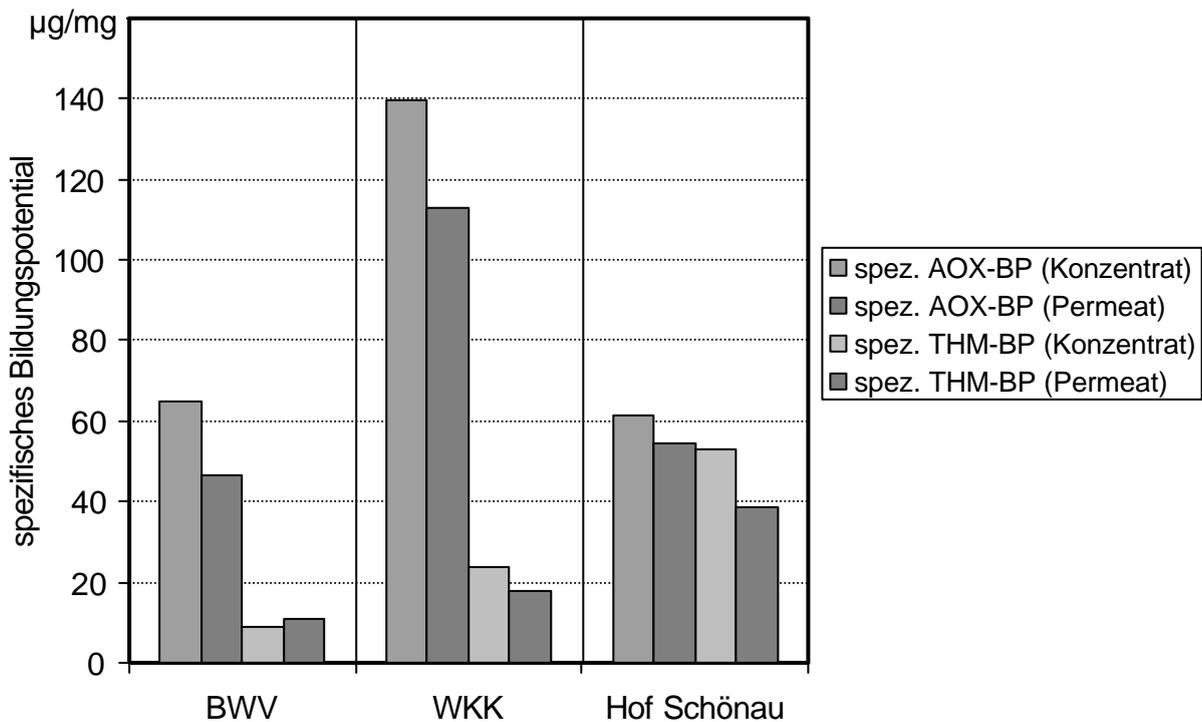


Abbildung 6.15: Spezifische AOX- und THM-Bildungspotenziale der mit der UF-Membran gewonnenen Konzentrate und Permeate der Rohwässer.

6.3.4 Rückhalt von Ionen

Bei der Membranfiltration zur Trinkwasseraufbereitung spielt die Nanofiltration zur Entfernung von Ionen, insbesondere mehrwertiger Ionen, eine wichtige Rolle. Darauf wurde bereits in Abschnitt 6.2.6 hingewiesen. So werden im folgenden Abschnitt nicht nur die Resultate der Ultrafiltration sondern auch diejenigen der Nanofiltration dargestellt und diskutiert.

In Abbildung 6.16 sind die Ionenrückhalte für die NF-Versuche in den drei Wasserwerken dargestellt. Wie bereits bei den NF-Versuchen im Wasserwerk Hof Schönau in Abschnitt 6.2.6 festgestellt, wurden die Erdalkaliionen Ca^{2+} und Mg^{2+} deutlich besser zurückgehalten, als dies vom Hersteller der Membran angegeben wurde. Als Ursache kommen NOM-Metall-Komplexe sowie der hohe Rückhalt des Gegenions SO_4^{2-} in Betracht. Eine hohe SO_4^{2-} -Konzentration führt nach *Chellam und Taylor (2001)* auf Grund von Elektroneutralität des gebildeten Ionenpaars zu einer Erhöhung des Ca^{2+} -Rückhalts.

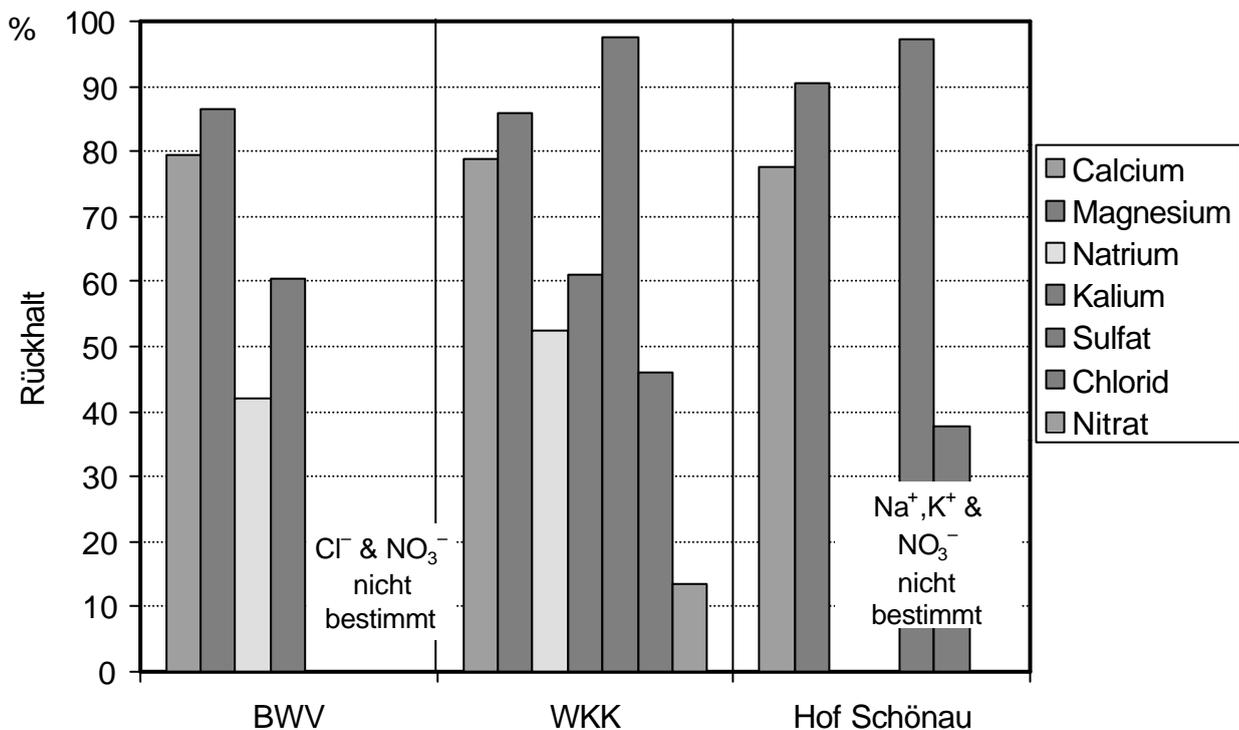


Abbildung 6.16: Ionenrückhalt der NF-Membran der Wässer der Wasserwerke.

Die Rückhalte der einwertigen Alkaliionen Na^+ und K^+ liegen deutlich unter denjenigen der Erdalkaliionen. Nach *Rautenbach (1997)* steigt der Rückhalt bei der Nanofiltration der hier gemessenen Kationen in der Reihenfolge Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} an. Diese Resultate konnten in den hier durchgeführten Versuchen bestätigt werden. Ordnet man die Kationen nach steigenden Ionenradien, ergibt sich jedoch die Reihung Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} (*Mortimer, 1987*). Neben der Größe eines Ions spielen also noch andere Effekte eine Rolle. Darunter fallen die Wertigkeit, die Hydrathülle und die bereits erwähnten Wechselwirkungen mit der Membranoberfläche und den NOM.

Die Rückhalte aller drei trinkwasserrelevanten Anionenspezies SO_4^{2-} , Cl^- und NO_3^- wurden vollständig nur bei den Untersuchungen im Wasserwerk Kleine Kinzig gemessen. Der nahezu vollständige Rückhalt des SO_4^{2-} -Ions, wie er bereits bei der Nanofiltration in Mainz ermittelt wurde, geht sicherlich auf die hohe negative Ladung und die Größe dieses hydratisierten Anions zurück. Für die drei Anionen ergab sich ein abnehmender Rückhalt in der Reihenfolge SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- . Dies deckt sich ebenfalls mit den Beobachtungen von *Rautenbach (1997)* zur Ionenselektivität von NF-Membranen. Auffällig ist der geringe Rückhalt der einwertigen Anionen im Vergleich zum Rückhalt der einwertigen Kationen. Dies könnte einerseits darauf zurückzuführen sein, dass auch die einwertigen Kationen teilweise in komplexierter Form mit den NOM vorlagen und dadurch stärker an der Permeation durch die NF-Membran als die einwertigen Anionen gehindert wurden. Andererseits geht der hohe Rückhalt der einwertigen Kationen aus Gründen der Ladungsneutralität möglicherweise auch auf den hohen Sulfatrückhalt zurück.

Für letzteres sprechen die Ergebnisse von *Thanuttamavong et al. (2000)*. Diese fanden bei der Nanofiltration von natürlichem Wasser die gleiche Reihenfolge im Rückhalt der An- und Kationen. Sie konnten den Rückhalt der Ionenspezies zum Teil sehr genau mit Modellkalkulationen bestätigen (Abbildung 6.17). Grundlage dieser Berechnungen war die erweiterte Nernst-Planck-Gleichung, die in diesem Fall den Fluss der Ionen mit Hilfe eines diffusiven Terms, eines konvektiven Terms und eines Terms, der den Ionentransport auf Grund eines elektrischen Potenzials beschreibt (s. Abschnitt 4.4.1).

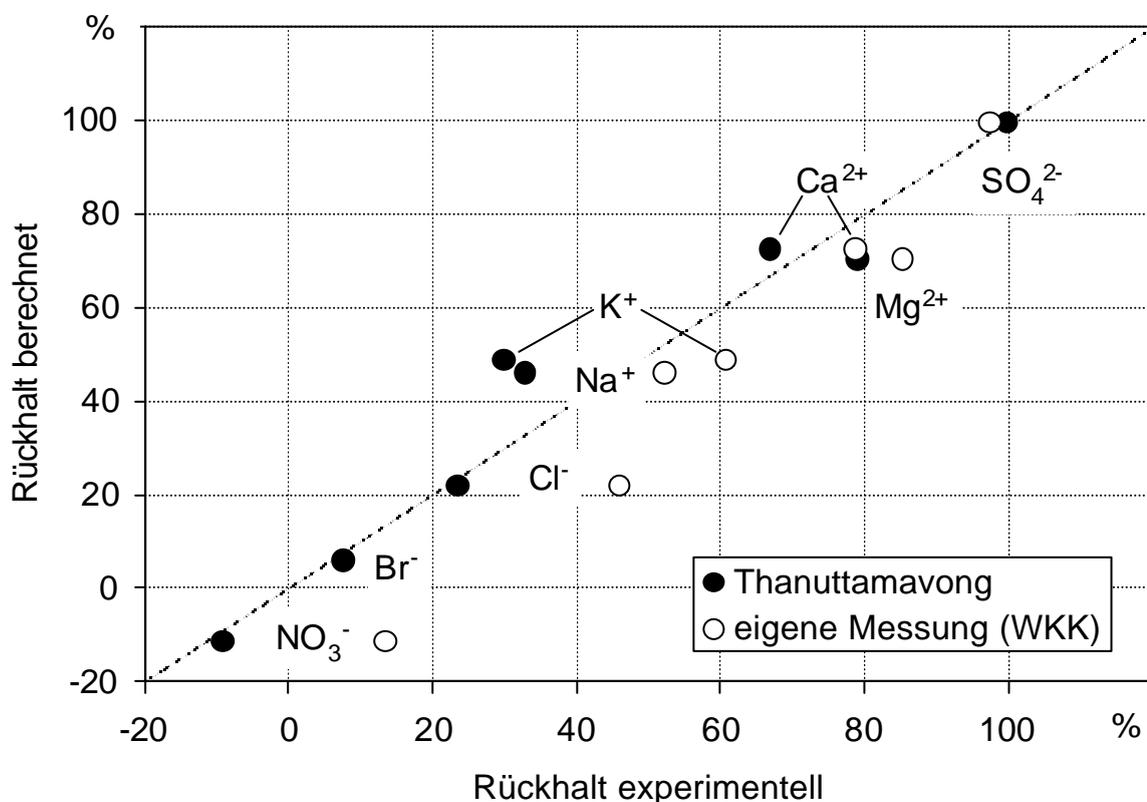


Abbildung 6.17: Ionenrückhalt gemessen und berechnet für die Nanofiltration eines natürlichen Wassers (aus: *Thanuttamavong et al., 2000*) und für die Nanofiltration des WKK-Wassers.

Die vom Modell abweichenden Rückhalte der Kationen könnten möglicherweise auf die Anwesenheit von Huminstoffen zurückzuführen sein. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Nanofiltration aus den Versuchen im Wasserwerk Kleine Kinzig dargestellt (Abbildung 6.17). Der insgesamt etwas höhere Rückhalt könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei den Untersuchungen von *Thanuttamavong et al.* und bei der Kleinen Kinzig unterschiedliche Rohwässer und vor allem unterschiedliche Membranen verwendet wurden.

Die Ultrafiltration zeigte im Wasserwerk Kleine Kinzig auffällig hohe Ionenrückhalte (Abbildung 6.18). Wie bereits erwähnt, kam ein Rückhalt aufgrund von Größenausschluss bei der UF-Membran mit einer Trenngrenze von ca. 1.850 g/mol sicherlich nicht in Betracht. Die hohen Ionenrückhalte bei dem Wasser der Kleinen Kinzig sind somit vor allem durch die Wechselwirkungen mit den NOM zu erklären. Entscheidend war möglicherweise der Rückhalt von NOM-Metall-Komplexen, vorausgesetzt ein großer Teil der Kationen lag in komplexierter Form vor. Letzteres könnte aus dem großen Verhältnis von NOM zu den Kationen im Rohwasser der Kleinen Kinzig erklärbar sein. Damit standen den Kationen ausreichend Plätze zur Komplexbildung zur Verfügung. Es ist aber auch denkbar, dass durch den hohen Rückhalt der negativ geladenen Huminstoffmoleküle und auf Grund der Elektroneutralitätsbedingung Kationen verstärkt zurückgehalten wurden.

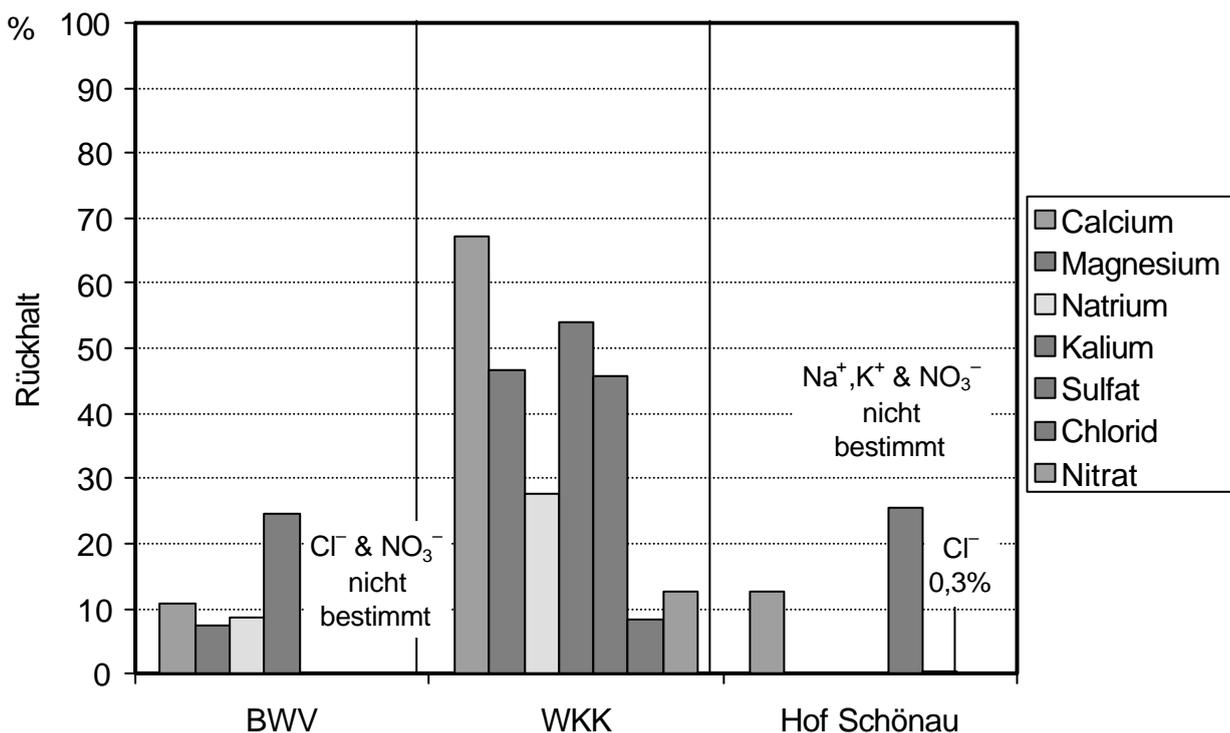


Abbildung 6.18: Ionenrückhalt mit der UF-Membran in den Wasserwerken.

7 Ergebnisse zum NOM-Fouling

Über Ursachen, die bei der Membranfiltration zum Fouling durch NOM führen, wird in der Literatur vielfach berichtet und sie wurden in Abschnitt 4.7.5 bereits diskutiert. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit sollten klären, wo das Fouling bei Membranen auftritt und welche Auswirkungen es auf den Rückhalt einzelner NOM-Fraktion hat. Weiterhin ist von Interesse, inwieweit sich die Zusammensetzung der Substanzen in der Deckschicht von derjenigen im Rohwasser unterscheidet. Im Folgenden wird hauptsächlich auf die Ergebnisse der Untersuchungen mit den Flachkanalmodulen mit Hohlohseewasser bzw. Wasser der WKK eingegangen. Im Unterschied zu den Wickelmodulen boten die Flachkanalmodule die Möglichkeit, gleichzeitig mit mehreren Membranen zu arbeiten und diese zwischenzeitlich für die mechanische Deckschichtentfernung zu entnehmen. Das Hohlohseewasser und das WKK-Wasser eigneten sich gut für Foulingversuche im Labor, da beide Wässer einen hohen Gehalt an Huminstoffen aufwiesen bzw. oligotroph waren, also einen geringen Gehalt an biologisch verwertbaren Substanzen enthielten, der zu biologischem Fouling hätte führen können. Da das WKK-Wasser vor den Laborversuchen nicht mikrofiltriert worden war, wurde der Anlage zusätzlich Natriumazid zudosiert, um Biofouling zu vermeiden (s. Abschnitt 5.6.2). Damit war biologisches Fouling auf den Membranen weitestgehend auszuschließen.

7.1 Einfluss der Membran auf das NOM-Fouling

In diesem Abschnitt wird das Ausmaß des NOM-Foulings bei 3 verschiedenen Membranen unter konstanten Versuchsbedingungen verglichen. Hierfür wurden die UF-Membranen BKMF10 und P005F und die NF-Membran NF200B verwendet. Die Versuche wurden mit Hohlohseewasser durchgeführt. Zur Quantifizierung der Verblockung der Membran bzw. des Foulings wird die relative Permeabilität herangezogen. Diese ist wie folgt definiert:

$$l_{rel} = \frac{L_p(t)}{L_p(t_0)} \cdot 100\% \quad (7.1)$$

mit:

l_{rel} : relative Permeabilität in %

$L_p(t)$: Permeabilität zur Zeit t in $\text{L m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$

$L_p(t_0)$: Permeabilität zu Versuchsbeginn bei t_0 in $\text{L m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$

Die Permeabilität L_p ist identisch mit der Membrankonstante A aus Gl.(4.5).

Um die Verblockungsneigung unterschiedlicher Membranen, die unterschiedliche Permeabilitäten aufweisen, sinnvoll miteinander vergleichen zu können, wird als Vergleichsgrundlage das Permeatvolumen eingeführt. Es ersetzt die Filtrationszeit als Vergleichsmaßstab. Das Permeatvolumen berücksichtigt nicht nur die Filtrationszeit alleine, sondern die NOM-Fracht, die in einer bestimmten Zeit an die Membranoberfläche transportiert wurde. Es ist definiert als die Menge Permeat, die nach einer bestimmten Zeit durch die Membran permeiert ist. Es kann auch als eine Filtrationsleistung der Membran verstanden werden und ist folgendermaßen definiert:

$$P_v = \int_{t_0}^t J_v dt \quad (7.2)$$

mit:

P_v : Permeatvolumen in L/m^2

J_v : Permeatfluss in $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$

Die NOM-Fracht, welche durch die Membran permeierte, geht bei dieser Betrachtungsweise nicht ein. Dies müsste unter Einbeziehung des NOM-Rückhalts in die Bilanz geschehen. Um überschaubare Zusammenhänge darstellen zu können, wird hier jedoch darauf verzichtet.

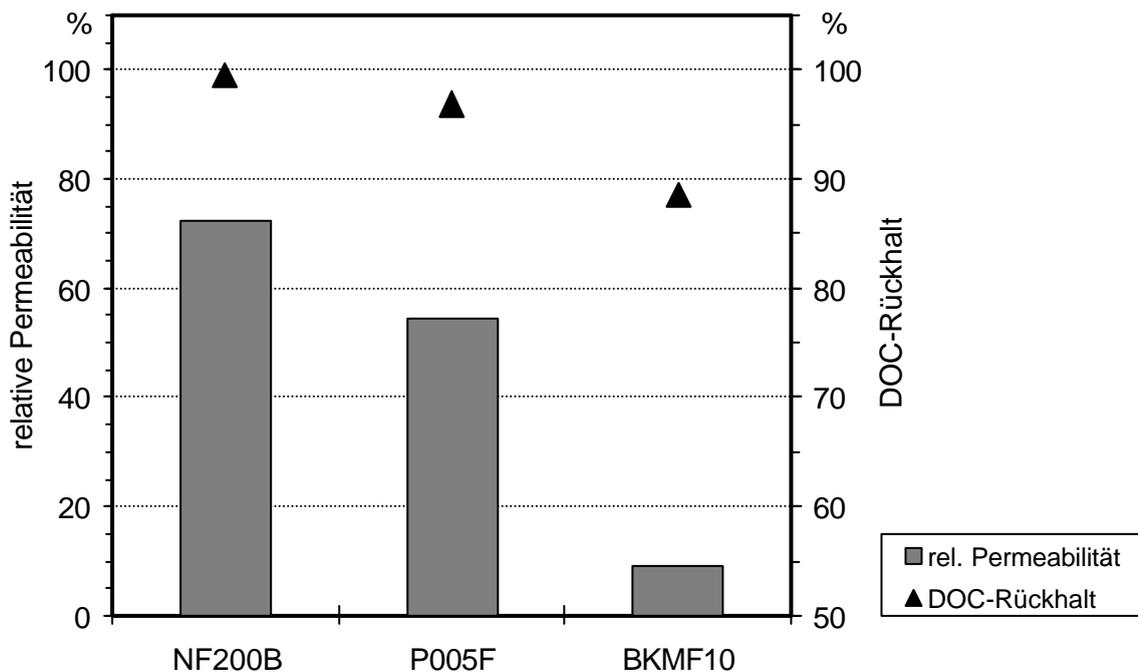


Abbildung 7.1: Relative Permeabilität und mittlerer DOC-Rückhalt der Membranen NF200B (MWCO: ca. 300 g/mol), P005F (1.850 g/mol) und der BKMF10 (8.000 g/mol) nach 16.500 L/m^2 Permeatvolumen (Hohlohseewasser).

In Abbildung 7.1 ist die jeweilige relative Permeabilität der verwendeten Membranen nach 16.500 L/m² Permeatvolumen und der mittlere DOC-Rückhalt beim Erreichen dieses Permeatvolumens dargestellt. Je größer die Trenngrenze, bzw. je geringer der DOC-Rückhalt der Membran war, umso stärker nahm die relative Permeabilität ab.

Dieser Zusammenhang begründet sich im Wesentlichen darauf, dass die NOM bei den UF-Membranen im Unterschied zur NF-Membran nicht vollständig an der Oberfläche zurückgehalten wurden, sondern in die Poren der Membran eindringen. Entsprechend dem Modell poröser Membranen (Abschnitt 4.5.2) wurden dort die NOM teilweise auf Grund von Wechselwirkungen mit den Porenwänden zurückgehalten. Dies führte aber auch zu einer Adsorption der NOM im Membraninneren (Porenfouling). Das starke Porenfouling der UF-Membranen wird im folgenden Abschnitt beschrieben. Ein weiterer Grund für die zunehmende Verblockung mit zunehmender Durchlässigkeit der Membran war die ebenfalls ansteigende Konzentrationspolarisation. So ergab sich aus dem relativ hohen Permeatfluss, wie er beispielsweise bei der Membran BKMF10 vorlag, eine starke Konzentrationspolarisation an der Membranoberfläche. Im Vergleich zu einer Membran mit geringerem Permeatfluss wurde bei dieser Membran im gleichen Zeitintervall wesentlich mehr NOM an die Membranoberfläche herantransportiert. Dies führte zu einer hohen NOM-Konzentration an der Membranoberfläche, bzw. zu einer ausgeprägten Konzentrationspolarisation (s. Abschnitt 4.6.1).

Der Einfluss der Eigenschaften der Membranoberfläche auf das Fouling spielte bei diesen Versuchen vermutlich nur eine geringe Rolle. So fand zum einen ein Großteil des Foulings innerhalb der Membranen statt (s. folg. Abschnitt). Zum anderen wurde angenommen, dass die Oberflächeneigenschaften der sauberen Membran bereits nach kurzer Zeit durch die NOM-Ablagerungen signifikant verändert worden waren (s. Abschnitt 4.7.5).

7.2 Oberflächen- und Porenfouling

Membranfouling kann innerhalb der Membran und auf der Membranoberfläche stattfinden. Man unterscheidet deshalb zwischen Porenfouling und Oberflächenfouling (s. a. Abschnitt 4.7.4). Die Anteile des jeweiligen Foulings lassen sich über das Widerstandsmodell (Gl.(4.29)) quantitativ beschreiben. Um die Anteile experimentell zu bestimmen, wurde die oberflächliche Deckschicht, also das Oberflächenfouling, nach einem bestimmten Permeatvolumen entfernt. Aus der Messung der Permeabilität zu Beginn des Versuches, kurz vor und kurz nach der Deckschichtentfernung konnten die Anteile berechnet werden (s. a. Abschnitt 5.7). In Abbildung 7.2 sind für die NF- und die beiden UF-Membranen die Anteile des Poren- und Oberflächenfoulings als prozentualer Rückgang der Permeabilität nach einem Permeatvolumen von jeweils 16.500 L/m² dargestellt. Die Messung zeigte, dass die Verblockung der UF-Membranen im Wesentlichen auf Porenfouling zurückzuführen war, wohingegen die NF-Membran fast ausschließlich Oberflächenfouling aufwies. Letzteres stellten auch *Schäfer et al. (2000)* bei der Nanofiltration natürlicher Wässer fest. Eine Erklärung gaben sie jedoch nicht an.

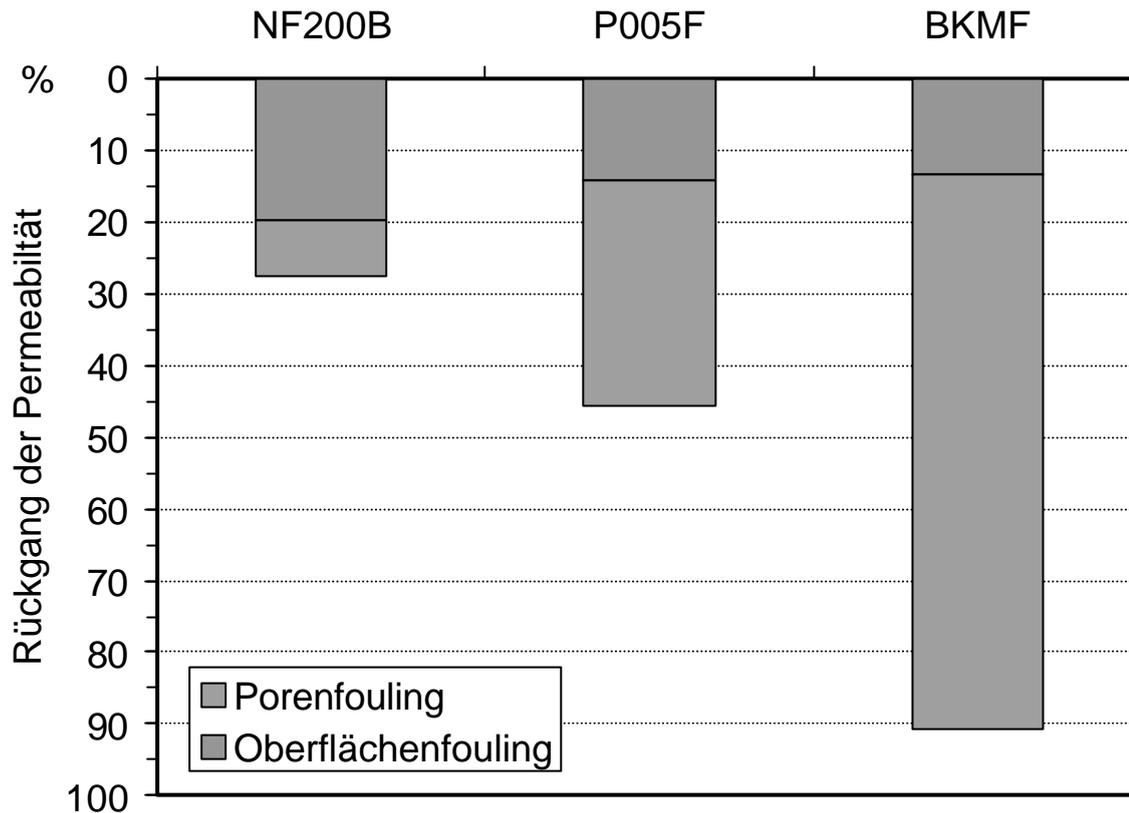


Abbildung 7.2: Aufteilung der Verblockung (Rückgang der Permeabilität) in Oberflächen- und Porenfouling nach 16.500 L/m² Permeatvolumen (Hohlohseewasser).

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der 3 Membranen zeigten, dass ein starker Rückgang der Permeabilität, also starkes Fouling, hauptsächlich auf Porenfouling zurückzuführen war. Diese Beobachtung ist ein Indiz für die im vorigen Abschnitt bereits getroffene Annahme, dass die NOM in die UF-Membranen zum Teil eindringen konnten und so zu einer Verblockung der Poren führten. Um die Aussagen, die mit Hilfe der mechanischen Deckschichtentfernung zum Poren- und Oberflächenfouling getroffen wurden, zu überprüfen, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Membranquerschnitte vorgenommen. Die genaue Vorgehensweise hierzu ist in Abschnitt 5.8.7 beschrieben.

In Abbildung 7.3 sind REM-Aufnahmen des Querschnitts der Stützschiicht der NF-Membran vor (a) und nach der Filtration (b) von Hohlohseewasser dargestellt. Die Aufnahmen zeigen nur den oberen Bereich der Stützschiicht mit der sehr dünnen aktiven Schicht, da nur in dieser Zone deutliche Ablagerungen erkennbar waren. Gleiches galt auch für die Aufnahmen der Membranquerschnitte der UF-Membranen. Weitere REM-Aufnahmen sind dem Anhang (Abschnitt A.4) zu entnehmen. Nach der Filtration zeigten die Aufnahmen der NF-Membran keine Verblockung innerhalb der Membranstruktur (Abbildung 7.3 (b)). Es fanden lediglich Ablagerungen auf der Membranoberfläche statt. Dies deckt sich mit den bisher getroffenen Beobachtungen zur Permeabilität der Membran. Die oberflächliche Deckschicht war leicht von der Membran abgehoben, was möglicherweise auf die Probenauf-

bereitung (Trocknung, Tränken in Isopropanol, Brechen in flüssigem Stickstoff, Trocknung im Hochvakuum) zurückzuführen ist.

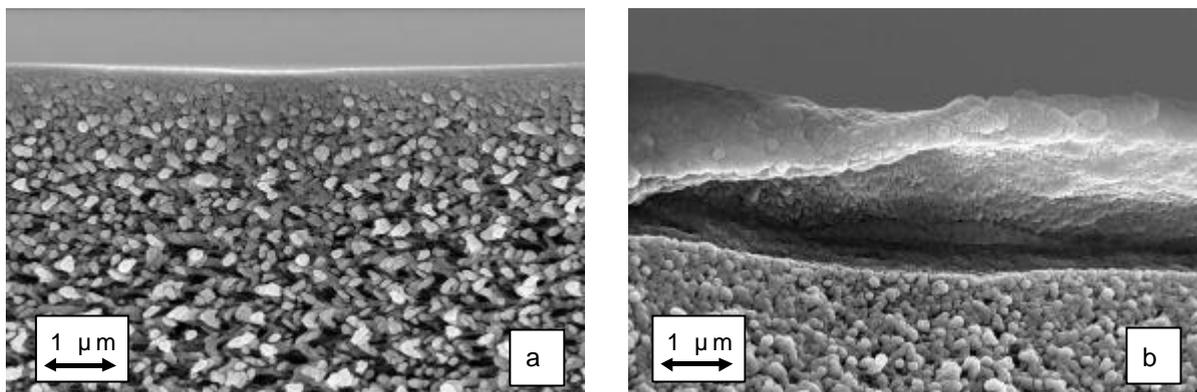


Abbildung 7.3: REM-Aufnahmen des Querschnitts der Stützsicht mit aktiver Schicht der NF-Membran: neu (a) und nach 16.500 L/m² Permeatvolumen (Hohlohseewasser) (b).

Abbildung 7.4 zeigt die Querschnitte der Membran P005F im ungebrauchten Zustand (a), nach der Filtration von Hohlohseewasser (b) und (c) und nach der Filtration von WKK-Wasser (d).

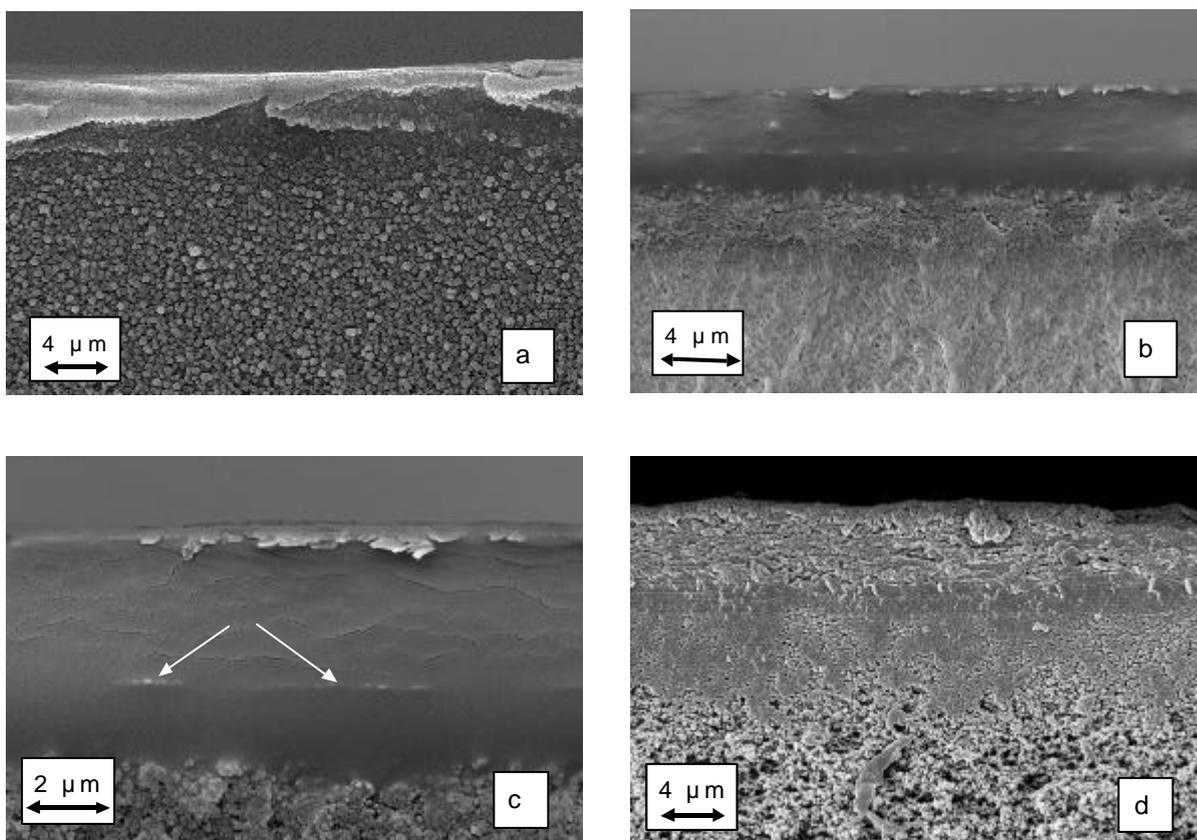


Abbildung 7.4: REM-Aufnahmen des Querschnitts der Stützsicht der UF-Membran P005F: neu (a); nach 16.500 L/m² Permeatvolumen (Hohlohseewasser) (b) und (c) sowie nach 37.000 L/m² Permeatvolumen (Wickelmodul, WKK-Wasser) (d).

Die helle Schicht auf der Oberseite der ungebrauchten Membran ging auf ein Überlappen der obersten Schicht über die Bruchkante zurück. Es handelte sich dabei nicht um eine zusätzliche Schicht. Diese Aufnahme wurde gewählt, da hier die Struktur der Stützschrift sehr gut erkennbar ist.

Zu beachten ist die geringere Vergrößerung der Aufnahmen der UF-Membran im Unterschied zu derjenigen der NF-Membran. Die Vergrößerungen wurden jeweils so gewählt, dass sowohl die Membranstruktur als auch die Deckschicht gut zu erkennen sind. Aus dem Vergleich der Aufnahmen der ungebrauchten Membranen geht hervor, dass die Porenstruktur der UF-Membran deutlich größer war. Die gebrauchte UF-Membran P005F zeigt neben einer sehr dichten oberflächlichen Deckschicht auch eine starke Verblockung der inneren Porenstruktur. Der Übergang von einer vergleichsweise hellen Schicht zu einer dunkleren Schicht bezeichnet vermutlich die Membranoberfläche (s. helle Pfeile in Abbildung 7.4 (c)). Im oberen Bereich der Membran waren die NOM demnach so stark in die Membran eingedrungen, dass sich dieser Bereich von der reinen NOM-Schicht auf der Membranoberfläche kaum unterschied.

In Abbildung 7.4 (d) ist der Querschnitt der gleichen Membran nach der Filtration im Wasserwerk Kleine Kinzig dargestellt. Auch hier waren deutliche Ablagerungen auf der Membranoberfläche und im Membraninneren zu erkennen. Auffällig ist jedoch die besonders grobe Struktur der Deckschicht auf der Membranoberfläche. Sie ist vermutlich auf die Vorbehandlung des Rohwassers zurückzuführen. Das WKK-Wasser wurde lediglich sandfiltriert, wohingegen das Hohlhohseewasser mikrofiltriert wurde (s. Abschnitt 5.4). Durch die vergleichsweise grobe Vorfiltration wurden Partikeln an der Membranoberfläche abgelagert. Die Aufnahmen der Membranoberfläche der UF-Membran aus den Versuchen bei der WKK in Abbildung 7.5 zeigten starke Ablagerungen von Partikeln (mineralische Partikeln, Algen, pflanzliche Bruchstücke). Darauf wiesen auch die Ergebnisse der Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie in Abschnitt 7.7.3 hin.

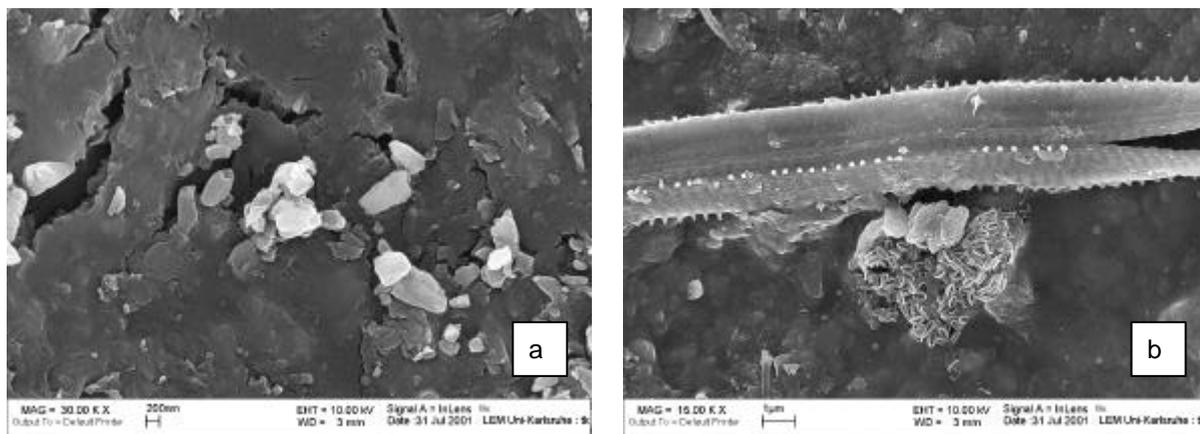


Abbildung 7.5: REM-Aufnahmen der Membranoberfläche der UF-Membran P005F nach 37.000 L/m² Permeatvolumen (Wickelmodul, WKK-Wasser): mineralische Partikeln (a); Algen und pflanzliche Bruchstücke (b).

In Abbildung 7.4 (d) fällt weiterhin die sehr dichte Struktur kurz unter der Membranoberfläche auf. In diesen Bereich konnten keine Partikeln eindringen wodurch nur eine Anlagerung von gelösten Substanzen und möglicherweise kolloidalen Teilchen stattfand. Dies würde die homogene Struktur in diesem Bereich erklären. Wie bereits die REM-Aufnahmen der NF-Membran bestätigen auch diese Bilder die Beobachtungen zum Oberflächen- und Porenfouling, die aus der mechanischen Deckschichtentfernung hervorgegangen waren.

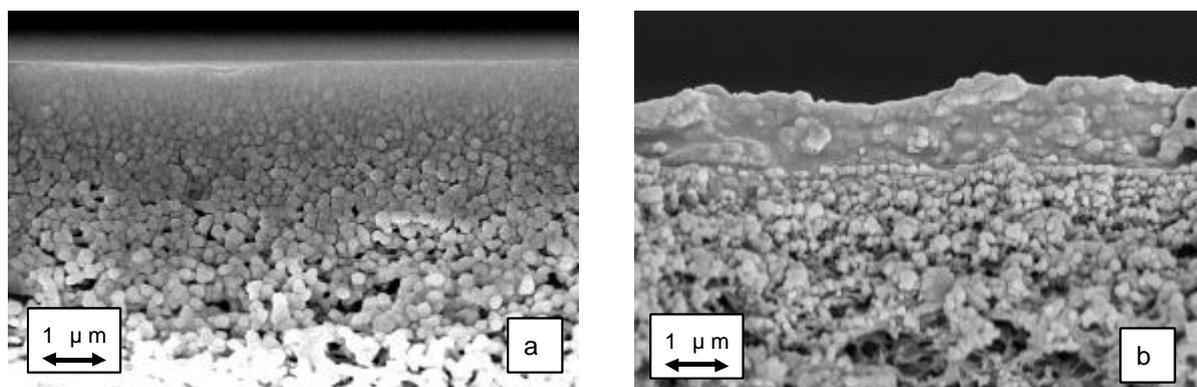


Abbildung 7.6: REM-Aufnahmen des Querschnitts der Stützschrift der UF-Membran BKMF10: neu (a) und nach 16.500 L/m² Permeatvolumen (Hohlohseewasser) (b).

Die Aufnahmen der UF-Membran BKMF10 zeigten ähnliche Verhältnisse wie sie schon für die Membran P005F beschrieben wurden: Ausbildung einer oberflächlichen Deckschicht und Verblockung der inneren Membranstruktur (Abbildung 7.6). Im Unterschied zur Membran P005F war die Deckschicht nicht homogen in die Membran eingedrungen. Die Porenstruktur war immer noch gut erkennbar. Das starke Porenfouling, das nach der Deckschichtentfernung festgestellt worden war, spiegelt sich in den REM-Aufnahmen nicht vollständig wieder. Beim Vergleich zwischen den Membranen BKMF10 und P005F fällt auf, dass die Porenstruktur der neuen Membran BKMF10 etwas dichter ist als diejenige der Membran P005F. Dies wird deutlich, wenn man die REM-Aufnahmen von Abbildung 7.4 und Abbildung 7.6 unter Berücksichtigung der jeweiligen Vergrößerung betrachtet. Trotz der dichteren Struktur war die Permeabilität der Membran BKMF10 zu Versuchsbeginn fast 5-mal höher. Dies lässt sich damit erklären, dass der dichte Bereich der Stützschrift dieser Membran sehr viel dünner ist als derjenige der P005F. Der hochporöse Bereich mit der charakteristischen Fingerstruktur ist hingegen bei der Membran BKMF10 deutlich ausgeprägter (s. Abbildung 5.2, Abschnitt 5.2.).

Abschließend lässt sich feststellen, dass für das starke Fouling der UF-Membranen weniger die Vorgänge an der Membranoberfläche sondern vielmehr Adsorptionsprozesse innerhalb der Membran das Ausmaß des Foulings dominierten. Diese Beobachtung steht in Widerspruch zu der vielfach in der Literatur getroffenen Schlussfolgerung, nach der die Oberflächeneigenschaften wie die Ladung oder die Hydrophobizität der Membran das Ausmaß des Foulings primär bestimmen (Jucker und Clark, 1994; Cho et al., 1998).

7.3 Einfluss des Permeatflusses auf das NOM-Fouling

Mit der Flachkanalmodulanlage wurden Versuche im Wasserwerk Kleine Kinzig und im Labor bei verschiedenen Permeatflüssen durchgeführt, um so die Abhängigkeit des Foulings von dem Permeatfluss zu bestimmen. Dabei kamen die Membranen NF200B und P005F zum Einsatz. Der Druck lag zwischen 2,3 und 10 bar, der Permeatfluss J_v entsprechend zwischen 10 und 112 L/(m²·h) für die NF-Membran und 17 bis 152 L/(m²·h) für die UF-Membran. Die Permeatflüsse sind nach dem jeweiligen Permeatfluss zu Beginn des Versuchs (Anfangspermeatfluss) geordnet.

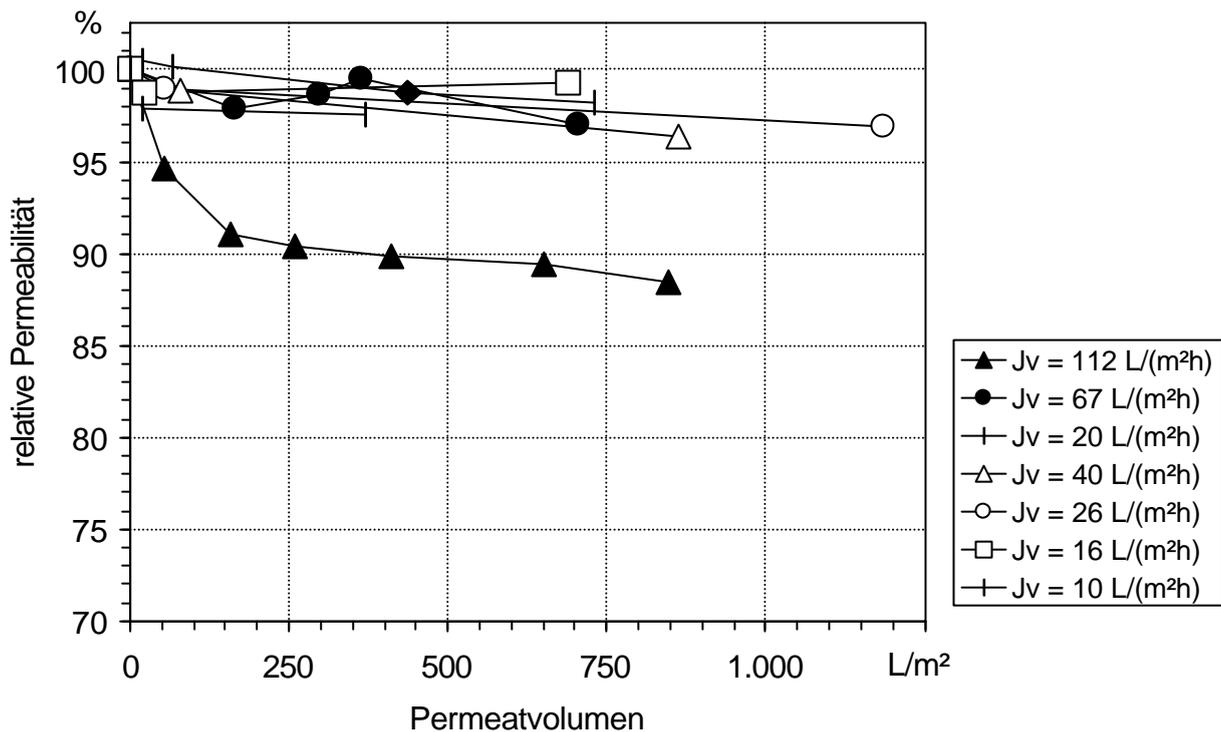


Abbildung 7.7: Relative Permeabilität der NF-Membran NF200B in Abhängigkeit vom Permeatvolumen bei verschiedenen Anfangspermeatflüssen. Laborversuche mit WKK-Wasser (ausgefüllte Symbole) und kontinuierliche Versuche im Wasserwerk Kleine Kinzig (leere Symbole).

In Abbildung 7.7 ist die relative Permeabilität der NF-Membran in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für verschiedene Anfangspermeatflüsse aufgetragen. Die Versuche im Labor wurden mit sandfiltriertem Rohwasser der WKK im Batchverfahren durchgeführt. Die Versuche im Wasserwerk wurden ebenfalls mit sandfiltriertem Rohwasser jedoch unter kontinuierlichen Bedingungen durchgeführt. Die Verläufe der relativen Permeabilitäten zeigten für alle Anfangspermeatflüsse einen Rückgang der Permeabilität, der bis auf den maximalen Anfangspermeatfluss von 112 L/(m²·h) mit 1 bis 2% einheitlich gering ausfiel. Es fiel auf, dass sich die Partikelfracht an die Membranoberfläche nicht auf den Verlauf der Permeabilität auswirkte, obwohl diese im Wasserwerk aufgrund des kontinuierlichen Betriebs sicherlich höher war als im Laborversuch. Genauso hatte auch die höhere Temperatur im Labor (25 °C) keinen erkennbaren Einfluss darauf. Die Temperatur im Wasser-

werk betrug durchschnittlich $5,5^{\circ}\text{C}$. Einzig der Anfangspermeatfluss hatte also ab $112 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ eine deutliche Auswirkung auf den Rückgang der Permeabilität. Die starke Abnahme der Permeabilität ab einem bestimmten Permeatfluss wird auch als „kritischer Permeatfluss“ bezeichnet (Hong und Elimelech, 1997; Vigneswaran et al., 2000). Hong und Elimelech erklären dieses Phänomen im Falle der Nanofiltration damit, dass die Abstoßung derjenigen Teilchen in der Lösung, welche die gleiche Ladung wie die Membranoberfläche besitzen, ab einem bestimmten Permeatfluss nicht mehr ausreicht, diese von der Membranoberfläche zurückzuhalten. Der konvektive Transport an die Membranoberfläche wird durch den hohen Permeatfluss dominant.

Der Rückgang der Permeabilität zu Beginn der Versuche wies auf die Bildung eines Gelfilms hin. Bei einem Gelfilm handelt es sich nicht um Ausfällungen ungelöster Verbindungen, sondern vornehmlich um die Erhöhung der Viskosität durch sehr hohe Konzentrationen im Bereich der Membranoberfläche. Im Widerstandsmodell geht der durch den Gelfilm verursachte Widerstand in den Widerstandsterm R_{CP} ein, der ganz allgemein die Effekte der Konzentrationspolarisation berücksichtigt (Gl.(4.29)). Die Gelfilmbildung ist ein reversibler Prozess. Eine längere Unterbrechung der Filtration würde im Fall der Reversibilität zu einer Wiederauflösung des Gelfilms führen. Die Vorgänge „Gelfilmbildung“ und „Fouling auf Grund eines Gelfilms“ – also auf Grund einer hohen Konzentration an der Membranoberfläche – dürfen nicht verwechselt werden. Die Wiederauflösung des Gelfilms wurde bei Laborversuchen mit der Membran P005F und Hohlohseewasser während einer Versuchsunterbrechung über Nacht beobachtet (Abbildung 7.8).

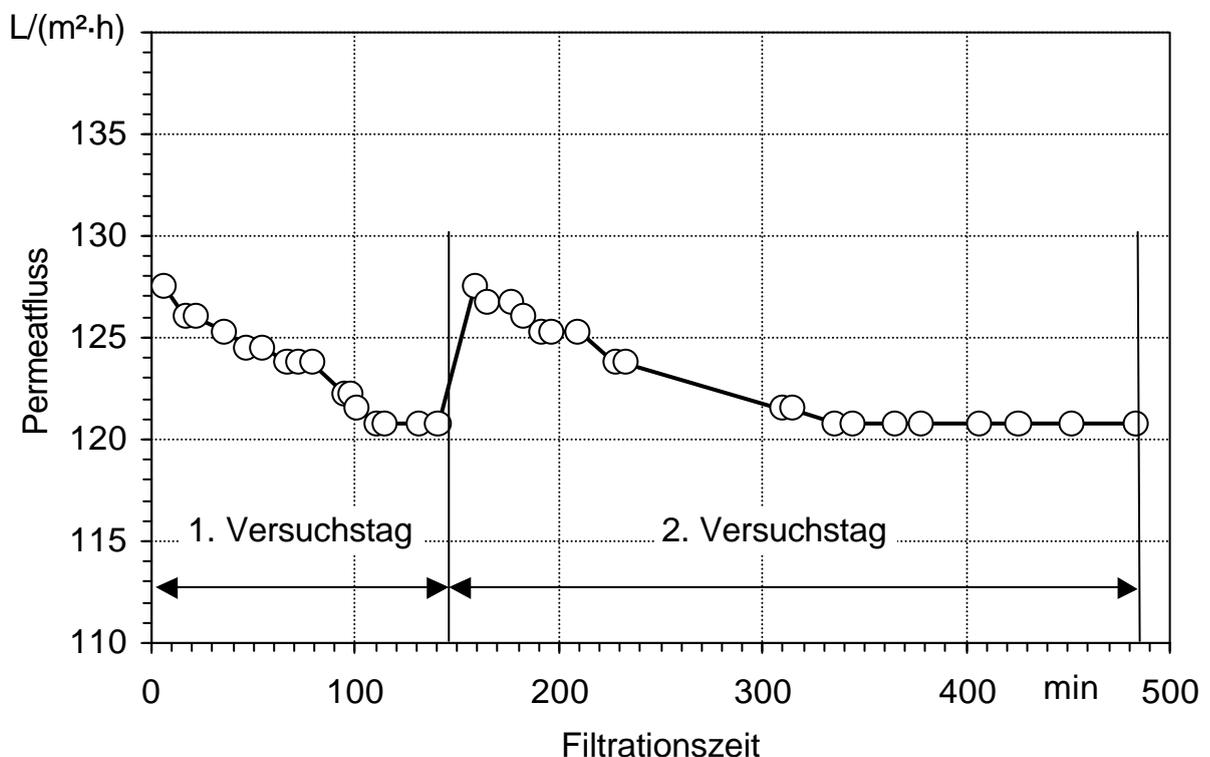


Abbildung 7.8: Reversible Gelfilmbildung bei der UF-Membran P005F, Anlagenstillstand zwischen zwei Versuchstagen: ca. 12 h; (Hohlohseewasser).

Nach einer zwölfstündigen Versuchsunterbrechung wurde wieder der ursprüngliche Permeatfluss vom Versuchsbeginn gemessen. *Maartens et al. (1998)* fanden bei der Filtration von natürlichem Wasser ebenfalls einen starken Rückgang der Permeabilität zu Beginn des Versuchs. In ihren Untersuchungen erwies sich diese Verblockung jedoch als irreversibel, was vermutlich mit den Eigenschaften der Membran und der NOM bei diesen Versuchen zusammenhing. Hier konnte also kein Gelfilm nachgewiesen werden.

Aus Abbildung 7.8 geht weiterhin hervor, dass die Gelfilmbildung nach ca. 150 min abgeschlossen war. Dies entsprach einem Permeatvolumen von ca. 300 L/m². Ab diesem Zeitpunkt war jede weitere Verringerung des Permeatflusses vermutlich hauptsächlich auf irreversible Ablagerungen zurückzuführen. Dieser Verlauf zeigte sich auch bei den Versuchen mit WKK-Wasser und der Membran NF200B (s. Abbildung 7.7).

In Abbildung 7.9 ist die relative Permeabilität der UF-Membran in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für verschiedene Anfangspermeatflüsse aufgetragen. Betrachtet man den Batchversuch im Labor und den kontinuierlichen Versuch im Wasserwerk getrennt, so wird deutlich, dass eine Erhöhung des Anfangspermeatflusses auch zu einer Zunahme der Verblockung führte.

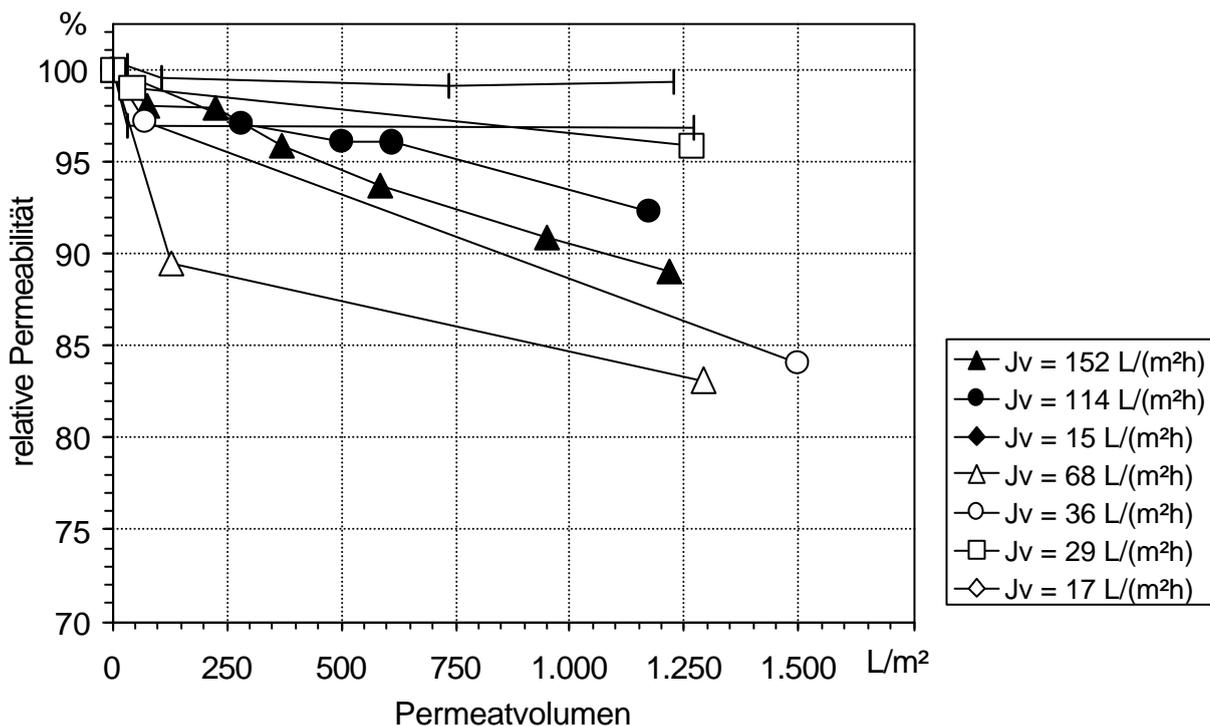


Abbildung 7.9: Relative Permeabilität der UF-Membran P005F in Abhängigkeit vom Permeatvolumen bei verschiedenen Anfangspermeatflüssen. Laborversuche mit WKK-Wasser (ausgefüllte Symbole) und kontinuierliche Versuche im Wasserwerk Kleine Kinzig (leere Symbole).

Im Unterschied zu den Untersuchungen mit der NF-Membran war der Anfangspermeatfluss jedoch nicht der einzige ausschlaggebende Faktor. So fand bei der UF-Membran die deutlichste Verblockung im Wasserwerk statt, obwohl der höchste Anfangspermeatfluss im

Labor vorlag. Dieses unterschiedliche Verhalten zwischen Laborversuch und Wasserwerksversuch ging wahrscheinlich auf die relativ hohe Partikel- und Kolloidfracht unter den kontinuierlichen Verhältnissen im Wasserwerk zurück. Wie schon im Rahmen der REM-Analyse der Membranquerschnitte der UF-Membran aus den Versuchen mit Wickelmodulen im Wasserwerk vermutet, sind möglicherweise Kolloide in die Membranstruktur der UF-Membran eingedrungen. Bei den Batchversuchen nahm die Kolloidfracht an der Membranoberfläche, also die Kolloidkonzentration in der Membrananlage im Laufe des Versuches vermutlich durch Ablagerungen auf der Membran und in der Anlage ab.

Im Unterschied zur NF-Membran konnte für die UF-Membran in dem untersuchten Druckbereich kein Überschreiten eines kritischen Permeatflusses beobachtet werden. Dies kann bedeuten, dass der kritische Fluss auch beim höchsten Permeatfluss noch nicht erreicht worden war oder dass er bereits beim niedrigsten Permeatfluss überschritten worden war. Letzteres erscheint als unwahrscheinlich, da dann bei der NF-Membran bei einem ähnlich niedrigen Permeatfluss vermutlich ebenfalls der kritische Fluss erreicht worden wäre. Der höhere Rückhalt der NF-Membran führt nämlich bei gleichem Permeatfluss zu höheren Konzentrationen an der Membranoberfläche.

Ob der maximale Anfangspermeatfluss der UF-Membran unter einem kritischen Permeatfluss lag, war abschließend nicht zu klären. Es erscheint jedoch als durchaus möglich, da aufgrund des relativ geringen Rückhalts der UF-Membran trotz eines hohen Permeatflusses die Konzentration an der Membranoberfläche nicht ausgereicht haben könnte, um dort eine kritische NOM-Konzentration zu bewirken.

Außerdem fand der Rückhalt bei der UF-Membran nicht nur direkt an der Membranoberfläche, sondern auch innerhalb der Membranporen statt. Damit wurde das Auftreten der Konzentrationspolarisation abgeschwächt, da sie sozusagen auf die gesamte trennaktive Schicht der UF-Membran „verteilt“ wurde.

Aus den Laborversuchen mit Hohlohseewasser (Abschnitt 7.1) ging die Ursache für die unterschiedlich stark ausgeprägte Verblockung bei der NF-Membran NF200B und den beiden UF-Membranen P005F und BKMF10 nicht eindeutig hervor. Als mögliche Begründung wurde angeführt, dass die hohen Permeatflüsse der UF-Membranen zu hohen NOM-Konzentrationen an der Membranoberfläche und somit zur signifikanten Verblockung geführt haben könnten. Um dies zu überprüfen, wurde die Verblockung der Membranen NF200B und P005F bei gleichem Anfangspermeatfluss verglichen. Damit konnte eine höhere NOM-Konzentration an der Membranoberfläche der UF-Membran weitestgehend ausgeschlossen werden. In Abbildung 7.10 ist die relative Permeabilität der beiden Membranen bei gleichem Anfangspermeatfluss in Abhängigkeit vom Permeatvolumen dargestellt. Es wird deutlich, dass die Permeabilität bei der UF-Membran im Vergleich zur NF-Membran stärker zurückging. Dies weist darauf hin, dass bei dieser Membran vermutlich die Eigenschaften der Membranoberfläche und der inneren Membranstruktur primär für die relativ starke Verblockung verantwortlich waren.

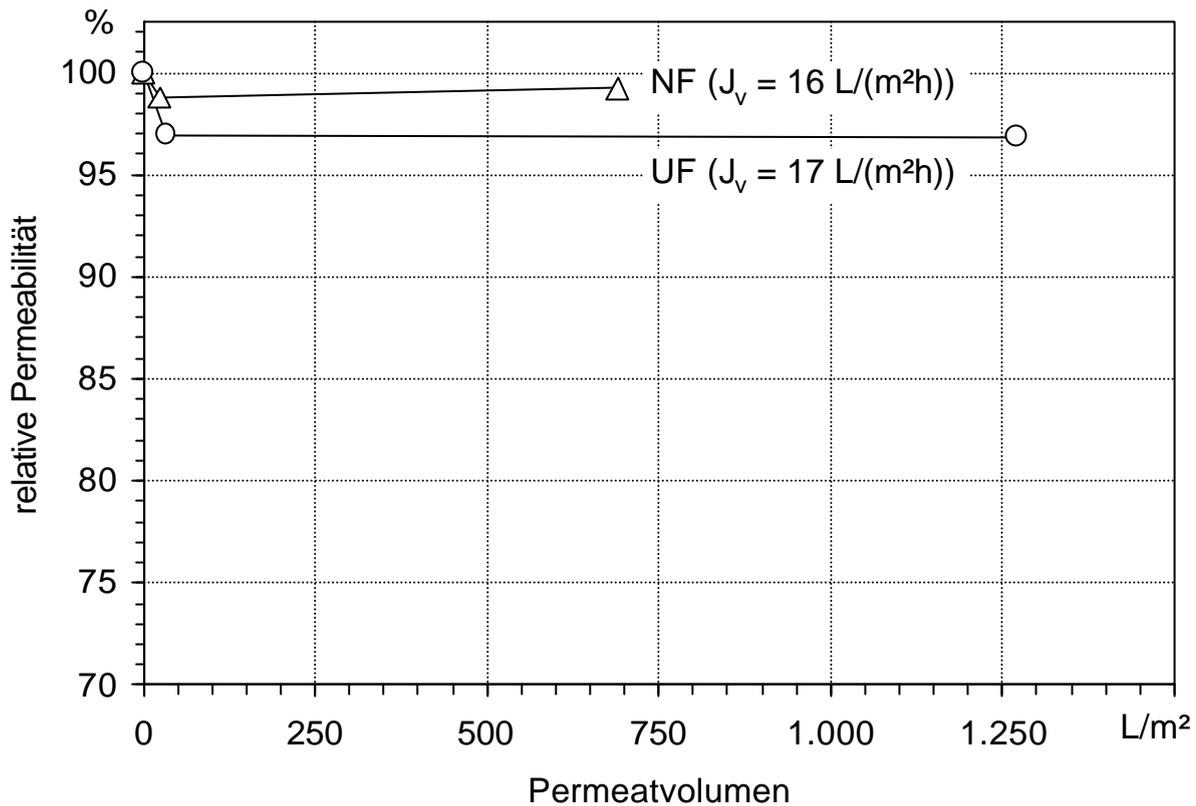


Abbildung 7.10: Relative Permeabilität der NF- und der UF-Membran in Abhängigkeit vom Permeatvolumen im Wasserwerk Kleine Kinzig bei gleichen Anfangspermeatflüssen.

Bei dieser Interpretation darf jedoch nicht übersehen werden, dass bei beiden Membranen der Rückgang der Permeabilität vor allem zu Beginn der Filtration stattfand. Dies weist bei diesen Versuchen auf die Ausbildung eines Gelfilms und nicht unbedingt auf Fouling hin.

7.4 Einfluss der Filtrationsdauer auf das NOM-Fouling

Der Einfluss der Filtrationsdauer auf das Foulingverhalten bei der Nano- und Ultrafiltration wurde an Hand der Membranen NF200B und P005F untersucht. Die Versuche wurden im Batchverfahren mit der Flachkanalmodulanlage im Labor mit Wasser der WKK durchgeführt.

In Abbildung 7.11 ist der Verlauf der Permeabilität der UF-Membran P005F über einen Zeitraum von 660 Stunden dargestellt.

Wie bereits bei den Versuchen mit Hohlohseewasser beobachtet, fand auch hier für die UF-Membran ein starker Rückgang der Permeabilität im Laufe des Versuches statt. Nach 400 Betriebsstunden hatte die Permeabilität bereits mehr als um die Hälfte abgenommen. Die Verlangsamung der Abnahme gegen Ende des Versuches ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass durch den Rückgang der Permeabilität auch die NOM-Fracht zur Membran abgenommen hatte. Es wurde also im gleichen Zeitintervall weniger NOM an die Membran transportiert, welches abgelagert werden konnte. Um diesen Effekt zu berücksichtigen

sichtigen, wurde auch hier, wie schon bei den Versuchen mit Hohlohseewasser (Abschnitt 7.1) das Permeatvolumen als Parameter für die NOM-Fracht an die Membranoberfläche eingeführt.

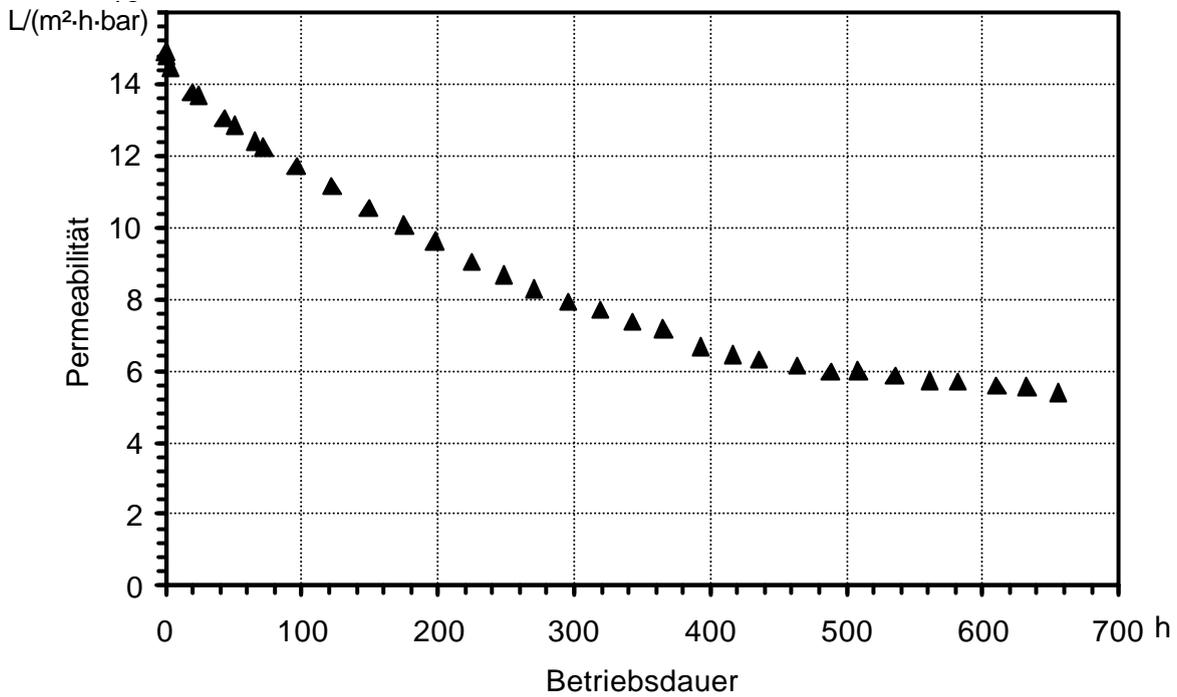


Abbildung 7.11: Verlauf der Permeabilität der UF-Membran P005F über einen Zeitraum von 660 Stunden (WKK-Wasser).

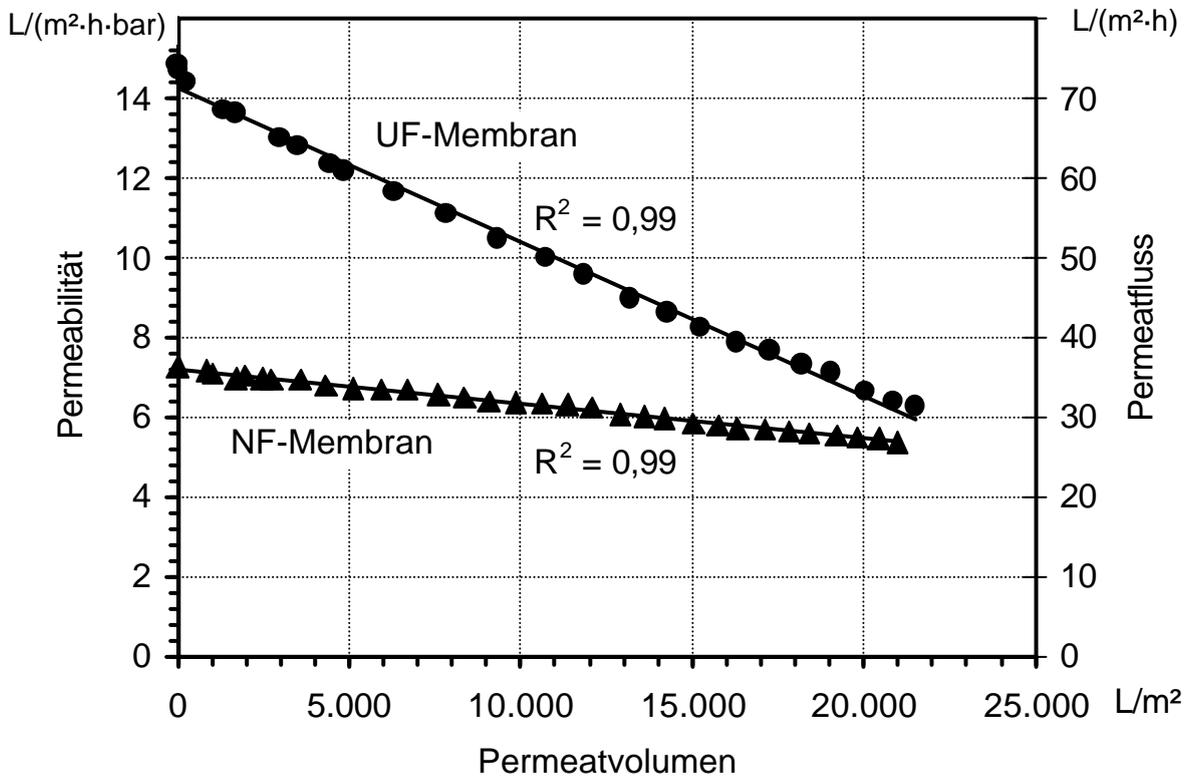


Abbildung 7.12: Verlauf der Permeabilität der NF- und UF-Membran in Abhängigkeit vom Permeatvolumen (WKK-Wasser).

Der Verlauf der Permeabilität über dem Permeatvolumen war sowohl für die NF-Membran als auch für die UF-Membran linear (Abbildung 7.12). Jede Volumeneinheit permeiertes Wasser führte also bei der jeweiligen Membran zu einer konstanten Zunahme der Verblockung, unabhängig ob bei einer hohen Permeabilität zu Beginn oder bei einer niedrigeren Permeabilität am Ende des Versuchs.

In den bisherigen Darstellungen wurde größtenteils die Permeabilität L_p , also der auf den Druck bezogene Permeatfluss verwendet, um das Ausmaß des Foulings zu beschreiben (s. Gl.(4.5)). Dies ist deshalb sinnvoll, da einerseits Druckschwankungen während der Filtration nicht eingehen und andererseits die im Rahmen dieser Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse mit anderen Untersuchungsergebnissen besser verglichen werden können. Bei relativ konstantem Druck, wie er bei den Versuchen vorherrschte, verläuft der Permeatfluss definitionsgemäß jedoch analog zur Permeabilität. Da die Konzentrationsverhältnisse an der Membranoberfläche mit dem Permeatfluss leichter verständlich zu machen sind als mit der Permeabilität, wird dieser bei der Interpretation der Ergebnisse aus Abbildung 7.12 verwendet. In der Abbildung sind deshalb die Permeabilität *und* der Permeatfluss eingetragen.

Durch den Rückgang des Permeatflusses nahm die NOM-Fracht, also der konvektive Transport der NOM an die Membranoberfläche ab. Damit konnte ein vergleichbar großer Teil der NOM von der Membranoberfläche in die freie Lösung zurück diffundieren. Demnach führte der Rückgang des Permeatflusses zu einer Abnahme der NOM-Konzentration an der Membranoberfläche. Die Konzentrationspolarisation, also das Konzentrationsgefälle zur freien Lösung, wurde verringert. Dies lässt vermuten, dass durch den Rückgang der NOM-Konzentration an der Membranoberfläche im Verlauf des Versuchs auch eine Verlangsamung der Verblockung stattfand. Die lineare Abnahme der Permeabilität mit zunehmendem Permeatvolumen zeigte jedoch, dass sich dieser Zusammenhang bei beiden Membranen nicht bemerkbar machte. Eine Ursache könnten turbulente Strömungsbedingungen in der Nähe der Membranoberfläche gewesen sein, die vor allem einen konvektiven Rücktransport der NOM in die freie Lösung bewirkt haben könnten. Dabei hätte dann ein diffusiver Rücktransport keine Rolle gespielt. Dies scheidet jedoch weitgehend aus, da die Strömungsbedingungen im Flachkanalmodul aufgrund einer Reynoldszahl von ca. 314 sicherlich laminar waren (s. Abschnitt 5.4.3).

Als Ursache für das Verhalten der beiden Membranen mit zunehmendem Permeatvolumen wird vielmehr angenommen, dass sich ein Gelfilm auf den Membranoberflächen mit konstanter NOM-Konzentration gebildet hatte. Dafür sprechen die im Zusammenhang mit Abbildung 7.8 und Abbildung 7.10 beschriebenen Beobachtungen, nach denen sich bereits bei niedrigen Permeatflüssen ein Gelfilm ausgebildet hatte. Der Gelfilm war in dem hier untersuchten Bereich von dem Permeatfluss weitestgehend unabhängig und die NOM-Konzentration im Gelfilm für die Verblockungsgeschwindigkeit ausschlaggebend.

Aus den Versuchen mit WKK-Wasser wird noch ein weiterer Zusammenhang gezeigt: Gegen Ende des Filtrationsversuchs war die Permeabilität der UF-Membran beinahe auf diejenige der NF-Membran zurückgegangen. Bei Untersuchungen mit Hohlohsewasser, bei

denen ein deutlich größeres Permeatvolumen durchgesetzt wurde, näherte sich die Permeabilität der UF-Membran über einen Filtrationsintervall von 45.000 L/m² asymptotisch dem Niveau der NF-Membran (Abbildung 7.13). Inwieweit sich neben der Permeabilität auch der NOM-Rückhalt der UF-Membranen dem Rückhalt der NF-Membran angeglichen hatte, wird in Abschnitt 7.5.1 diskutiert.

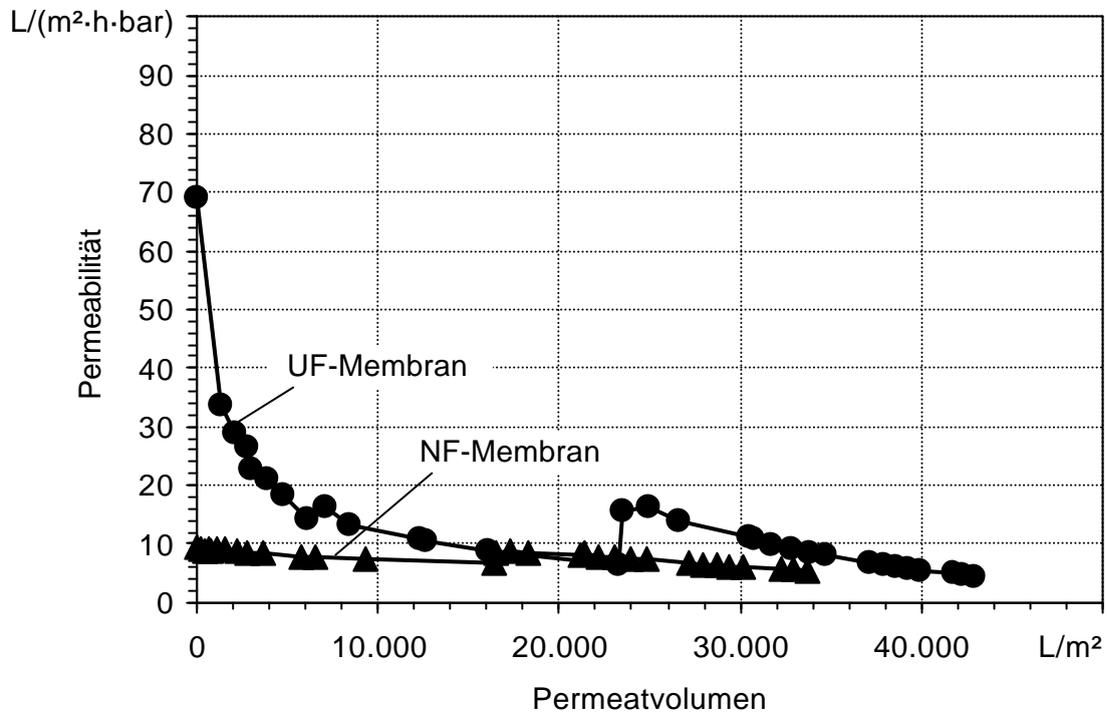


Abbildung 7.13: Annäherung der Permeabilität der UF-Membran P005F an die Permeabilität der NF-Membran NF200B nach einem Permeatvolumen von 45.000 L/m² (Hohlhohseewasser).

Hinsichtlich der Permeabilität wurde ähnliches auch von *Ødegaard und Thorsen (1989)* für zwei NF-Membranen mit einem MWCO von 800 bzw. 1.000 g/mol festgestellt. Bei deren Untersuchungen nahm der Permeatfluss bei der Filtration von einer Huminstofflösung stark ab und erreichte bei beiden Membranen nach ca. 15.000 h das gleiche Niveau. Dies wurde für eine Temperatur von 2°C und 14°C gleichermaßen beobachtet.

Nachdem bei den Versuchen mit Hohlhohseewasser (Abschnitt 7.1) für die UF-Membran P005F ein sehr hoher Anteil des Porenfoulings am gesamten Fouling festgestellt worden war, soll im folgenden Abschnitt der Verlauf des Porenfoulings mit zunehmender Filtrationszeit und der Zusammenhang zwischen dem Oberflächenfouling und der TOC-Masse auf der Membranoberfläche diskutiert werden. In diesem Zusammenhang werden die Ergebnisse der Laborversuche mit den Flachkanalmodulen und WKK-Wasser herangezogen. Da bei der NF-Membran NF200B kein Porenfouling zu beobachten war, wird auf die Messwerte zu dieser Membran nicht eingegangen (s. Anhang, Abbildung A. 56).

Um die Anteile des Poren- und Oberflächenfoulings quantifizieren zu können, wird für die Beschreibung der Permeabilität der Membranwiderstand nach Gl.(4.29) verwendet.

$$J_v = \frac{\Delta p}{h(R_m + R_{cp} + R_p + R_c)} \quad (4.29)$$

In Abbildung 7.14 ist der Membranwiderstand in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für 4 Flachkanalmodule (P005F) dargestellt. Für das Modul FKM4b sind zur besseren Veranschaulichung die Widerstände zu Versuchsbeginn, kurz vor und kurz nach der Deckschichtentfernung markiert.

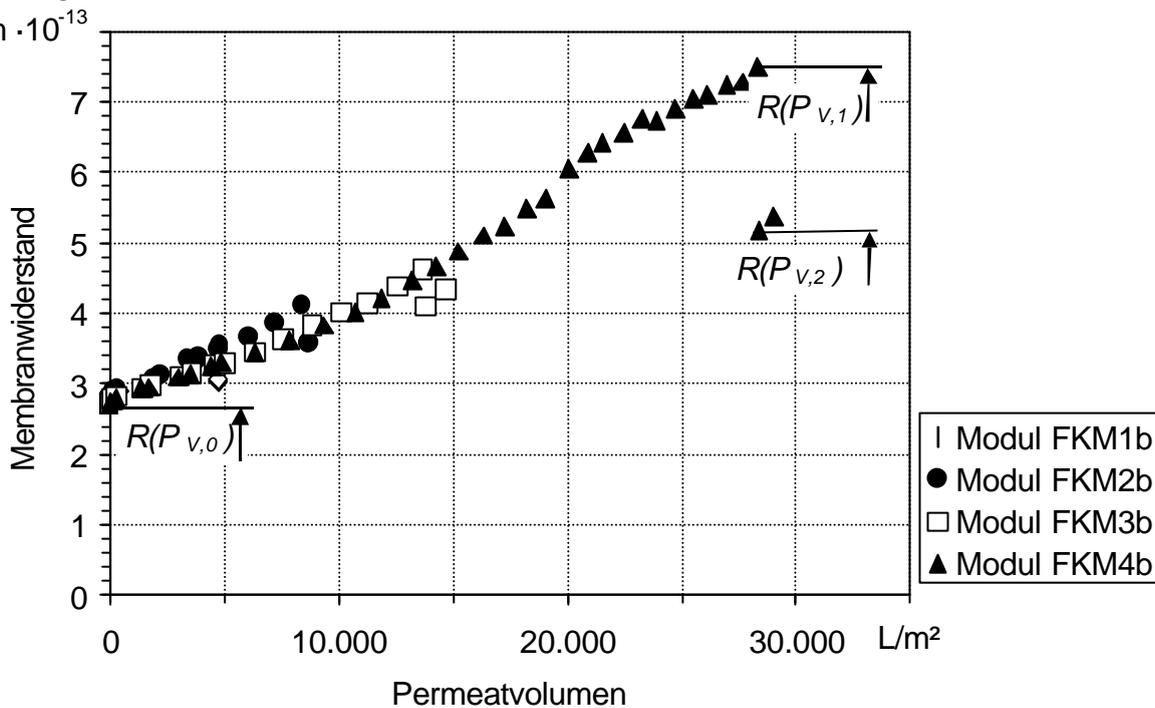


Abbildung 7.14: Membranwiderstand in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für 4 Flachkanalmodule (FKM1b bis FKM4b); (Membran P005F, WKK-Wasser).

$R(P_{V,0})$ ist der Membranwiderstand zu Beginn des Versuchs ($t = 0$ min, $P_V = 0$ L/m^2), $R(P_{V,1})$ kurz vor der Deckschichtentfernung und $R(P_{V,2})$ kurz nach der Deckschichtentfernung ($P_{V,2} = P_{V,1} + \text{ca. } 60$ L/m^2). Damit ergeben sich unter Verwendung der Gl.(4.29) für R_m , R_p und R_c folgende Zusammenhänge:

$$R_m = R(P_{V,0}) \quad (7.3)$$

$$R_p = R(P_{V,2}) - R(P_{V,0}) \quad (7.4)$$

$$R_c = R(P_{V,1}) - R(P_{V,2}) \quad (7.5)$$

In Tabelle 7.1 sind die Anteile des Poren- und des Oberflächenfoulings der Membran P005F nach verschiedenen Permeatvolumina aufgeführt.

Zu Beginn der Filtration mit WKK-Wasser waren die Anteile des Porenfoulings (R_p) und des Oberflächenfoulings (R_c) etwa gleich groß. Im weiteren Verlauf der Filtration blieb das Oberflächenfouling zunächst weitgehend konstant, wohingegen das Porenfouling stark zunahm. Nach einem Permeatvolumen von 13.670 L/m² war der Anteil des Porenfoulings am gesamten Fouling von 44% bei Beginn der Filtration auf 72% angestiegen. Danach setzte eine starke Verblockung der Membran auf Grund von Oberflächenfouling ein, so dass am Ende der Filtration nach 28.320 L/m² die Anteile des Oberflächen- und Porenfoulings wieder etwa gleich groß waren (Tabelle 7.1).

Tabelle 7.1: Porenfouling (R_p) und Oberflächenfouling (R_c) nach verschiedenen Permeatvolumina für die Membran P005F (WKK-Wasser).

Modul	$P_{V,1}$ L/m ²	R_c (1/m · 10 ⁻¹³)	R_p (1/m · 10 ⁻¹³)
FKM1b	4.580	0,35	0,27
FKM2b	8.400	0,53	0,77
FKM3b	13.670	0,53	1,38
FKM4b	28.320	2,31	2,48

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Membran von Innen heraus verblockte. Ähnlich wie bei einem Tiefenfilter fand zunächst eine Anlagerung der Teilchen in den Poren statt. Die Anlagerung der NOM in den Poren führte vermutlich zu einer Verdichtung der Porenstruktur und zu einem entsprechend höheren NOM-Rückhalt (s. folgender Abschnitt). Durch den gestiegenen NOM-Rückhalt war auch der Rückhalt von Huminstoffen betroffen, von denen insbesondere die hochmolekularen Huminsäuren für NOM-Fouling verantwortlich sind (Jucker und Clark, 1994; Speth et al., 1998; Cho et al., 2000). Durch den höheren Rückhalt konnte diese NOM-Fraktion nicht mehr permeieren und es fand eine verstärkte Ablagerung auf der Membranoberfläche statt.

Jucker und Clark (1994) fanden in Ihren statischen Adsorptionsversuchen ähnliche Resultate. Sie folgerten, dass die Membranporen zunächst als bevorzugte Adsorptionsplätze dienen, da sie möglicherweise eine höhere Affinität zeigen. Nachdem das Zeta-Potenzial der Membranoberfläche ein Plateau erreicht hatte und die Adsorptionsplätze in den Poren belegt waren, stellten Jucker und Clark eine Fortsetzung der Adsorption auf der Membranoberfläche fest.

Für das Verblocken der Membran von Innen heraus sprechen auch die REM-Aufnahmen der Membranquerschnitte der Membran P005F (Hohlohseewasser, Abbildung 7.4 (b) und (c)). Die dichte Struktur des Foulings im Membraninneren im Bereich der Oberfläche ist von dem Oberflächenfouling nicht zu unterscheiden. Es erscheint als sehr wahrscheinlich, dass der Aufbau dieser Schichten von Innen nach außen und nicht umgekehrt stattgefunden hat.

Abbildung 7.15 beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Oberflächenfouling und der TOC-Masse auf der Membranoberfläche. Danach führte eine Ablagerung von NOM auf der Membranoberfläche zu einem entsprechenden Anstieg des Widerstandes durch Oberflächenfouling, bzw. zu einem Rückgang des Permeatflusses. Weitere Effekte, wie Kompaktion der Deckschicht oder Ablagerung von anorganischen Verbindungen (Scaling), die ebenfalls zu einer Zunahme des Oberflächenfoulings geführt hätten, sind somit als primäre Ursachen weitestgehend auszuschließen.

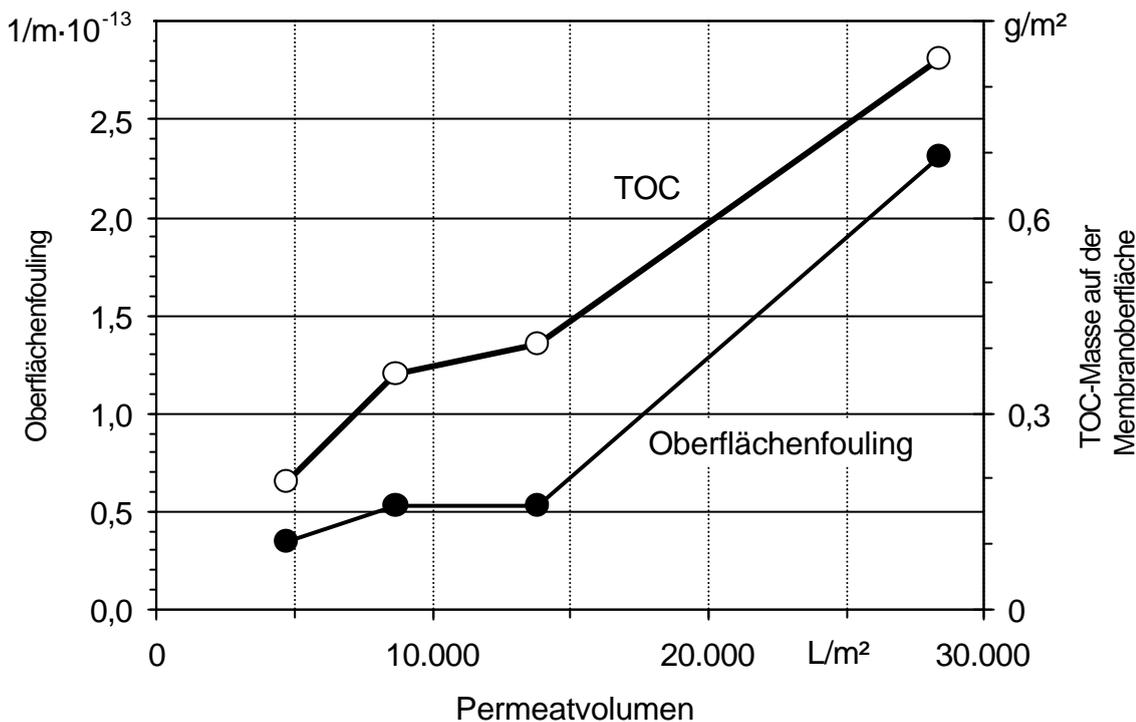


Abbildung 7.15: Zusammenhang zwischen Oberflächenfouling und TOC-Masse auf der Membranoberfläche (P005F, WKK-Wasser).

7.5 Auswirkungen des Foulings auf den Rückhalt

Im Allgemeinen wirkt sich die Ausbildung einer Deckschicht auf der Membranoberfläche wie eine zusätzliche Membran mit höherem Rückhaltevermögen im Verhältnis zur sauberen Membran aus (Rautenbach, 1997). Spielen beim Rückhalt jedoch Ladungseffekte zwischen gelöster Substanz und Membranoberfläche eine Rolle, kann durch die Deckschichtbildung der Rückhalt von entsprechend geladenen Substanzen auf Grund der Abschirmung von Festladungen auf der Membran auch abnehmen. Dies gilt sowohl für organische als auch für anorganische Substanzen. Dieser Effekt ist wegen der meist negativen Oberflächenladung besonders bei NF-Membranen zu erwarten. So wurde bei der Nano- und Ultrafiltration von natürlichem Wasser ein deutlicher Anstieg des Kationenrückhalts und eine analoge Abnahme des Rückhalts von negativ geladenen niedermolekularen organischen Verbindungen beobachtet. Als Ursache wurde NOM-Fouling angenommen (Schäfer et al., 1999). Weiterhin kann der Rückgang des Permeatflusses zu einer Abnahme des Rückhalts führen, da

der diffusive Stoffstrom der gelösten Substanz gegenüber deren konvektiven Strom oder der *Kopplung* („Mitschleppen“ der gelösten Substanz durch das Lösemittel) bei niedrigen Permeatflüssen deutlicher ins Gewicht fällt (*Rautenbach, 1997*).

7.5.1 NOM-Rückhalt

Der Einfluss des NOM-Foulings auf den NOM-Rückhalt soll anhand der Hohlochseewasserversuche betrachtet werden. Hier waren die DOC-Permeatkonzentrationen aufgrund der hohen DOC-Zulaufkonzentration ausreichend hoch, um detaillierte und entsprechend zuverlässige Aussagen hinsichtlich des Rückhalts einzelner DOC-Fractionen treffen zu können.

Das bereits in Abschnitt 7.1 beschriebene stark ausgeprägte Fouling bei den UF-Membranen P005F und BKMF10 führte mit zunehmender Filtrationsdauer zu einem Anstieg des DOC-Rückhalts. In Abbildung 7.16 sind der DOC-Rückhalt und die Abnahme der relativen Permeabilität in Abhängigkeit vom Permeatvolumen dargestellt.

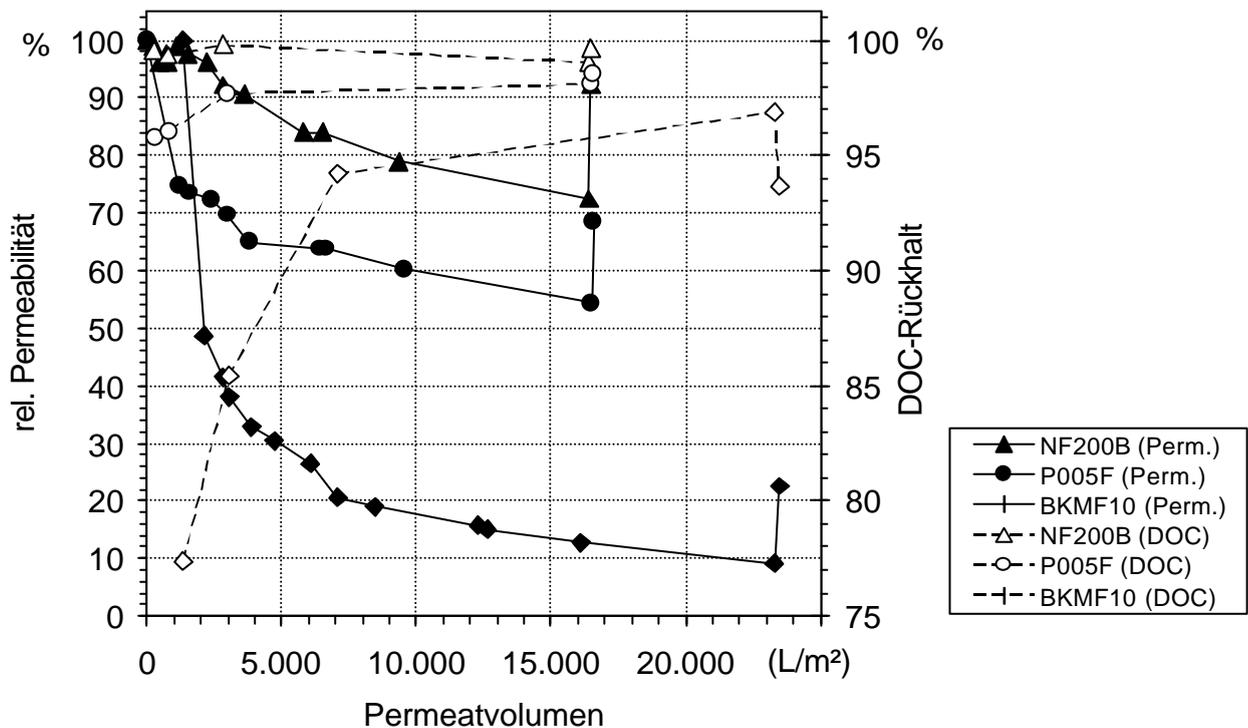


Abbildung 7.16: Permeabilität und DOC-Rückhalt der NF-Membran NF200B und der UF-Membranen P005F und BKMF10 in Abhängigkeit vom Permeatvolumen (Hohlochseewasser).

Das starke Fouling der Membran BKMF10 führte zu einem deutlichen Anstieg des DOC-Rückhalts um 20%. Die Verblockung der Membran P005F verursachte einen Anstieg um 2,4%. Der DOC-Rückhalt der NF-Membran war von Beginn des Versuches praktisch vollständig, so dass die leichten Veränderungen auch auf Messfehler zurückgeführt werden können. Der deutliche Anstieg des DOC-Rückhalts bei den UF-Membranen fand hauptsächlich zu Beginn der Filtration statt. Zu dieser Zeit wurde besonders Porenfouling

beobachtet. Diese Ergebnisse weisen somit darauf hin, dass der Anstieg des DOC-Rückhalts vornehmlich auf Porenfouling zurückzuführen ist. Ein Teil des erhöhten Rückhalts ist jedoch auch auf Oberflächenfouling zurückzuführen. So bewirkte die mechanische Entfernung des Oberflächenfoulings bei der Membran BKMF10 einen geringen Rückgang des DOC-Rückhalts.

Im Zusammenhang mit der Betrachtung des Porenfoulings wurde im vorangegangenen Abschnitt 7.4 bei zunehmender Filtrationsdauer eine Verdichtung der Porenstruktur angenommen. Aus dieser Annahme wurde auf einen höheren Rückhalt von hochmolekularen Substanzen geschlossen. Inwieweit sich der Rückhalt einzelner Fraktionen im Laufe der Filtration tatsächlich änderte, wurde mit Hilfe der LC-DOC-Analytik untersucht. Abbildung 7.17 zeigt DOC-Chromatogramme des Permeats der Membran BKMF10 nach verschiedenen Permeatvolumina. Die Chromatogramme zeigen eine besonders deutliche Abnahme der zum Teil hochmolekularen Fraktionen bis zu einer Retentionszeit von 40 min. Demnach stieg der Rückhalt dieser Fraktion besonders stark an. Nach der mechanischen Entfernung des Oberflächenfoulings nahm die Konzentration des hochmolekularen DOC im Permeat wieder zu. Dieser rein optische Eindruck täuscht jedoch, wie eine quantitative Erfassung des Rückhalts jeder einzelnen Fraktion zeigte (s. hierzu auch Abbildung A. 43). Dabei wurde die Konzentration jeder Fraktion nach der in Abschnitt 6.2.2 bereits angewendeten Methode berechnet.

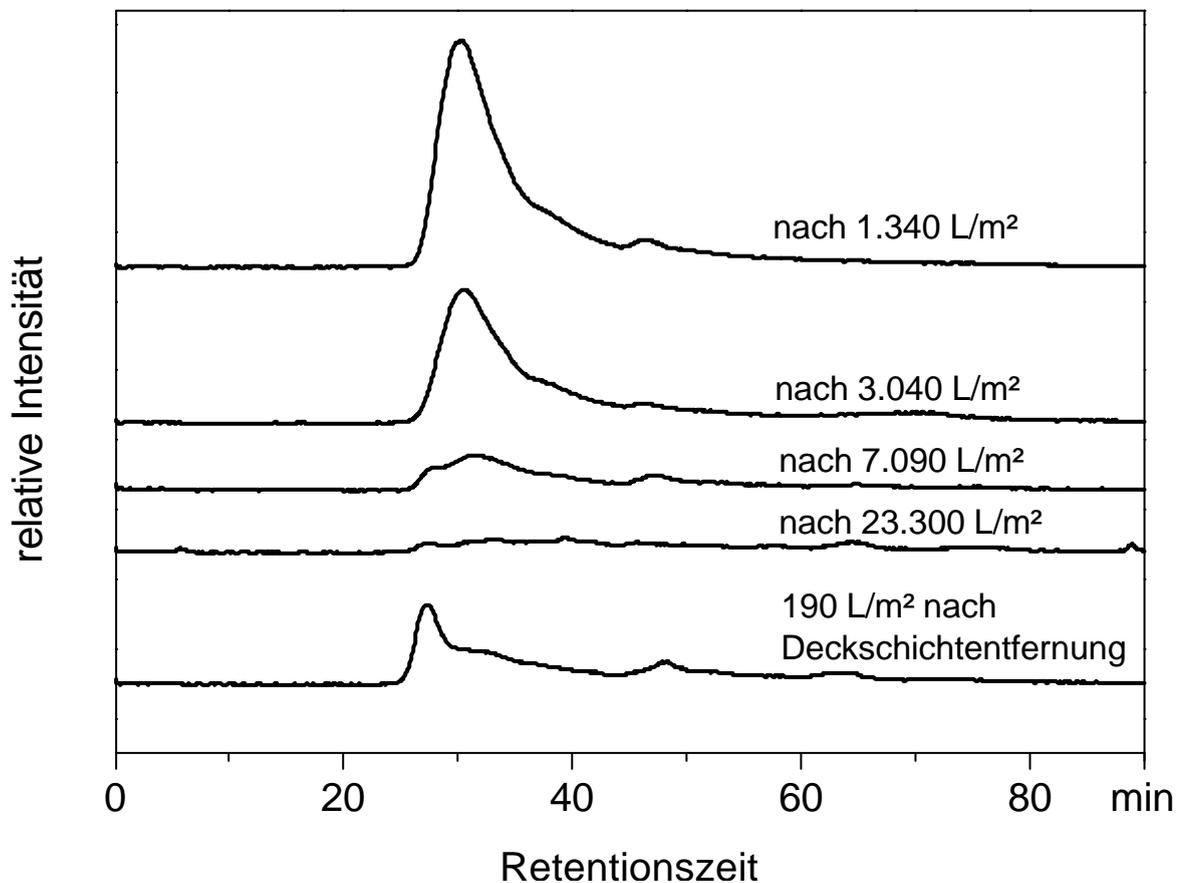


Abbildung 7.17: Gel-Chromatogramme mit DOC-Detektion der Permeate der UF-Membran BKMF10 nach unterschiedlichen Permeatvolumina (Hohlohseewasser).

Der DOC des Hohlohseewassers wurde wie schon zuvor in 3 Fraktionen geteilt. In Abbildung 7.18 und Abbildung 7.19 ist für die Membranen BKMF10 und P005F der Verlauf des Rückhalts jeder einzelnen Fraktion in Abhängigkeit vom Permeatvolumen aufgetragen. Eine Erfassung einzelner Fraktionen im Permeat der Nanofiltration wäre auf Grund der sehr geringen DOC-Konzentration im Permeat nur sehr ungenau gewesen.

Zu Beginn der Filtration mit der Membran BKMF10 erhöhte sich der Rückhalt für alle drei Fraktionen deutlich (bis ca. 3.000 L/m²). Im weiteren Verlauf stiegen die Rückhalte für Fraktion I und II stärker an als für Fraktion III (bis ca. 7.000 L/m²). Dies weist auf eine Verschärfung der Trenngrenze der Membran in dem untersuchten Molmassenbereich hin. Eine Verschärfung der Trenngrenze bedeutet eine überproportionale Zunahme des Rückhalts relativ hochmolekularer Substanzen im Vergleich zu relativ niedermolekularen Substanzen. Gegen Ende des Versuchs, nach einem Permeatvolumen von ca. 23.500 L/m², war der Rückhalt aller drei Fraktionen auf über 90% angestiegen. Insgesamt hatte somit vermutlich auch eine Verschiebung der Trenngrenze zu kleineren Molmassen stattgefunden. Dies konnte aber nicht sicher nachgewiesen werden, da im Rohwasser keine Fraktionen enthalten waren, die geringere Molmassen als Fraktion III aufwiesen. Der sehr starke Rückgang des Rückhalts der Fraktion II nach der Deckschichtentfernung war möglicherweise darauf zurückzuführen, dass der zuvor beobachtete Anstieg des Rückhalts dieser Fraktion vornehmlich auf die Ausbildung der oberflächlichen Deckschicht zurückzuführen war.

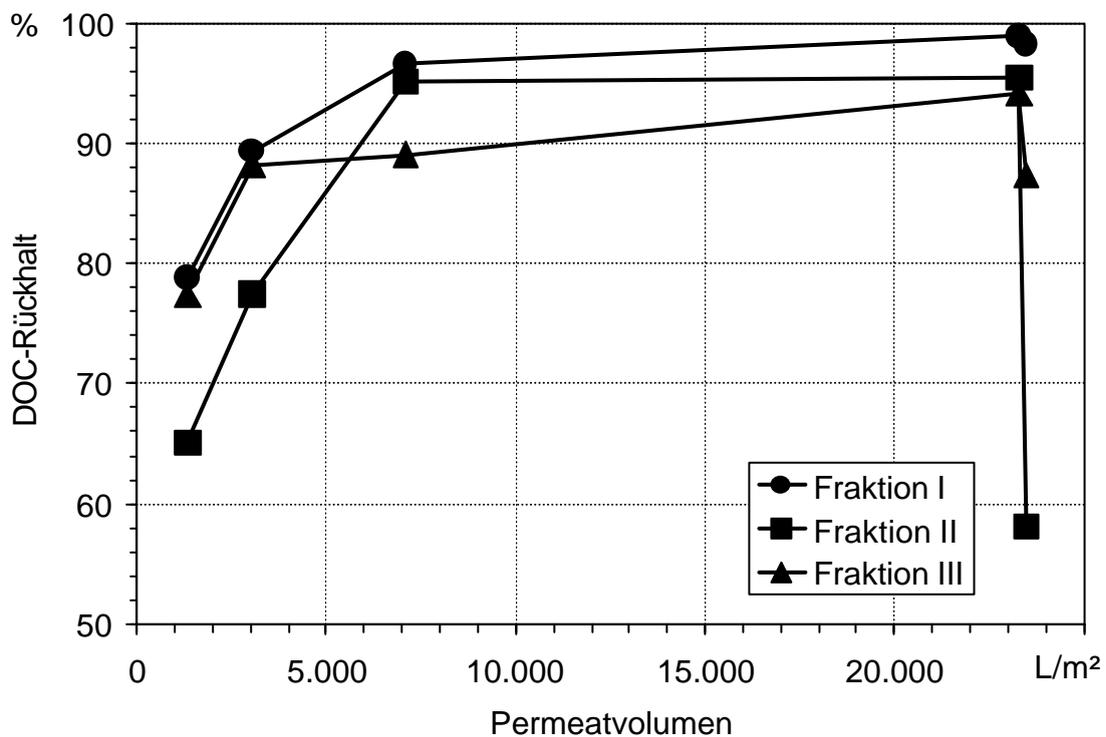


Abbildung 7.18: DOC-Rückhalt einzelner Fraktionen durch die UF-Membran BKMF10 in Abhängigkeit vom Permeatvolumen (Hohlohseewasser). Deckschichtentfernung bei einem Permeatvolumen von 23.500 L/m².

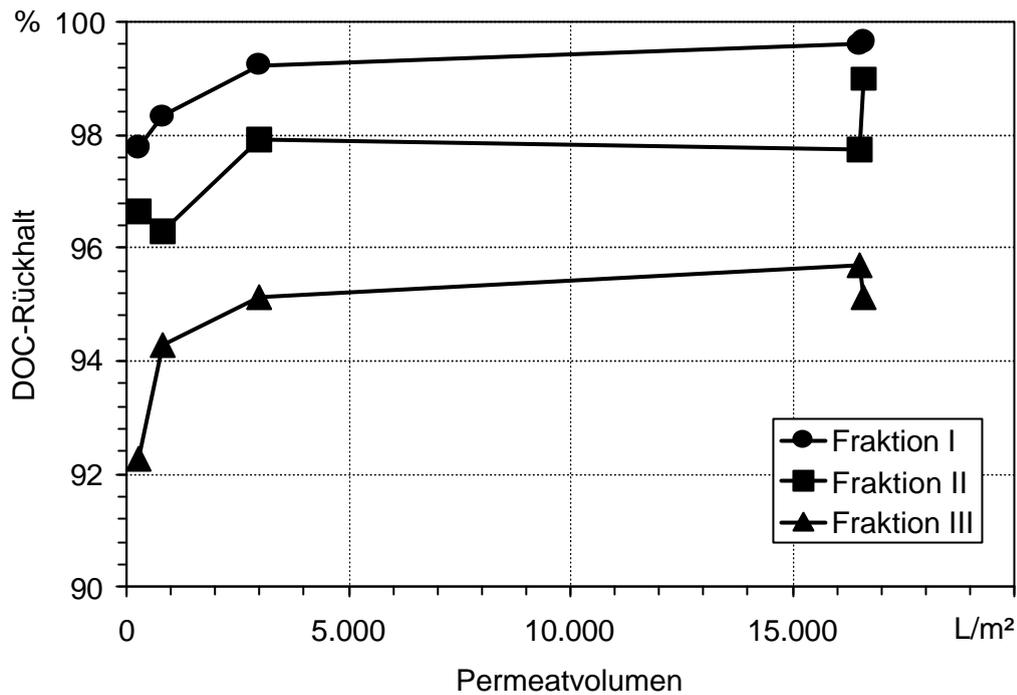


Abbildung 7.19: DOC-Rückhalt einzelner Fraktionen durch die UF-Membran P005F in Abhängigkeit vom Permeatvolumen (Hohlohseewasser). Deckschichtentfernung bei einem Permeatvolumen von 16.500 L/m².

Die Auswertung der DOC-Chromatogramme der Permeate der Membran P005F zeigte einen gleichermaßen starken Anstieg des Rückhalts für alle Fraktionen zu Beginn des Versuches (Abbildung 7.19). Aus den Ergebnissen mit beiden UF-Membranen geht somit hervor, dass die Verdichtung der Porenstruktur, die insbesondere zu Beginn der Filtration stattfand, nicht nur bei der hochmolekularen Fraktion I, sondern bei allen drei Fraktionen einen einheitlichen Anstieg des Rückhalts verursachte. Wendet man diese Beobachtung auf das Porenmodell von UF-Membranen an, so bedeutet dies, dass der Durchmesser aller Poren – egal ob klein oder groß – gleichermaßen abnahm.

Die Veränderung des Rückhalts der Membran P005F nach der Deckschichtentfernung war nur sehr gering und entsprechend wenig aussagekräftig. Der Anstieg der Rückhalts von Fraktion II nach der mechanischen Entfernung des Oberflächenfoulings ging vermutlich auf einen Messfehler zurück.

7.5.2 Rückhalt von Ionen

Für den Rückhalt von Ionen durch eine UF- und eine NF-Membran sind unterschiedliche Mechanismen wirksam (s. Abschnitt 4.4.1 und 4.5.1). Bei der Ultrafiltration sind vornehmlich Wechselwirkungen mit den Porenwänden und Komplexbildung mit hochmolekularen Substanzen für den Salzurückhalt verantwortlich. Letzteres wurde z.B. als Hauptursache für den hohen Ionenrückhalt durch die UF-Membran P005F angenommen (Abschnitt 6.2.6). Bei der Nanofiltration können vor allem 2-wertige Ionen nicht oder nur schlecht in die Membran eindringen, da sie an der Membranoberfläche durch deren Ladung zurückgehalten werden.

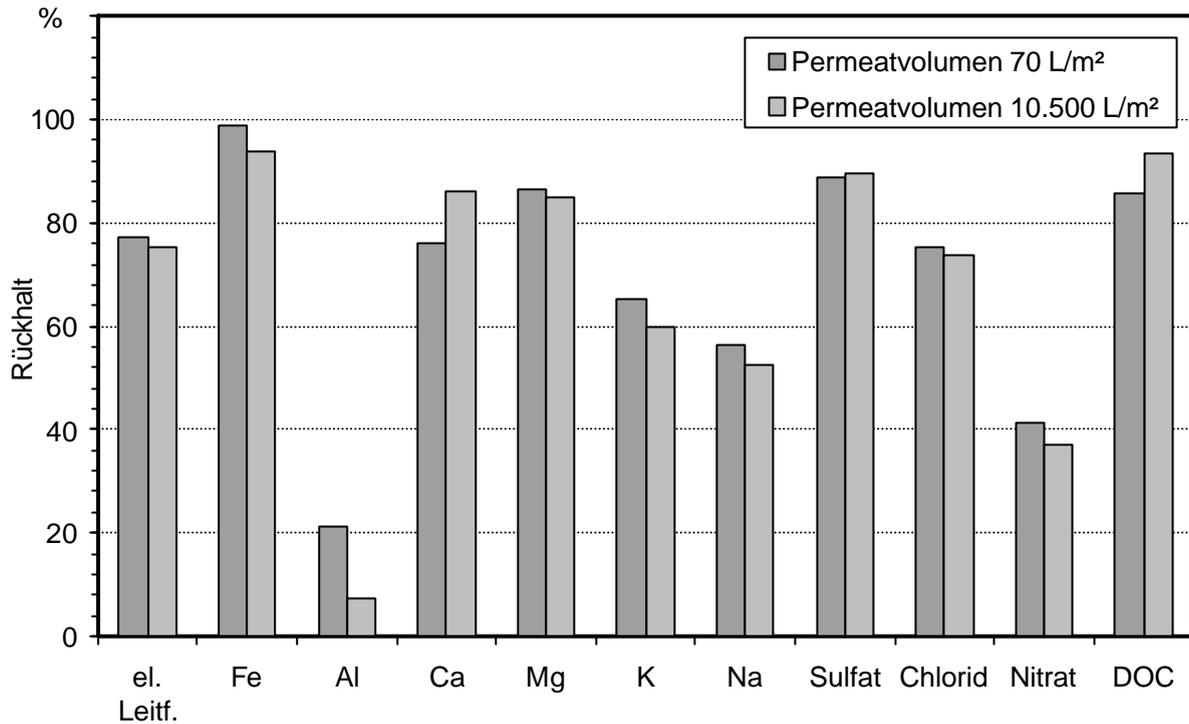


Abbildung 7.20: Rückhalt von Ionen durch die UF-Membran P005F nach verschiedenen Permeatvolumina (WKK-Wasser, Wickelmodulanlage).

Entsprechend dieser unterschiedlichen Rückhaltemechanismen bei beiden Membranen waren auch unterschiedliche Auswirkungen durch das NOM-Fouling auf den Ionenrückhalt zu erwarten. Da zu den Wickelmodulversuchen in der WKK sehr ausführliche Messungen bezüglich des Ionenrückhalts durchgeführt wurden, soll in diesem Abschnitt nur auf die Ergebnisse zu diesen Versuchen eingegangen werden. In Abbildung 7.20 sind der Ionenrückhalt, der Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit und der DOC-Rückhalt bei unterschiedlichen Permeatvolumina für die UF-Membran P005F dargestellt. In dem betrachteten Zeitraum (4 Wochen) fand ein Rückgang der Permeabilität dieser Membran in der Höhe von 71% statt. Dabei wurde eine Abnahme des Rückhalts 2-wertiger Ionen – unabhängig ob Kationen oder Anionen – und eine Zunahme des Rückhalts einwertiger Ionen beobachtet. Parallel dazu zeigte sich auch eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit im Permeat. Neben dem Rückgang des Rückhalts von 2-wertigen Kationen fand gleichzeitig ein Anstieg des DOC-Rückhalts statt. Dies lässt vermuten, dass der Anteil derjenigen Kationen der nach einem Permeatvolumen von 16.000 L/m² zusätzlich permeierte, nicht in Metall-NOM-komplexierter Form vorlag.

Die Vermutung, dass Ladungseffekte zwischen Membranoberfläche und Ionen durch eine Abschirmung der Oberfläche auf Grund von NOM-Fouling reduziert wurden, konnte weder bei den UF- noch bei den NF-Versuchen (s. Anhang, Abbildung A. 55) bestätigt werden. Die Ergebnisse zum Einfluss des Foulings auf den Ionenrückhalt erlaubten abschließend leider keine eindeutigen Aussagen. Auch Vergleiche mit Ergebnissen aus der Literatur

brachten keinen weiteren Aufschluss, da bislang keine systematischen Untersuchungen zu diesem Thema vorliegen.

7.6 Einfluss des Rohwassers auf das NOM-Fouling

Die Filtration mit verschiedenen Rohwässern wurden hauptsächlich in den Wasserwerken unter kontinuierlichen Bedingungen durchgeführt. Im Unterschied zum transmembranen Druck und zur Cross-flow-Geschwindigkeit konnten Basisparameter wie Temperatur, NOM-Konzentration, NOM-Fracht an die Membranoberfläche, Elektrolytgehalt und insbesondere die Konzentration partikulärer Substanzen nicht wie in einem Laborversuch auf einheitliche Versuchsbedingungen jeweils angepasst werden. Somit war das für die verschiedenen Rohwässer sehr unterschiedliche Ausmaß des Foulings nicht nur auf die Eigenschaften der NOM, sondern auf die gesamte Zusammensetzung des Rohwassers und die jeweiligen Betriebsbedingungen vor Ort zurückzuführen. Dieser komplexe Zusammenhang zwischen den einzelnen Parametern erschwerte eine Interpretation der Messwerte erheblich.

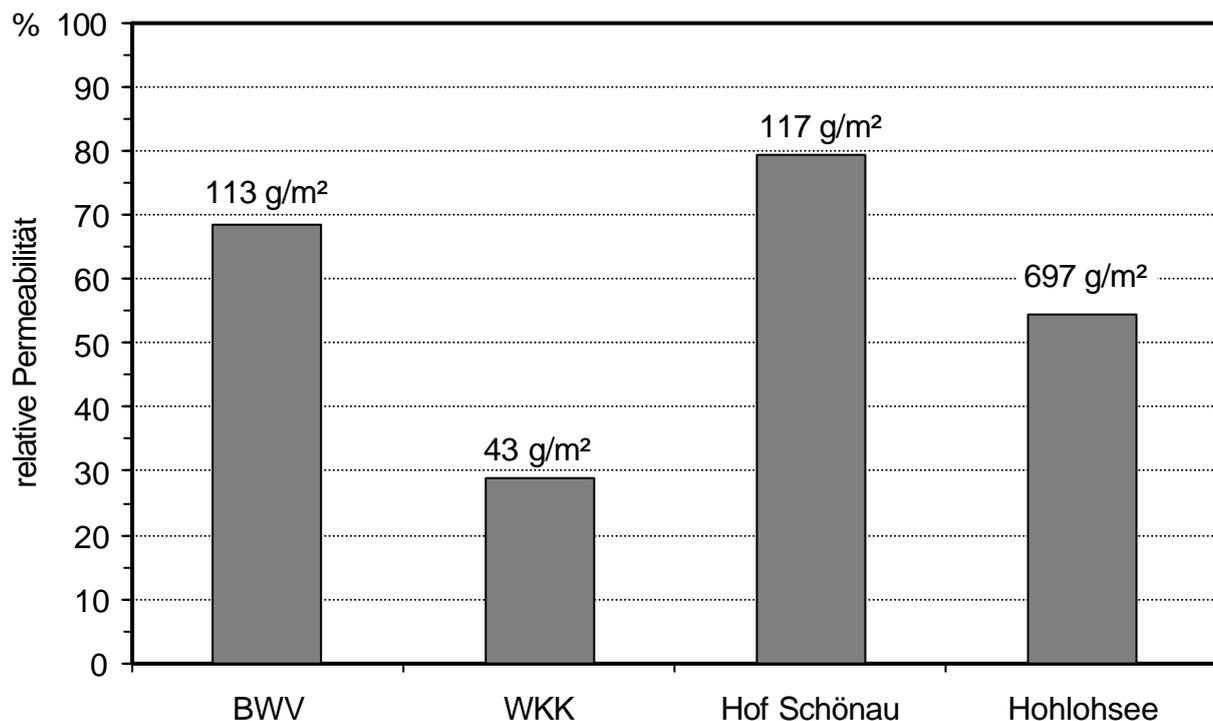


Abbildung 7.21: Relative Permeabilität bei den Untersuchungen mit der Wickelmodulanlage bei der BWV, der WKK und in Hof Schönau sowie mit der Flachkanalmodulanlage mit Hohlohseewasser (Membran P005F, jeweils nach einem Permeatvolumen von ca. 16.000 L/m²; Werte für DOC-Fracht über den Säulen).

Die Verblockung durch verschiedene Rohwässer soll im Folgenden anhand der Untersuchungen mit der Membran P005F diskutiert werden. In Abbildung 7.21 ist hierzu die relative Permeabilität nach einem Permeatvolumen von ca. 16.000 L/m² für die Filtrationsversuche mit unterschiedlichen Rohwässern angegeben. Die Versuche mit Rohwasser der BWV, der WKK und des Wasserwerks Hof Schönau fanden im kontinuierlichen Betrieb mit

der Wickelmodulanlage statt. Die Versuche mit Hohlohseewasser wurden mit der Flachkanalmodulanlage im Labor durchgeführt.

Die Ultrafiltration im Wasserwerk Kleine Kinzig zeigte den stärksten Rückgang der Permeabilität. Die Permeabilität betrug dort am Versuchsende 29% bezogen auf den Anfangswert, wohingegen die Permeabilität bei den übrigen Versuchen nach etwa dem gleichen Permeatvolumen noch zwischen 54 und 79% des Anfangswertes lag. Eine Ursache für die starke Verblockung im Wasserwerk Kleine Kinzig könnte die vergleichsweise geringe Vorbehandlung des Rohwassers gewesen sein (nur Schnellsandfiltration). Bei der BWV fand eine Mikrosiebung und eine Schnellsandfiltration statt, im Wasserwerk Hof Schönau war das Rohwasser der Membrananlage enteisent und entmangant sowie über einen Sicherheitsfilter (50 μm) geleitet worden. Das Hohlohseewasser war vor den Versuchen mit einem 0,45 μm -Filter von Partikeln befreit worden.

Eine weitere Ursache könnte auch der niedrige pH-Wert im Rohwasser der Kleinen Kinzig gewesen sein. Ein relativ niedriger pH-Wert führt zu einem erhöhten NOM-Fouling, da Huminsäuren zum Teil undissoziiert und somit ungeladen vorliegen und somit besser an der Membranoberfläche adsorbieren können (Jucker und Clark, 1994). Als hauptsächliche Ursache scheidet der pH-Wert jedoch sicherlich aus. In diesem Fall hätte die Verblockung der Membran bei den Versuchen mit Hohlohseewasser sehr viel stärker ausfallen müssen, da hier der pH-Wert noch unter demjenigen des WKK-Wassers lag.

Die Ionenstärke des Rohwassers der Kleinen Kinzig war vergleichsweise gering und scheidet somit als Ursache für die Foulingneigung dieses Wassers aus. Nur eine hohe Ionenstärke, wie sie beispielsweise in Mainz vorlag, würde starkes Fouling erklären, da in diesem Fall die NOM-Moleküle ähnlich wie bei einem niedrigen pH-Wert ungeladen vorliegen.

Inwieweit die Zusammensetzung der NOM als Ursache für das sehr unterschiedliche Ausmaß des Foulings in Frage kommt, ist abschließend schwer zu beurteilen. In vorangegangenen Untersuchungen wurde dem hydrophoben und dem hochmolekularen Anteil der NOM, zu dem die Huminsäuren gezählt werden, ein starkes Foulingpotenzial zugeschrieben (Jucker und Clark, 1994; Nyström et al., 1996; Braghetta et al., 1998). Nach der Einteilung des DOC mit Hilfe der LC-DOC-Analyse in einzelne Fraktionen wurden die Huminsäuren der Fraktion I zugerechnet (s. hierzu Tabelle 6.5, Abschnitt 6.3.1). Das Rohwasser der WKK zeigte für diese Fraktion jedoch keinen besonders hohen Anteil im Vergleich mit den übrigen Wässern. Lediglich das Hohlohseewasser lag mit einem Anteil von 82% mit ca. 10% über denjenigen der anderen Wässer. Hier wäre demnach ein besonders hohes Fouling zu erwarten gewesen.

Bei dem hier angestellten Vergleich muss insbesondere bedacht werden, dass bei gleichem Permeatvolumen die NOM-Fracht an die Membranoberfläche aufgrund der unterschiedlichen Rohwasserkonzentrationen auch entsprechend unterschiedlich ausfiel. In Abbildung 7.21 ist deshalb über den Balken die DOC-Fracht in g/m^2 angegeben. Die Fracht ist die Menge an DOC, die im Versuchszeitraum an die Membranoberfläche transportiert wurde, also die DOC-Konzentration auf der Konzentratseite der Membran multipliziert mit

dem Permeatvolumen. Es wurde angenommen, dass die DOC-Fracht ein wesentlicher Parameter für das Ausmaß des Foulings innerhalb einer Filtrationsperiode war. Die DOC-Fracht stand jedoch in keinem Zusammenhang mit der Verblockung der Membranen. So war bei den Versuchen bei der WKK die Verblockung am stärksten, die DOC-Fracht jedoch mit Abstand am geringsten.

Es wird deutlich, dass quantitative Vergleiche zum NOM-Fouling durch unterschiedliche Rohwässer problematisch sind. Die Rückführung auf nur einen Parameter ist letztendlich oft nur spekulativ. Nachdem im Zusammenhang mit der starken Verblockung bei der WKK der pH-Wert, die Ionenstärke, die NOM-Zusammensetzung und die DOC-Fracht als mögliche Ursachen ausgeschlossen werden konnten, ist der starke Rückgang der Permeabilität wohl hauptsächlich auf die geringe Vorbehandlung des Rohwassers zurückzuführen.

7.7 Zusammensetzung der Deckschicht

7.7.1 Kationen

Bislang wurde das Fouling auf der Membran als reines NOM-Fouling betrachtet. Es ist jedoch anzunehmen, dass ein Teil der Deckschicht auf anorganische Ablagerungen zurückzuführen war. So fanden beispielsweise *Mallevalle et al. (1989)* bei der Mikro- und Ultrafiltration von natürlichen Wässern (Grundwasser, Flusswasser, Talsperrenwasser) einen auf die Trockenmasse bezogenen Salzgehalt in der Membrandeckschicht, der denjenigen im Rohwasser deutlich überschritt. Dies bedeutete also eine bevorzugte Ablagerung von anorganischen Substanzen im Verhältnis zu organischen.

Die Bestimmung anorganischer Bestandteile wurde sowohl durch die summarische Messung über den Glühverlust (s. Abschnitt 7.7.2) als auch durch Einzelbestimmungen von ausgewählten Kationen durchgeführt. Zur Messung der Kationenkonzentration in der Deckschicht wurde diese nach der mechanischen Deckschichtentfernung zunächst durch Königswasser ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) aufgeschlossen. Durch die Zugabe der Säuren war somit eine exakte Bestimmung der Anionen Cl^- und NO_3^- nicht mehr möglich. Ebenso wäre eine Messung der SO_4^{2-} -Konzentration mittels der Ionenchromatographie durch die starke Erhöhung der Ionenstärke sehr fehlerbehaftet gewesen. Deshalb wurde lediglich die Bestimmung der Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ und Na^+ mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) vorgenommen.

In Abbildung 7.22 ist das Verhältnis der Kationen zum TOC der jeweiligen Probe dargestellt. Die Werte für die Deckschichten sind das Verhältnis der flächenspezifischen Masse des jeweiligen Kations in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ bezogen auf die flächenspezifische Masse des TOC in mg/m^2 , die Rohwasserwerte sind analog die Verhältnisse der Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{L}$, bzw. in mg/L . Die Messwerte stammen aus den kontinuierlichen Versuchen mit der Flachkanalmodulanlage im Wasserwerk Kleine Kinzig.

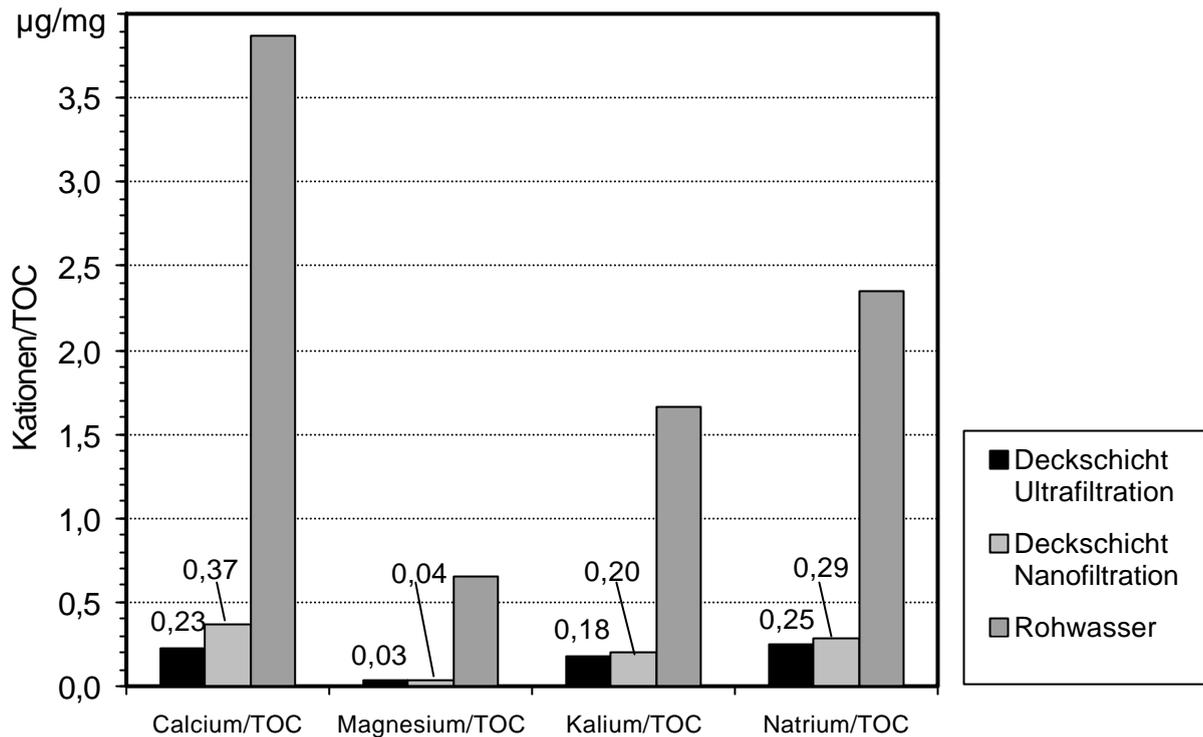


Abbildung 7.22: Anteil der Kationen bezogen auf den TOC in der Deckschicht der NF-Membran (NF200B) und der UF-Membran (P005F) und im Rohwasser, (Flachkanalmodulanlage, Wasserwerk Kleine Kinzig).

Aus Abbildung 7.22 geht ein deutlich geringeres Verhältnis von Kationen und TOC in den Deckschichten als im Rohwasser hervor. Dies bedeutet, dass sich NOM im Gegensatz zu den Kationen bevorzugt auf der Membran abgelagerten. Der geringe Anteil der Kationen in den Deckschichten ging vermutlich auf den im Vergleich zum TOC niedrigeren Rückhalt dieser zurück. Somit blieb die Aufkonzentrierung der Ionen an der Membranoberfläche vergleichsweise gering. Zusätzlich wurde ein Ausfallen von Salzen durch die Anwesenheit der Huminstoffe erschwert. Letztere hielten die Kationen durch Komplexierung in Lösung und könnten weiterhin als Inhibitoren gedient haben. So wurden früher beispielsweise Lignine, die den Huminstoffen ähnlich sind, als Inhibitoren gegen Scaling eingesetzt (Gill, 1996).

7.7.2 Elementaranalyse und Glühverlust

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigten einen etwa dreimal höheren Kohlenstoffanteil in den Deckschichtproben im Vergleich zum Rohwasser. Wie schon aus dem Verhältnis der Kationen zum TOC hervorging, verdeutlicht dies, dass nicht alle Wasserinhaltsstoffe gleichermaßen auf den Membranoberflächen abgelagert wurden. Der hohe Kohlenstoffanteil ging auf organische Verbindungen zurück. Der anorganische Anteil des Kohlenstoffs in Form von Carbonat war in den Deckschichten vernachlässigbar. Dies ging aus den NMR-Spektren der Deckschichten hervor, mit denen organischer und anorganischer Kohlenstoff erfasst werden kann (s. folgenden Abschnitt).

Aus dem Glühverlust konnte näherungsweise ebenfalls der organische Kohlenstoffanteil bestimmt werden. Nimmt man einen Kohlenstoffanteil der NOM von 40% an

(Schnitzer und Kahn, 1972), ergibt sich bei einem Glühverlust von 59% (Deckschicht UF-Wickelmodul) ein Kohlenstoffanteil der Deckschicht von 23,6%. Für die NF-Deckschicht berechnet sich der Kohlenstoffanteil auf 25,2%, für das Rohwasser auf 13,8%. Die Messungen des Kohlenstoffanteils mit Hilfe der Elementaranalyse stehen für die Deckschichten in guter Übereinstimmung mit den Messungen des Glühverlusts. Beim Rohwasser war die Vereinfachung, dass kein Carbonat oder Nitrat vorlag sicher nicht richtig. So zeigte das NMR-Spektrum des Rohwassers einen deutlichen Carbonatanteil (s. Abbildung A. 53) und erklärt somit den zu hohen Kohlenstoffanteil aus der Berechnung des Glühverlustes.

Auf eine Betrachtung der Elementarverhältnisse (H/C und N/C) die Hinweise auf die chemische Struktur der NOM geben können wurde hier verzichtet, da diese nur bei Glühverlusten > 90% zuverlässige Ergebnisse liefert. Die chemische Struktur der NOM wurde wesentlich genauer über die NMR-Spektroskopie ermittelt.

Tabelle 7.2: Elementanteile und Glühverlust des Rohwassers der Kleinen Kinzig sowie der Deckschichten des NF- und UF-Wickelmoduls.

	C %	H %	N %	O, S und Asche %	Glühverlust %
Rohwasser Kleine Kinzig	7,56	1,95	1,34	89,15	34,40
Wickelmodul NF	21,49	4,28	1,17	73,06	63,10
Wickelmodul UF	22,95	4,24	1,44	71,37	59,33

7.7.3 NMR-Analyse

Um einen detaillierten Einblick zu bekommen, welche Bestandteile der NOM sich bevorzugt auf den Membranen abgelagert hatten, wurden Festkörper-NMR-Spektren der gefriergetrockneten Proben des Rohwassers und der Deckschichten der beiden Membranen aufgenommen. Abbildung 7.23 und Abbildung 7.24 zeigen die NMR-Spektren des Rohwassers und der Deckschicht des NF-Wickelmoduls. Auf die Darstellung des Spektrums der Deckschicht der UF-Membran wurde hier verzichtet, da dieses beinahe identisch mit demjenigen der NF-Deckschicht waren (s. Abbildung A. 54).

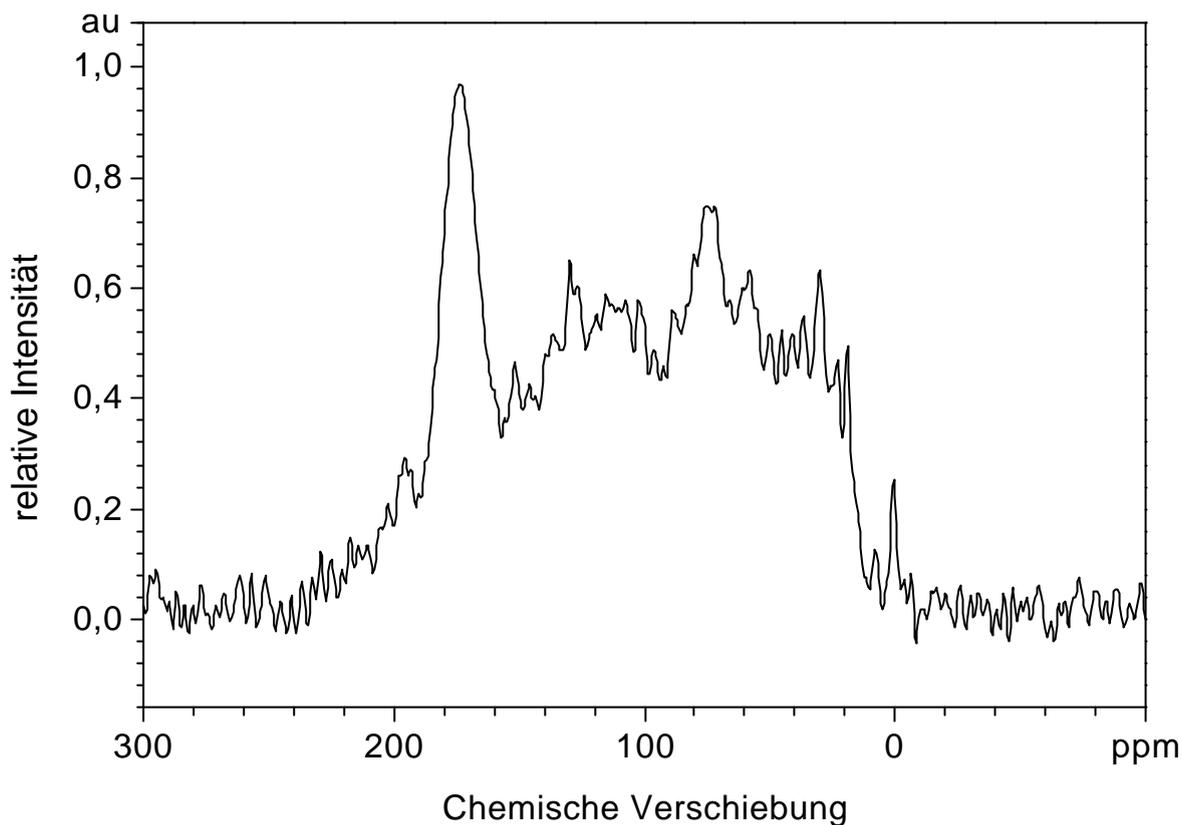


Abbildung 7.23: ^{13}C MAS NMR-Spektrum des Rohwassers der Kleinen Kinzig (Signal des Carbonats wurde durch Subtraktion einer angepassten Gauß-Funktion entfernt.)

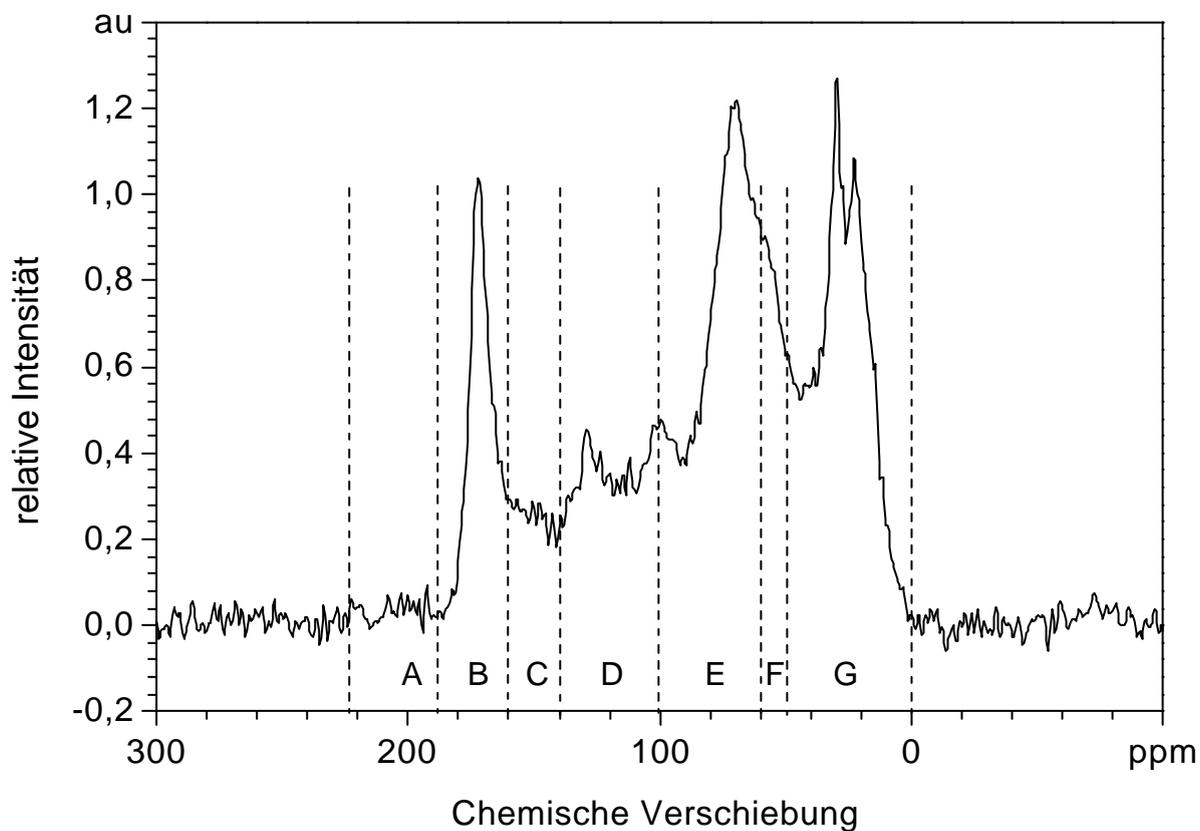


Abbildung 7.24: ^{13}C MAS NMR-Spektrum der Deckschicht des NF-Wickelmoduls.

In Abbildung 7.24 sind die Integrationsbereiche der jeweiligen Strukturelemente gekennzeichnet. Die Zuordnung der Kennzeichnungen und die Anteile des Kohlenstoffs für die Strukturelemente für das Rohwasser und die Deckschichtproben finden sich in Tabelle 7.3. Die quantitative Auswertung der Integrationsbereiche wurde mit Hilfe der Software „Origin 6.0“ durchgeführt.

Die Signale bei 70 und 102 ppm in den Spektren der Deckschichten sind überwiegend Kohlenhydrat-Strukturen zuzuordnen. Die stark ausgeprägte Signalschulter des Kohlenhydrat-Signals (70 ppm) im Bereich der Überlappungsregion deutet im Zusammenhang mit dem hohen N-Gehalt (Elementaranalyse: N/C-Verhältnis = 0,05) auf einen hohen relativen Anteil an N-substituierten Zuckern und α -Kohlenstoff von Aminosäuren hin. Solche Verbindungen sind z. B. in bakteriellen Zellwänden (Murein: N-acetylierte Zucker und Interpeptidbrücken) zu finden. Das intensive Methylgruppen-Signal bei 23 ppm bestärkt diese Annahme.

Das intensive schmale Signal bei 30 ppm ist auf langkettige *n*-Alkan-Verbindungen zurückzuführen. Diese liegen vorwiegend in Form von Fettsäuren vor. Das Signal im chem. Verschiebungsbereich der Aromaten bei 129 ppm ist ebenfalls sehr schmal. Es ist unsubstituierten sp^2 -hybridisierten C-Atomen zuzuordnen. Somit kann auf das Vorhandensein von ungesättigten Fettsäuren geschlossen werden. Im NOM finden sich diese Fettsäuren häufig verestert mit Phenylpropan-Derivaten als Abbauprodukte von Suberinen und Cutinen, die zu den dauerhaftesten polymeren Naturstoffen gehören.

Der relative Anteil an Carboxylfunktionen (Signalmaximum bei 172 ppm) ist in den Deckschichtproben deutlich geringer (12%) als in der Rohwasser-Probe (19%). Zieht man die NMR-spektroskopischen Ergebnisse aus dem Überlappungsbereich (hoher Anteil an Amid-Verbindungen) und chemischen Verschiebungsbereich der Aliphaten (hoher Ester-Anteil) hinzu, so findet man einen deutlich geringeren Gehalt an freien Carboxylgruppen in den Deckschicht-Proben im Vergleich zur Rohwasser-Probe (Abbildung 7.23 und Abbildung 7.24).

In den Deckschichten sind also überwiegend hochmolekulare („partikulär, weniger gut löslich“) weniger modifizierte Polysaccharide etwa aus bakteriellem Zellmaterial und hochmolekulare refraktäre Pflanzenrückstände wie etwa derivatisierte Suberine und Cutine angereichert. In der Rohwasser-Probe ist dagegen von einem sehr hohen Anteil an hoch modifizierten, gut löslichen, aromatischen Verbindungen, die wahrscheinlich aus Phenylpropan-Einheiten (Ligninen) entstanden sind, auszugehen. Es darf jedoch nicht übersehen werden, dass mit Hilfe der NMR-Analyse nur die Zusammensetzung der Substanzen auf der Membranoberfläche betrachtet werden konnte. Welche Substanzgruppen sich innerhalb der Membran in Form von Porenfouling ablagerten, wurde hier nicht untersucht. Aufgrund der Trenngrenzen der Membranen wurden sicherlich keine partikulären Substanzen im Membraninneren abgelagert. Vielmehr ist hier von einer bevorzugten Ablagerung von gelösten organischen Verbindungen (DOM), vermutlich Huminstoffen auszugehen (s. a. Abschnitt 4.7.5).

Tabelle 7.3: Anteile des Kohlenstoffs in den jeweiligen Strukturelementen am gesamten organischen Kohlenstoff (Summe aller Anteile in den Strukturelementen) im Rohwasser der Kleinen Kinzig sowie in den Deckschichten des NF- und UF-Wickelmoduls.

Strukturelemente		chemische Verschiebung <i>ppm</i>	Rohwasser %	Deckschicht NF %	Deckschicht UF %
A	Carbonylgruppen	190 bis 225	5,7	1,2	1,8
B	Carboxylfunktionen	160 bis 190	19,0	11,9	12,1
C	O-/N-substituierte Aromaten	140 bis 160	8,0	5,1	4,2
D	C-/H-substituierte Aromaten	100 bis 140	21,8	14,2	13,1
E	O-Alkyl-Kohlenstoff	60 bis 100	23,2	29,6	33,5
F	Überlappungs-Region	50 bis 60	5,4	7,9	7,9
G	Aliphaten	0 bis 50	16,9	30,2	27,5

7.7.4 Biofouling

Bei der Membranfiltration natürlicher Wässer kann ein wesentlicher Teil des Foulings auf Biofouling, das heißt auf Anlagerung und Wachstum von Mikroorganismen zurückgeführt werden (*Keller und Bierwagen, 2001; Speth et al., 1998; Flemming, 1995*). Neben der Verblockung der Membran durch einen Biofilm kann auch die Membran selbst durch mikrobiellen Abbau beschädigt, bzw. zerstört werden.

Die bakterielle Zusammensetzung der Deckschicht ist deshalb von grundlegender Bedeutung, da sie Auskunft darüber geben kann, ob sich die durch das Rohwasser vorgegebene bakterielle Biozönose auf der Membranoberfläche im Laufe der Filtration verändert hat. Daraus könnten z.B. Rückschlüsse gezogen werden, ob die Membran selbst den Bakterien als Nährstofflieferant dient. Eine relativ junge Methode zur Charakterisierung der mikrobiellen Zusammensetzung von Biofilmen ist die Fluoreszenz in-situ Hybridisierung (FISH). Mit ihr ist die Detektion von Mikroorganismen mit spezifischen Eigenschaften über fluoreszierende Gensonden möglich. Eine genaue Beschreibung der Methode ist dem Abschnitt 5.8.7 zu entnehmen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden Gensonden zur Detektion von Bakterien, also Prokaryoten eingesetzt. Dabei sollten insbesondere Unterschiede in den Deckschichten auf NF- und UF-Membranen und Veränderungen im Laufe des insgesamt mehrwöchigen Versuchszeitraums erfasst werden.

Wie bereits im vorigen Abschnitt gezeigt, kann neben den Wasserinhaltsstoffen die Temperatur eine wichtige Rolle für das Ausmaß von Biofouling spielen. Um bei einer möglichst realistischen Temperatur (5 bis 10°C) und außerdem unter kontinuierlichen Bedingungen, wie sie in der Trinkwasseraufbereitung vorliegen, zu arbeiten, wurden die Untersuchungen mit *FISH* im Rahmen der kontinuierlichen Versuche mit der Flachkanalmodulanlage im Wasserwerk Kleine Kinzig durchgeführt.

Die Versuche wurden mit den Membranen NF200B und P005F durchgeführt. Da für die bakterielle Untersuchung nur die mechanisch entfernte Deckschicht zur Verfügung stand, konnte die mikrobielle Zusammensetzung nur von der oberflächlichen Deckschicht und nicht von den Ablagerungen im Membraninneren bestimmt werden.

Die verwendeten Gensonden wurden unter dem Epifluoreszenzmikroskop durch ihre Farbe unterschieden. So wurden mit ALF-Sonden und einer entsprechenden Fluoreszenzmarkierung Bakterien der α -Unterklasse, mit BET-Sonden analog Bakterien der β -Unterklasse und mit GAM-Sonden Bakterien der γ -Unterklasse der Proteobakterien farbig markiert. Eine Zuordnung bestimmter Bakterien zu den Unterklassen ist im Anhang in Tabelle A. 3 gegeben. Durch Verwendung von Farbfiltern konnten Bilder von jeweils nur einer Sonde, also einer Gruppe von Bakterien aufgenommen werden. Der DAPI-Farbstoff, der als DNA-Farbstoff unspezifisch alle Bakterien einfärbt, diente zur Bestimmung der Gesamtzellzahl. Bei Verwendung eines geeigneten Filters konnte auch dieser Farbstoff getrennt erfasst werden.

In Abbildung 7.25 sind beispielhaft die Aufnahmen von DAPI, BETCy3, GAMCy5, ALFF und ein Kombibild aus den 4 Einzelbildern der UF-Membran P005F nach 5-tägigem Betrieb in der Flachkanalmodulanlage im Wasserwerk Kleine Kinzig dargestellt. Dunkle Bereiche sind die fluoreszierenden Gensonden. Die schwache Fluoreszenz des Markers Cy5 erforderte bei der GAMCy5-Aufnahme eine Aufhellung des Originalbildes. Dies machte sich auf dem Negativbild in einer starken Hintergrundschattierung bemerkbar. Die weiteren Aufnahmen, die in diesem Abschnitt diskutiert werden, sind Abschnitt A.5 im Anhang zu entnehmen.

Bezüglich der Bakterienzusammensetzung unterschieden sich die NF und die UF-Membran nur wenig. Auffällig war jedoch eine Veränderung der Populationszusammensetzung mit der Zunahme der Deckschicht bzw. mit zunehmendem Alter der Deckschicht. Nach 5 Tagen Filtrationsdauer dominierten bei beiden Membranen vor allem Bakterien der γ -Unterklasse der Proteobakterien. Bakterien der α - und β - Unterklasse waren in geringeren Konzentrationen vorhanden. Abbildung 7.25 zeigt die *FISH*-Aufnahmen für die UF-Membran nach 5 Tagen. Die mit dem Mikroskop erhaltenen Bilder der ersten Deckschichtprobe der NF-Membran waren schwierig auszuwerten, da die Deckschicht sehr gering war und kaum Bakterien zu finden waren (Anhang, Abbildung A. 2).

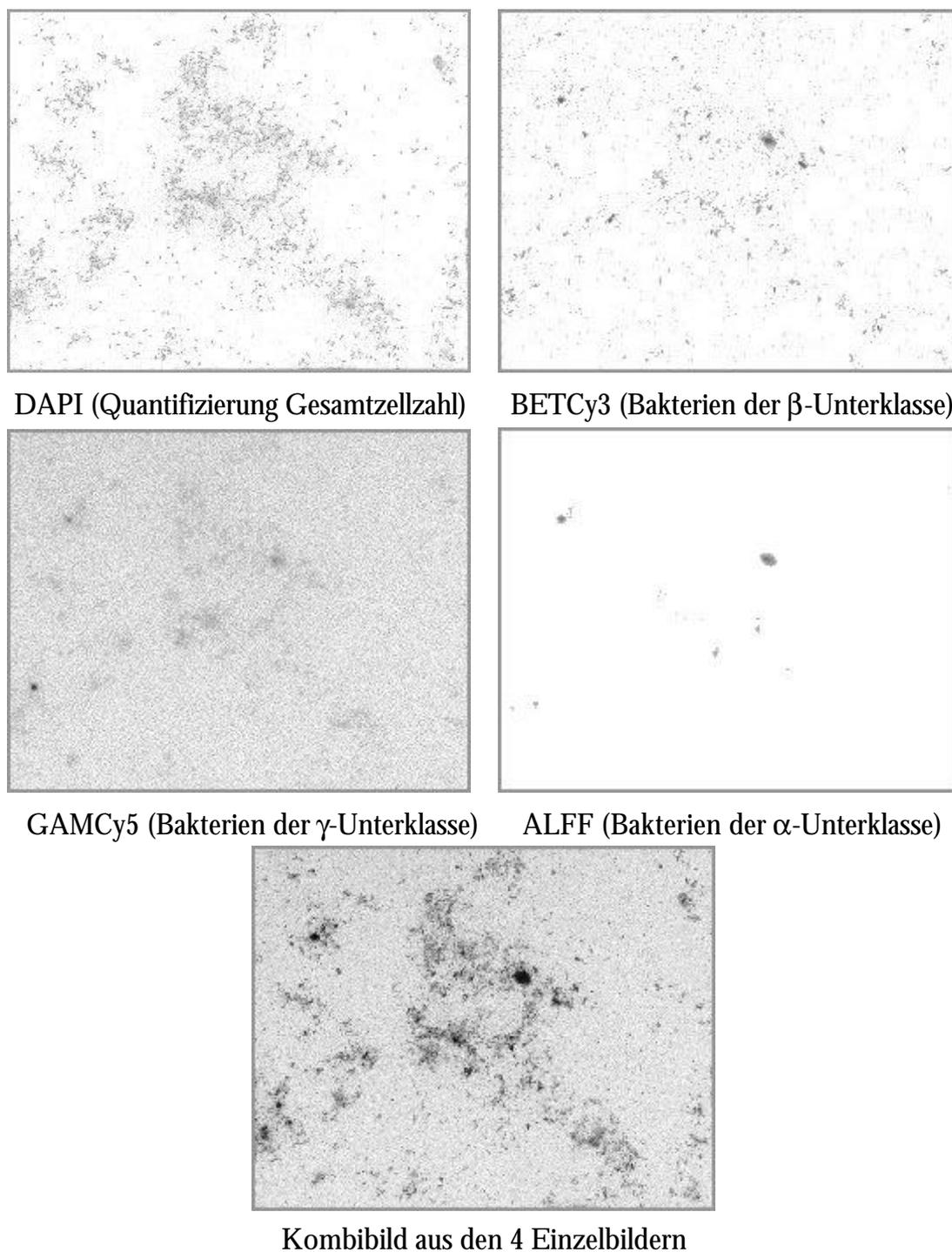


Abbildung 7.25: FISH-Aufnahmen der Deckschicht der UF-Membran nach 5-tägigem Betrieb im Wasserwerk Kleine Kinzig (Permeatvolumen 4.100 L/m²).

Die Aufnahmen der jungen Deckschichten zeigten jedoch eine klare Dominanz von stäbchenförmigen Bakterien (Abbildung 7.26). Bei den Stäbchen könnte es sich um Pseudomonaden (z.B. *Pseudomonas diminuta*) gehandelt haben, die vor allem im Trinkwasserbereich zu finden sind. Nach *Flemming (1995)* lagern sie sich bevorzugt an Membranen an. Da diese Pseudomonaden Flagellen besitzen, können sie aktiv die laminare Grenzschicht an der Membranoberfläche erreichen und sich auf der Membran ansiedeln. Bei den Bakterien handelte es sich um gramnegative Stäbchen der γ - Unterklasse der Proteobakterien. Die Domi-

nanz der Stäbchenbakterien, die über die unspezifische DAPI-Bestimmung festgestellt worden war, steht also in Übereinstimmung mit dem hohen Anteil der γ -Bakterien in den jungen Deckschichten, der über die spezifischen Sonden bestimmt worden war.

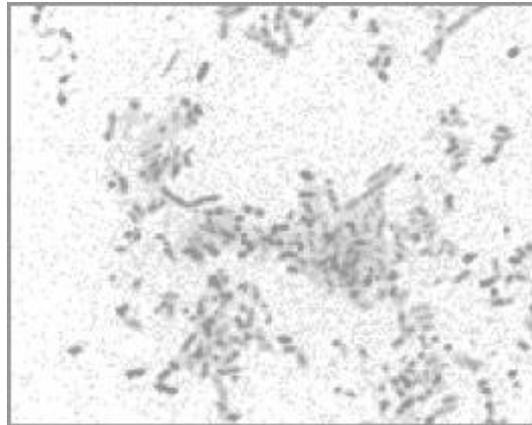


Abbildung 7.26: Ausschnitt aus der DAPI-Aufnahme der Deckschicht der UF-Membran nach 5-tägigem Betrieb.

Mit zunehmendem Alter bzw. zunehmender Dicke der Deckschicht ging der Anteil an γ -Bakterien zugunsten der α - und β -Bakterien zurück. Bei der UF-Membran war nach 33-tägigem Betrieb die β -Unterklasse und bei der NF-Membran die α -Unterklasse der Proteobakterien dominierend. Der Unterschied zwischen der α - und β -Unterklasse war jedoch nur sehr gering und könnte auch durch die zufällige Auswahl der Bildausschnitte bedingt gewesen sein. Weiterhin wurde beobachtet, dass die zu Beginn vorhandenen Einzelbakterien und kleinere Zellagglomerate im Laufe der Zeit einem dicken Belag wichen, in dem die Bakterien in extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) eingeschlossen waren und kaum noch einzelne Bakterien unterschieden werden konnten.

Die Verschiebung der Bakterienzusammensetzung zu Gunsten der α - und β -Unterklasse könnte zum einen durch eine Überlegenheit dieser Bakterien im Konkurrenzkampf mit den γ -Bakterien begründet sein. Es ist aber auch denkbar, dass diese beiden Gruppen im Wasser selbst dominant waren und die γ -Bakterien nur in der Anfangsphase der Besiedelung dominierten, da sie über bessere Anhaftungsmechanismen verfügen. Dafür sprechen die Ergebnisse eines Dead-End-Filtrations-Versuchs mit einer UF-Membran (P005F), bei der die Zusammensetzung der Bakterien im Rohwasser untersucht wurde. Hierfür wurde die UF-Membran für 12 d im Dead-End-Modus betrieben und anschließend die Deckschicht bezüglich ihrer Bakterienzusammensetzung untersucht. In dieser Deckschicht waren die γ -Bakterien nur in geringer Anzahl vorhanden, während α - und β -Bakterien dominierten. Auf Grund dessen, dass mit der Dead-End-Filtration alle Bakterien, die an die Membranoberfläche transportiert und somit auch dort abgelagert wurden und weiterhin γ -Bakterien in der Minderheit waren, können für die Flachkanalmodule folgende Schlussfolgerungen gezogen werden: γ -Bakterien bildeten auf den Membranen in den Cross-flow-Modulen zunächst

einen Primärbiofilm, da sie sich auf Grund ihrer speziellen Eigenschaften gut an Membranen anlagern konnte. Im weiteren Verlauf hafteten sich auch Bakterien der α - und β -Unterklasse an, so dass sich nach längerer Filtrationszeit ein Biofilm auf der Membran ausbildete, der sich in seiner Zusammensetzung nicht von der Verteilung der Bakterien im Rohwasser unterschied. Es kann weiterhin vermutet werden, dass die Membran selbst nicht als Nahrungsquelle für die Bakterien diente. Dies hätte sicherlich zu einer Beschädigung der Membran und möglicherweise zu einer Veränderung der jeweiligen Anteile der einzelnen Spezies im Vergleich zum Rohwasser geführt.

Das Wachstum der Bakterien nach Ablagerung auf der Membran fiel vermutlich relativ gering aus. Dafür sprach die geringe Bakterienaktivität, die über CTC/DAPI-Messungen erfasst wurde. In der Deckschicht auf der Dead-End-Membran war die Aktivität leicht höher als in den Cross-flow-Modulen. Dies könnte auf einen geringeren Stress im Dead-End-Modul zurückgehen, da hier keine Überströmung des Biofilms vorlag.

Archae-Bakterien, die vor allem unter anaeroben Bedingungen auftreten, konnten nur selten nachgewiesen werden. Auffällig war jedoch eine hohe Konzentration an *Archaea* in der Deckschicht einer UF-Membran. Das Flachkanalmodul war vor der Probennahme für 12 Tage ausgeschaltet gewesen. Eventuell hatten sich dadurch anaerobe Bedingungen eingestellt, die ein Wachstum der *Archaea* begünstigt hatten.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

In Gewässern vorhandene natürliche organische Substanzen (NOM) müssen aus Rohwässern der Trinkwasseraufbereitung entfernt werden, da sie die Effektivität der konventionellen Aufbereitungsprozesse beeinträchtigen. Bei der Desinfektion mit Chlor aus NOM werden außerdem gesundheitsschädliche Desinfektionsnebenprodukte wie Trihalogenmethane (THM) gebildet. Um diese Nachteile zu minimieren und dem Verbraucher qualitativ hochwertiges Trinkwasser zu liefern, müssen NOM aus den Rohwässern weitestgehend entfernt werden. Die NOM-Entfernung mit Hilfe der Membranfiltration hat gegenüber konventionellen Verfahren Vorteile wie z.B. konstante Produktqualität und hohe Betriebssicherheit. Ein wesentlicher Nachteil ist allerdings die Neigung zur Verblockung der Membranen durch die Bildung von Deckschichten durch das sogenannte Fouling.

Ziel dieser Arbeit war es, unter möglichst realen Bedingungen die Entfernung von NOM mit Hilfe der Nanofiltration (NF) und der Ultrafiltration (UF) zu untersuchen sowie die Art und Ursachen für das Fouling der Membranen durch NOM zu analysieren.

Der erste Teil der Arbeit befasste sich mit der Entfernung von NOM aus unterschiedlichen Rohwässern durch eine NF- und eine UF-Membran in Filtrationsversuchen mit einer Pilotanlage im halbtechnischen Maßstab in drei Wasserwerken unter Verwendung von Spiralwickelmodulen. Der Rückhalt wurde über verschiedene trinkwasserrelevante Parameter wie dem DOC (gelöster organischer Kohlenstoff) oder dem Trihalogenmethan-Bildungspotenzial (THM-BP) quantifiziert. Die weitergehende Charakterisierung der NOM erfolgte durch die Flüssigkeitschromatographie mit anschließender Detektion des organischen Kohlenstoffs (LC-DOC). In einem zweiten Arbeitsabschnitt wurde das Fouling durch NOM in Flachkanalmodulen untersucht, wobei die Strömungsbedingungen in Wickelmodulen nachgestellt wurden. Um das Ausmaß des Foulings auf der Membranoberfläche (Oberflächenfouling) und im Membraninneren (Porenfouling) zu quantifizieren, wurde eine Methode zur mechanischen Deckschichtentfernung entwickelt, die eine vollständige und ausschließliche Entfernung des Oberflächenfoulings ermöglichte. Die Zusammensetzung der Deckschichten wurde u.a. durch die Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie, mit der die Strukturelemente von organischen Substanzen analysiert werden können, untersucht.

Bestimmung der Trenngrenzen

Um vor den Versuchen mit den natürlichen Wässern die verwendeten Membranen zu charakterisieren, wurden u.a. deren Trenngrenzen mit Hilfe eines Gemisches von Modellsubstanzen und unter Verwendung der LC-DOC-Analyse bestimmt. Es ergaben sich Trenngrenzen von ca. 300 g/mol für die NF-Membran NF200B und 1.850 g/mol für die UF-Membran P005F.

NOM-Rückhalt

- Die NF-Membran zeigte, entsprechend ihrer Trenngrenze, einen beinahe vollständigen Rückhalt der NOM. Bei den Filtrationsversuchen im Wasserwerk Hof Schönau wurde mit dieser Membran der DOC und der SAK₂₅₄ (spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm) um 95 bis 98% verringert. Die Versuche mit weiteren Rohwässern zeigten keine signifikante Abweichung von diesem hohen Rückhalt. Der insgesamt hohe NOM-Rückhalt äußerte sich auch in einer nahezu kompletten Elimination der AOX- und THM-Präkursoren durch diese Membran (AOX: Summe aller an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Halogene).
- Der Rückhalt der UF-Membran fiel auf Grund deren höherer Trenngrenze zum Teil deutlich geringer aus. Es zeigte sich, dass die Rohwassereigenschaften einen starken Einfluss auf den Rückhalt dieser Membran hatten. Diese Eigenschaften waren im Wesentlichen durch die verschiedenen elektrischen Leitfähigkeiten der Rohwässer und zum Teil durch unterschiedliche Molmassenverteilungen der NOM gekennzeichnet. Wie aus vorangegangenen Untersuchungen hervorgeht, führt eine hohe elektrische Leitfähigkeit durch die Kompression der elektrischen Doppelschicht zu einer Verkleinerung der NOM-Moleküle. Die geringe elektrische Leitfähigkeit des Hohlohseewassers und dessen hoher Anteil an hochmolekularen Huminstoffen erklärte den mit 97% beinahe vollständigen Rückhalt durch die UF-Membran. Die hohe elektrische Leitfähigkeit bei den Versuchen in Hof Schönau bewirkte einen entsprechend niedrigen NOM-Rückhalt von 53%.
- Der detaillierte Vergleich des Rückhalts der einzelnen NOM-Fractionen aus der Ultrafiltration durch die LC-DOC/UV-Analyse zeigte, dass der DOC-Rückhalt mit zunehmender DOC-spezifischer UV-Absorption (SUVA) zunimmt. Dies hat zur Konsequenz, dass der Rückhalt von Einzelfractionen mit Hilfe der LC-DOC/UV-Analyse vorhergesagt werden kann.
- Der deutlich höhere Rückhalt hochmolekularer Fractionen im Vergleich zu niedermolekularen Fractionen durch die Ultrafiltration bewirkte einen entsprechend guten Rückhalt der vornehmlich hochmolekularen Präkursoren von Desinfektionsnebenprodukten. Weiterhin zeigte sich im Permeat der Ultrafiltration im Vergleich zum Rohwasser eine erhöhte spezifische Adsorbierbarkeit der NOM an Aktivkohle. Bei einer der Ultrafiltration nachgeschalteten Aktivkohlefiltration, die zur Entfernung des verbleibenden DOC dient, kann man aufgrund der guten Adsorbierbarkeit des

DOC im Permeat von verhältnismäßig hohen Standzeiten der Aktivkohlefilter ausgehen.

Ionenrückhalt

- Die NF-Membran hielt einwertige Anionen zwischen ca. 15% und 50% zurück, einwertige Kationen durchweg etwa zur Hälfte, zweiwertige Kationen bis zu 90% und das zweiwertige Sulfatanion mit über 97% fast vollständig zurück. Die Ergebnisse stehen insgesamt in guter Übereinstimmung mit der Literatur.
- Bei der UF-Membran fiel die Trennleistung erwartungsgemäß geringer aus. Allerdings wurde unter bestimmten Bedingungen Sulfat bis etwa zur Hälfte und Calcium zu 2/3 zurückgehalten.
- Mit beiden Membranen wurde in der vorliegenden Arbeit ein zum Teil mehr als doppelt so hoher Ionenrückhalt gemessen, als von den Membranherstellern angegeben, was auf die Bildung von NOM-Metall-Komplexen zurückgeführt werden kann, da diese besser als einzelne Ionen zurückgehalten werden.

NOM-Fouling

Für die Untersuchungen zum NOM-Fouling wurde neben den beiden bereits in den Wasserwerken eingesetzten Membranen eine weitere, vergleichsweise durchlässige UF-Membran des Typs BKMF10 mit einer Trenngrenze von ca. 8.000 g/mol verwendet.

- Der Vergleich mit der NF-Membran zeigte: Bei der Filtration von Hohlohseewasser ging der Permeatfluss bei gleichem Permeatvolumen bei den wesentlich durchlässigeren UF-Membranen um das Doppelte (P005F) bzw. das Dreifache (BKMF10) zurück. Dieser Rückgang lässt sich auf ein Verblocken der Membranstruktur zurückführen.
- Die Bestimmung des Oberflächen- und Porenfoulings nach der mechanischen Deckschichtentfernung ergab für den Anteil des Porenfoulings am gesamten Fouling mit 28% (NF), 69% (P005F) und 85% (BKMF10) ähnliche Verhältnisse wie beim Rückgang des Permeatflusses. Das starke Porenfouling der UF-Membranen konnte durch rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Membranquerschnitte der gefoulten Membranen bestätigt werden. Es ließ sich zeigen, dass die NOM in die UF-Membran eingedrungen waren, wobei Wechselwirkungen mit den Porenwänden nicht nur den Rückhalt der NOM, sondern teilweise auch deren Adsorption bewirkten. Bei der NF-Membran fand der Rückhalt der NOM hauptsächlich an der Membranoberfläche statt, wodurch ein Verblocken der Poren weitestgehend ausblieb. Das hohe Maß an Porenfouling der UF-Membranen zeigte, dass bei diesen Membranen weniger die Vorgänge an der Membranoberfläche, sondern vielmehr Adsorptionsprozesse innerhalb der Membran das Ausmaß des Foulings dominierten. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der in der Literatur vielfach angetroffenen

Schlussfolgerung, nach der die Oberflächeneigenschaften der Membran, wie Ladung oder Hydrophobizität primär das Ausmaß des Foulings bestimmen.

- Das NOM-Fouling führte bei den UF-Membranen zum Teil zu einem starken Anstieg des NOM-Rückhalts. Dies ist hauptsächlich auf das Porenfouling zurückzuführen, da der DOC-Rückhalt nach der Deckschichtentfernung kaum bzw. nur sehr gering abnahm. Der Anstieg des DOC-Rückhalts führte bei der Membran P005F zu einer Zunahme des Oberflächenfoulings mit zunehmender Filtrationsdauer, wobei hochmolekulare NOM-Fraktionen nicht mehr in die Membran eindringen konnten und sich auf der Oberfläche ablagerten.
- Die Untersuchung der Permeate der UF-Membranen mit Hilfe von LC-DOC-Messungen zeigte, dass die Verdichtung der Porenstruktur den Rückhalt bei allen NOM-Fraktionen gleichermaßen erhöhte. Auf das Porenmodell von UF-Membranen angewendet bedeutet dies, dass der Durchmesser aller Poren – egal ob klein oder groß – durch das NOM-Fouling gleichermaßen abgenommen hatte.
- Die Untersuchung der Abhängigkeit zwischen dem Ionenrückhalt und dem Fouling zeigten zwar geringe Zu- und Abnahmen im Rückhalt mit zunehmender Filtrationsdauer; diese konnten jedoch nicht zufriedenstellend über eine Ladungsabschirmung der Membranoberfläche durch NOM erklärt werden. Auch die Bildung von NOM-Metall-Komplexen lieferte keine überzeugende Begründung für die Änderungen des Rückhalts mit zunehmendem Fouling.
- Weder der Permeatfluss noch das durchgesetzte Permeatvolumen oder der Verblockungszustand der Membranen hatte in dem untersuchten Bereich einen signifikanten Einfluss auf die Verblockungsgeschwindigkeit der Membranen. Die konstante Zunahme der Verblockung wurde auf einen Gelfilm auf der Membranoberfläche zurückgeführt, der eine für die jeweilige Membran weitgehend konstante NOM-Konzentration aufwies. Für die NF-Membran NF200B wurde erst ab einem für diese Membran sehr hohen Permeatfluss von 112 L/(m²h) eine signifikante Zunahme der Verblockungsgeschwindigkeit und somit die Überschreitung eines kritischen Permeatflusses beobachtet.
- Die Interpretation des Rohwassereinflusses auf das NOM-Fouling erwies sich als äußerst komplex, da beim Vergleich der vier verwendeten Rohwässer die Rückführung auf nur einen Parameter, wie z.B. auf die elektrische Leitfähigkeit, nicht möglich war. Die sehr starke Verblockung der UF-Membran P005F bei den Versuchen im Wasserwerk Kleine Kinzig konnte jedoch hauptsächlich auf die hohe Partikelfracht des wenig vorbehandelten Rohwassers zurückgeführt werden.
- Die chemisch-physikalische Analyse der Deckschichten aus den Versuchen im Wasserwerk Kleine Kinzig über die Messung des Glühverlustes, die Elementaranalyse und die Bestimmung der Kationen in den Deckschichten bzw. im Rohwasser zeigte, dass sich vornehmlich NOM und nicht anorganische Bestandteile auf den Membranen ablagerten.

- Die Kernresonanz-Spektroskopie der gefriergetrockneten Proben des Rohwassers und der Deckschichten des NF- und UF-Wickelmoduls ergab in den Deckschichten einen hohen Anteil von wenig modifizierten Polysacchariden, wie sie in bakteriellem Zellmaterial und hochmolekularen refraktären Pflanzenrückständen zu finden sind. Demnach hatten sich vornehmlich partikuläre und hochmolekulare Substanzen auf den Membranoberflächen abgelagert. Im Rohwasser fand sich dagegen ein sehr hoher Anteil an hoch modifizierten, gut löslichen, aromatischen Verbindungen, wie sie als Ligninabbauprodukte bekannt sind.
- Die mikrobiologische Untersuchung der Membrandeckschichten mit Hilfe der fluoreszenten in-situ Hybridisierung (FISH) zeigte, dass zu Beginn der Filtration vornehmlich stäbchenförmige Bakterien der γ -Unterklasse auf den Membranoberflächen der Wickelmodule einen Primärbiofilm bildeten. Bei diesen Bakterien handelte es sich vermutlich um Pseudomonaden, die vor allem im Trinkwasserbereich zu finden sind. Sie besitzen Flagellen, mit denen sie aktiv die laminare Grenzschicht an der Membranoberfläche erreichen und sich so auf der Membran ansiedeln können. Gegen Ende der Filtration hatte sich durch Anlagerung von Bakterien der α - und β -Unterklasse ein Biofilm auf den Membranoberflächen ausgebildet, der sich in seiner Zusammensetzung nicht von der Verteilung der Bakterien im Rohwasser unterschied. Dies lässt vermuten, dass die Membran nicht als Nahrungsquelle für die Bakterien diente, da sich sonst eine Veränderung der jeweiligen Anteile der einzelnen Unterklassen im Vergleich zum Rohwasser eingestellt hätte. Die Untersuchungen zeigten auch keinen Unterschied in der Zusammensetzung der Bakterienpopulation zwischen dem NF- und UF-Wickelmodul. Weiterhin ging aus den Messungen der Bakterienaktivität hervor, dass das Wachstum der Bakterien nach Ablagerung auf der Membran und damit die aktive Biofilmbildung relativ gering ausfiel.

Beurteilung der verwendeten analytischen Methoden im Zusammenhang mit der Membranfiltration

- Die neu entwickelte Methode zur mechanischen Deckschichtentfernung mit Hilfe eines Teflonschiebers erwies sich als gut geeignet, um zwischen Poren- und Oberflächenfouling zu unterscheiden. Außerdem stand die so entfernte Deckschicht für eine anschließende Untersuchung ihrer Zusammensetzung zur Verfügung. Im Unterschied zu Methoden, bei denen die Deckschicht durch Spülungen entfernt wird, kann durch diese Methode eine vollständige und ausschließliche Entfernung der Deckschicht auf der Membranoberfläche erfolgen, ohne die Bestandteile des Porenfouling mit einzubeziehen.
- Die LC-DOC-Analyse stellte sich als eine sehr gute Methode zur Bestimmung von Membrantrenngrenzen heraus, da mit ihr durch einmalige Messung der Rückhalt einzelner Substanzen in einem Gemisch ermittelt und auf Einzelmessungen verzichtet werden konnte. Aus den DOC-Chromatogrammen der Rohwässer und der Permeate

dieser Arbeit konnte eine Annäherung abgeleitet werden, die es mit Hilfe der LC-DOC-Analyse erlaubt, für beliebige natürliche Wässer eine Vorhersage zum Rückhalt einzelner NOM-Fractionen bei der Ultrafiltration zu treffen.

- Die NMR-Spektroskopie erwies sich in Verbindung mit der mechanischen Deckschichtentfernung als gut geeignet, das organische Material der Deckschicht in seiner chemischen Struktur zu charakterisieren. Hierbei ist hervorzuheben, dass die Festkörper-NMR-Spektroskopie als Probenvorbereitung lediglich eine Gefriertrocknung der Proben erfordert, wodurch organische Inhaltsstoffe kaum beeinträchtigt werden.

Beurteilung der Nano- und Ultrafiltration zur Entfernung von NOM

Aus den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit können im Hinblick auf den Einsatz von NF- und UF-Membranen zur NOM-Entfernung im Wesentlichen folgende Empfehlungen für die Praxis der Wassernutzung gegeben werden:

- NOM können fast vollständig mit UF-Membranen ab einer Trenngrenze von ca. 1.850 g/mol zurückgehalten werden. Der Rückhalt der NOM durch UF-Membranen wird weniger von der Zusammensetzung der NOM als vielmehr von der Ionenstärke des Rohwassers beeinflusst. Bei zunehmender Ionenstärke nimmt der Rückhalt deutlich ab.
- Bei hoher Ionenstärke des Rohwassers, wie beispielsweise bei Grundwässern, empfiehlt sich eher der Einsatz einer NF-Membran. Diese führt neben der NOM-Entfernung auch zur Enthärtung des Rohwassers, was vielfach ein durchaus erwünschter Effekt ist.
- Die poröse Struktur von UF-Membranen neigt eher zu Fouling als die dichte Struktur von NF-Membranen. Dies lässt vergleichsweise hohe Reinigungskosten für eine Ultrafiltration erwarten. Allerdings könnten bei der Ultrafiltration auch Einsparungen erzielt werden, da im Vergleich zur Nanofiltration auf Grund des relativ hohen Permeatflusses weniger Membranfläche, also geringere Investitionen erforderlich sind.
- Die Strategie zur Kontrolle des NOM-Fouling sollte bei beiden Membranen auf unterschiedliche Art und Weise festgelegt werden. So erscheint bei der NF-Membran eine Kontrolle über die Cross-flow-Geschwindigkeit als sinnvoller Ansatz, da mit einer hohen Überströmungsgeschwindigkeit die NOM-Konzentration an der Membranoberfläche gering gehalten werden kann. Damit könnte das bei der Nanofiltration problematische Oberflächenfouling teilweise verhindert werden. Da bei einer UF-Membran vornehmlich Porenfouling auftritt, sollte hier aus energetischen Gründen auf eine hohe Cross-flow-Geschwindigkeit verzichtet werden und statt dessen besonderes Augenmerk auf die Vermeidung von irreversiblen Porenfouling gelegt werden. Häufige Reinigungszyklen könnten diesen Vorgang verhindern.
- Für die UF- und NF-Technik zeichnet sich hier ein vielversprechendes Einsatzgebiet ab. Der große Nutzen vor allem für die Trinkwasserversorgung besteht darin, dass in einem Verfahrensschritt sowohl die NOM als Vorläufer toxisch bedenklicher Desin-

fektionsnebenprodukte entfernt werden, als auch die Wasserhärte herabgesetzt werden kann. Dabei kann für die jeweilige Rohwasserqualität das passende Membranverfahren gewählt werden. Mit dieser gezielten Problemlösung und der umweltfreundlichen Betriebsweise können auch die etwas höheren Investitions- und Betriebskosten ausgeglichen werden.

8.2 Ausblick

Einigen Fragen in Verbindung mit den oben zusammengefassten Ergebnissen, die zum Teil erst im Laufe der Arbeit aufkamen, konnte nicht in wünschenswerter Weise nachgegangen werden. Sie könnten Themen weiterführender Untersuchungen sein, wie z.B.

- **die Ergänzung der LC-DOC-Analysen:** Der interessante Zusammenhang zwischen dem Rückhalt einzelner NOM-Fraktionen und der DOC-spezifischen UV-Absorption (SUVA) aus dieser Arbeit sollte durch weitere Versuche mit größerer Variationsbreite in den Eigenschaften der Rohwässer und der Membranen abgesichert werden, um eine zuverlässige Vorhersagemethode des Rückhalts der NOM aus dem SUVA abzuleiten.
- **die Untersuchung adsorptiver Vorgänge an der Oberfläche der Membran und ihrer Poren:** Die Messungen zum Oberflächen- und Porenfouling sollten durch getrennte, *statische* Adsorptionsversuche mit den einzelnen Schichten der Membran ergänzt werden, um den Einfluss der Oberflächeneigenschaften von Membran und Poren auf die Anlagerung der NOM zu bestimmen. Ein wichtiger Aspekt wäre auch, inwiefern Reinigungsprozesse die Oberflächeneigenschaften wie Ladung und Hydrophobizität der Membran beeinflussen und ob eine Reinigung die ursprünglichen Oberflächeneigenschaften überhaupt wiederherstellen kann. Darüber hinaus könnten die Foulingexperimente durch Grundlagenuntersuchungen verallgemeinert werden, in denen die Langzeitveränderung der Oberflächeneigenschaften durch äußere Einflüsse überprüft wird.
- **der Einfluss der NOM-Metallbindung:** Der Rückhalt der NOM durch Membranen wird durch Metalle über die Bildung von NOM-Metall-Komplexen beeinflusst, die zu einer Veränderung der Größe und Ladung der Moleküle führen. Der Anteil der Komplexe, bzw. der freien Ionen am Metallgehalt, der in der vorliegenden Arbeit nur *insgesamt* betrachtet wurde, könnte durch Kopplung einer Trennmethode wie z.B. der Größenausschlusschromatographie und einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPMS) quantifiziert werden, womit die Molekülgrößenfraktionen der NOM, in denen die Metalle gebunden sind, identifiziert und die Stabilität der NOM-Metall-Bindungen abgeschätzt werden könnte.

9 Literaturverzeichnis

ABBT-BRAUN, G.; FRIMMEL, F.H.; SCHULTEN, H.-R.:
Structural Investigations of Aquatic Humic Substances by Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry.
 Wat. Res. 23 (12) 1579-1591, 1989.

ABBT-BRAUN, G.; SCHMIEDEL, U. FRIMMEL, F.H.:
Elementaranalytische Untersuchungen isolierter Fulvinsäuren unterschiedlichen Ursprungs.
 Vom Wasser, 75, 59-73, 1990.

ALLGEIER, S.C.; SUMMERS, R.S.:
Evaluating NF for DBP Control with the RBSMT
 Jour. AWWA, 87, 87-99, 1995.

AMANN, R.; FUCHS, B.M.; BEHRENS, S.:
The identification of Microorganisms by Fluorescence In Situ Hybridisation.
 Current Opinion in Biotechnology, 12 (3) 231-236, 2001.

AMY, G.L.; COLLINS, M.R.; KUO, C.J.; KING, P.H.:
Comparing Gel Permeation Chromatography and Ultrafiltration for the Molecular Weight Characterization of Aquatic Organic Matter.
 Jour. AWWA, Research and Technology, 43-49, 1987.

ASSENMACHER, M.; FRIMMEL, F.H.:
Untersuchungen zur Filtration huminstoffhaltiger Wässer mit Hilfe einer hydrophilen Niederdruckmembran.
 Vom Wasser, 87, 345-356, 1996.

ATKINS, P.W.:
Physikalische Chemie. 2. Auflage.
 VCH-Verlag, Weinheim, 1996.

AWWA MEMBRANE TECHNOLOGY RESEARCH COMMITTEE:
Membrane Processes in Potable Water Treatment.
 Jour. AWWA, 84, 59-67, 1992.

AXT, G.:
Die Kohlensäure-Gleichgewichte in Theorie und Praxis.
 Vom Wasser, 27, 1961.

- BAKER, J.S.; DUDLEY, L.Y.:
Biofouling in Membrane Systems - A review.
Desalination, 118, 81-90, 1998.
- BANKS, W.; SHARPLES, A.:
Desalination by Reverse Osmosis. III. Mechanism of Solute Rejection.
J. Appl. Chem., 16 (5), 153-8, 1966.
- BELFER, S.; KEDEM, O.:
Characterization of Commercial RO and UF Modified and Fouled Membranes by Means of ATR/FTIR..
Desalination, 124, 175-180, 1999.
- BELFORT, G.; DAVIS, R.H.; ZYDNEY, A.L.:
The Behavior of Suspensions and Macromolecular Solutions in Crossflow Microfiltration.
J. Membr. Sci., 96, 1-58, 1994.
- BERGMANN, W.:
Zur Strukturaufklärung von Huminsäuren aus Abwasser.
Dissertation, Universität Tübingen, 1978.
- BOERLAGE, S.F.E.; KENNEDY, M.D.; DICKSON, M.R.; EL-HODALI, D.E.Y.; SCHIPPERS, J.C.:
The Modified Fouling Index Using Ultrafiltration Membranes (MFI-UF): Characterisation, Filtration Mechanisms and Proposed reference Membrane.
J. Membr. Sci., 197 (1-2) 1-22, 2002
- BOERLAGE, S.F.E.; KENNEDY, M.D.; ANIYE, M.P.; ABOGREAN, E.M.; CALJAARD, G.; SCHIPPERS, J.C.:
Monitoring Particulate Fouling in Membrane Systems.
Desalination, 118, 131-142, 1998.
- BRAGHETTA, A.:
The Influence of Solution Chemistry and Operating Conditions on Nanofiltration of Charged and Uncharged Organic Macromolecules.
Dissertation, University of North Carolina, Chapel Hill, 1995.
- BRAGHETTA, A.; DIGIANO, F.A.; BALL, W.P.:
NOM Accumulation at NF Surface: Impact of Chemistry and Shear.
J. of Envir. Engrg, 124, 1087-1098, 1998.
- BUFFLE, J.; DELADOEY, P.; HAERDI, W.:
The Use of Ultrafiltration for the Separation and Fractionation of Organic Ligands in Fresh Waters.
Analytica Chimica Acta, 101, 339-357, 1978.
- BUFFLE, J.:
Complexation Reactions in Aquatic Systems.
Horwood, Chichester, 304-383, 1988.
- BULL, R.J.; KOPFLER, F.C.:
Health Effects of Disinfectants and Disinfection By-products.
AWWA Research Foundation, Denver, 1991.

CARMAN, P.C.:

Fundamental Principles of Industrial Filtration- A Critical Review of Present Knowledge.

Trans. Inst. Chem. Eng., 16, 168-188, 1938.

CHELLAM, S., TAYLOR J.S.:

Simplified Analysis of Contaminant Rejection During Ground- and Surface Water Nanofiltration Under the Information Collection Rule.

Wat. Res., 35 (10) 2460-2474, 2001.

CHILDRESS, A E; DESHUMKH, S S.:

Effect of Humic Substances and Anionic Surfactants on the Surface Charge and Performance of Reverse Osmosis Membranes.

Desalination, 118, 167-174, 1998.

CHO, J.; AMY, G.; PELLEGRINO, J.; YOON, Y.:

Characterization of Clean and Natural Organic Matter (NOM) Fouled NF and UF Membranes and Foulants Characterization.

Desalination, 118, 101-108, 1998.

CHO, J., AMY, G., PELLEGRINO, J.:

Membrane Filtration of Natural Organic Matter: Initial Comparison of Rejection and Flux Decline Characteristics with Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes.

Wat. Res., 33, 2517-2526, 1999.

CHO, J.; AMY, G.; PELLEGRINO, J.:

Membrane Filtration of Natural Organic Matter: Factors and Mechanisms Affecting Rejection and Flux Decline with Charged Ultrafiltration (UF) Membrane.

J. Membr. Sci., 164, 89-110, 2000.

CHRISTMANN, R.F.; GJESSING, E.T.:

Aquatic and Terrestrial Humic Material.

Ann Arbor Science, Michigan, 1983.

CLARK, M.M.; HENEGHAN, K.S.:

Ultrafiltration of Lake Water for Potable Water Production.

Desalination, 80, 243-249, 1991.

DAVIS, R.H.; SHERWOOD, J.D.:

A Similarity Solution for Steady-state Crossflow Microfiltration.

Chem. Eng. Sci., 45 (11) 3203-3209, 1990.

DE NOBILI, M.; FORNASIER, F.:

Polyacrilamide Gel Electrophoresis of Humic Substances Fractionated by Ultrafiltration.

Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health, (Ed. Senesi, N.; Miano, T.M.), Elsevier Science, 269-272, 1994.

DONNAN, F.G.:

The Theory of Membrane Equilibria.

Chemical Reviews, Bd.1, 73-90, 1924.

DÖRFLER, H.D.:

Grenzflächen- und Kolloidchemie.

Verlag Chemie, Weinheim, 1994.

DUPONT DE NEMOURS AND CO.:

Determination of Silt Density Index.

Technical Bulletin Number 491, 1977.

EGERBERG, P.K.; CHRISTY, A.A.; EIKENES, M.:

The Molecular Size of Natural Organic Matter (NOM) Determined by Diffusivity and Seven Other Methods.

Wat. Res., 36(4) 925-932, 2002.

EPHRAIM, J.H.; PETERSSON, C.; ALLARD, B.:

Correlations Between Acidity and Molecular Size Distributions of an Aquatic Fulvic Acid.

Environment International, 22 (5) 475-483, 1996.

EYKAMP, W.:

Fouling of Membranes in Food Processing

AIChE Symp. Ser., 74(172) 233-235, 1978.

FAIVRE, M.; DARD, S.; TANGHE, N.; KOPP, V.; AGBEKODO, K.:

Elimination de la Matière Organique des Eaux à Potabiliser par Nanofiltration.

JIE, Conférence No. 9, 9, 1-13, 1992.

FILMTEC PRODUCT INFORMATION:

Filmtec NF200B-400 Nanofiltration Element.

Filmtec, 1997.

FLEISCHACKER, S.J.; RANDTKE, S.:

Formation of Organic Chlorine in Public Water Supplies.

Jour. AWWA, 75 (3) 132-138, 1983.

FLEMMING, H.C.:

Biofouling bei Membranprozessen.

Springer-Verlag, Berlin, 1995.

FRIMMEL, F.H.:

Struktur und Reaktion aquatischer Huminstoffe.

Skriptum zur Vorlesung, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Lehrstuhl für Wasserchemie, 1992.

FRIMMEL, F.H.:

Chemische Technologie des Wassers, Teil II.

Skriptum zur Vorlesung, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Lehrstuhl für Wasserchemie, 1994.

FRIMMEL, F.H.:

Development in Aquatic Humic Chemistry.

Agronomie, 20, 451-463, 2000.

FRIMMEL, F.H.; CHRISTMANN, R.F. (HRSG.):

Humic Substances and Their Role in the Environment.

Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Chichester, 1988.

- FU, P.; RUIZ, H.; LOZIER, J.; THOMPSON, K.; SPANGENBERG, C.:
A Pilot Study on Groundwater Natural Organics Removal by Low-Pressure Membranes.
Desalination, 102, 47-56, 1995.
- FUCHS, F.:
Gelchromatographische Trennung von organischen Wasserinhaltsstoffen. Teil 1.
Vom Wasser, 64, 129-144, 1985.
- FUCHS, F.:
Gelchromatographische Trennung von organischen Wasserinhaltsstoffen. Teil 3.
Vom Wasser, 66, 127-136, 1986.
- GERNEDEL, C.; KESSLER, H.G.:
Ultrafiltration kolloidaler Systeme und die den Widerstand in der Ablagerungsschicht beeinflussende Faktoren.
vt „verfahrenstechnik“, 15 (9) 646-650, 1981.
- GILL, J.S.:
Development of Scale Inhibitors.
Proceedings of the Corrosion 96 – the NACE International Annual Conference and Exposition, Houston TX, 229(1) – 229(28), 1996.
- GOLDSMITH, R.L.:
Macromolecular Ultrafiltration with Microporous Membranes.
Ind. Eng. Chem. Fundam., 10 (1) 113-120, 1971.
- GORENFLO, A.; EKER, S.; FRIMMEL, F. H.:
Surface and Pore Fouling of Flat Sheet Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes by NOM.
Proceedings of the International Conference on Membrane Technology for Wastewater Reclamation and Reuse, Tel Aviv, Israel, 145-154, 2001.
- GORENFLO, A., FRIMMEL, F. H.:
Verhalten von NOM bei der Ultrafiltration von Oberflächenwasser.
Bericht aus dem IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH, Band 28, Mülheim/Ruhr, 127-140, 1999.
- GORENFLO, A.; FRIMMEL, F. H.:
Membranfouling durch NOM bei der Ultra- und Nanofiltration von Talsperrenwasser.
Tagungsband der 4. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik., W4, 2001
- GORENFLO, A.; VELÁZQUEZ-PADRÓN, D.; FRIMMEL, F.H.:
Nanofiltration of a German Ground Water of High Hardness and NOM Content: Performance and Costs.
Desalination (2002), im Druck.
- GOSH, K.; SCHNITZER, M.:
Macromolecular Structures of Humic Substances.
Soil Science, 129 (5) 266-276, 1980.

GREMM, T.:

Zur Verteilung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und zinnorganischen Verbindungen in gewässerrelevanten Mehrphasensystemen.

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1992.

GREMM, T.; ABBT-BRAUN, G.; FRIMMEL, F.H.:

Einfluss verschiedener Parameter auf die HPLC-Charakterisierung organischer Säuren.

Vom Wasser, 77, 231-241, 1991.

GRIEBE, T.; SCHAULE, G.; SCHMITT, J.; FLEMMING, H.-C.:

Analyse von Fouling-Schichten auf Membranen. In: Membrantechnik in der öffentlichen Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung – Bemessung, Umsetzung, Kosten –.

Tagungsband der 2. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik., A14, 1998.

HAMBSCH, B.; SCHMIEDEL, U.; WERNER, P.; FRIMMEL, F.H.:

Investigations on the Biodegradability of Chlorinated Fulvic Acids.

Acta hydrochim. hydrobiol.; 21, 167-173, 1993.

HAMPEL, B.:

Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich.

Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1962.

HAZLETT, T.:

Standard Test Method for Molecular Weight Cut-off Evaluation of Flat Sheet Ultrafiltration Membranes.

American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, E 1343-1490, 1990.

HER, N.; AMY, G.; JARUSUTTHIRAK, CH.:

Seasonal Variations of Nanofiltration (NF) Foulants: Identification and Control.

Proceedings of the Conference on Membrane in Drinking and Industrial Water Production. Desalination publications, Paris, 2, 257-274, 2000.

HERZOG, H.; HAIBER, S.; BURBA, P.; BUDDRUS, J.:

Quantification of Partial Structures of Aquatic Humic Substances by ¹H-NMR under WATER Conditions.

Fres. J. Anal. Chem., 359, 167-170, 1997.

HESSE, S.:

Anwendung von Biofilm-Reaktoren für die Charakterisierung der biologischen Eliminierbarkeit von Abwasserinhaltsstoffen.

Dissertation, Universität Karlsruhe, 2001.

HONG, S.; ELIMELECH, M.:

Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes.

J. Mem. Sci., 132, 159-181, 1997.

HUBER, S.A.; FRIMMEL, F.H.:

Flow Injection Analysis of Organic and Inorganic Carbon in the Low-ppb Range.

Anal. Chem., 63, 2122-2130, 1991.

- HUBER, S.A.; FRIMMEL, F.H.:
Direct Gel Chromatographic Characterization and Quantification of Marine Dissolved Organic Carbon Using High-Sensitivity DOC Detection.
Environ. Sci. Technol., 28, 1194-1197, 1994.
- HUBER, S.A.; FRIMMEL, F.H.:
Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC-OCD): Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe.
Vom Wasser, 86, 277-290, 1996.
- HUBER, S.:
Evidence for Membrane Fouling by Specific TOC Constituents.
Desalination, 119, 229-234, 1998.
- JOHANNSEN, D.:
Untersuchungen und Berechnungen zur Huminstoffadsorption.
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1993.
- JONSSON, G.; BOESEN, C.E.:
Polarization Phenomina in Membrane Processes.
In: G. Belfort (Hrsg.): Synthetic Membrane Processes. Academic Press, New York, S. 101, 1984.
- JOHNSON, J.D.; JENSEN, N.:
THM and TOX Formation – Routes, Rates and Precursors.
Jour. AWWA, 86 (4), 156-162, 1986.
- JUCKER, C.; CLARK, M.M.:
Adsorption of Aquatic Humic Substances on Hydrophobic Ultrafiltration Membranes.
J. Membr. Sci., 97, 37-52, 1994.
- KEDEM, O; KATCHALSKY, A.:
Thermodynamic Analysis of the Permeability of Biological Membranes to Non-Electrolytes.
Biochim. biophys. acta, 27 (2), 229-46, 1958.
- KELLER, A.A.; BIERWAGEN, B.G.:
Hydrophobic Hollow Fiber Membranes for Treating MTBE-Contaminated Water.
Environ. Sci. Technol., 35(9), 1875-1879, 2001.
- KHATIB, K.; ROSE, J.; BARRES, O.; STONE, W.; BOTTERO, J-Y.; ANSELME, C.:
Physico-chemical Study of Fouling Mechanisms of Ultrafiltration Membrane on Biwa Lake (Japan).
J. Membr. Sci., 130, 53-62, 1997.
- KORSHIN, G.V., LI, C.-W., BENJAMIN M.M.:
Use of UV spectroscopy to study chlorination of natural organic matter.
In: Water Disinfection and Natural Organic Matter. Minear, R.A. and Amy, G.L. (Hrsg.), American Chemical Society, Washington, DC, 182-195, 1996.
- KRAMER, J.R.; BRASSARD, P.; COLLINS, P.; CLAIR, T.A.; TAKATS, P.:
Variability of Organic Acids in Watersheds.
In: Perdue, E.M.; Gjessing, E.T. (Hrsg.): Organic Acids in Aquatic Ecosystems. Wiley, Chichester, 127-139, 1990.

- KÜCHLER, I.L.; MIEKELEY, N.:
Ultrafiltration of Humic Compounds Through Low Molecular Mass Cut-off Level Membranes.
Sci. Total Environ., 154, 23-28, 1994.
- KUMKE, M.U.; ABBT-BRAUN, G.; FRIMMEL, F.H.:
Time-resolved Fluorescence Measurements of Aquatic Natural Organic Matter (NOM.)
Acta hydrochim. hydrobiol., 26 (2) 73-81, 1998.
- LAINÉ, J.M.; CLARK, M.M.; MALLEVIALLE, J.:
Ultrafiltration of Lake Water: Effect of Pretreatment on the Partitioning of Organics, THMPF, and Flux.
Jour. AWWA, 90 (12) 82-87, 1990.
- LANKES, U.
Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von refraktären organischen Säuren in Gewässern.
Dissertation, Universität Regensburg, 2001.
- LEENHEER, J.A.:
Fractionation Techniques for Aquatic Humic Substances.
In: Aiken, G.R.; McKnight, D.M.; Wershaw, R.L.; MacCarthy, P. (Hrsg.): *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water.* John Wiley & Sons, Inc., 409-429, 1985.
- LIN, C.-F.; LIN, T.-Y.; HAO, O.J.:
Effects of Humic Substances Characteristics on UF Performance.
Wat. Res., 34 (4) 1097-1106, 2000.
- LINNIK, P.N.; ISKRA, I.V.:
The Role of Dissolved Organic Substances in Migration of Zinc, Lead and Cadmium in the reservoir on the Dnepr River.
Water Resources, 24 (4) 456-464, 1997.
- LOEB, S.; SOURIRAJAN, S.:
Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane.
Adv. Chem. Ser., 38, 117, 1962.
- MACKEY, E.D.:
Fouling of Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes by Dissolved Organic Matter.
Dissertation, Rice University, Environmental Science and Engineering, Houston, 1999.
- MALLEVIALLE, J.; ANSELME, C.; MARSIGNY, O.:
Effects of Humic Substances on Membrane Processes.
In: *Aquatic humic substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants.* Suffet, I.H.; MacCarthy, P. (Hrsg.). American Chemical Society, Washington D.C., 749-767, 1989.
- MANTOURA, R.F.C.; RILEY, J.P.:
The Analytical Concentration of Humic Substances from Natural Waters.
Anal. Chim. Acta, 76, 97-106, 1975.
- MANZ W.; AMANN, R.; LUDWIG, W.; WAGNER M.; SCHLEIFER, K.-H.:
Phylogenetic Oligodeoxynucleotide Probes for the Major Subclass of Proteobacteria: Problems and Solutions.
System. Appl. Microbiol., 15, 593-600, 1992.

- MAARTENS, A.; SWART, P.; JACOBS, E.P.:
Humic Membrane Fouling in Natural Brown Water: Characterization and Removal.
Desalination, 115, 215-227, 1998.
- MASON, E.A.; LONSDALE, H.K.:
Statistical-Mechanical Theory of Membrane Transport.
J. Membr. Sci., 51, 1-81, 1993.
- MERTEN, U.:
Desalination by Reverse Osmosis.
The M.I.T. Press, Cambridge, Ma., 1966.
- MÜLLER, M.B.; FRIMMEL, F.H.:
A New Concept for the Fractionation of DOM as a Basis for Its Combined Chemical and Biological Characterization.
Wat. Res., 36(10) 2643-2655, 2002.
- MORTIMER, C.E.:
Chemie: Das Basiswissen der Chemie.
Thieme, Stuttgart, 1987.
- NILSON, J.A.; DIGIANO, F.A.:
Influence of NOM Composition on Nanofiltration.
Jour. AWWA, 88, 53-66, 1996.
- NYSTRÖM, M.; RUOHOMÄKI, K.; KAIPIA, L.:
Humic Acid as a Fouling Agent in Filtration.
Desalination, 106, 79-87, 1996.
- ØDEGAARD, H.; THORSEN, T.:
Removal of Humic Substances by Membrane Processes.
In: *Aquatic humic substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Suffet, I.H.; MacCarthy, P. (Hrsg.). American Chemical Society, Washington D.C., 769-782, 1989.
- OROFINO, T.A.; HOPFENBERG, H.B.; STANNETT, V.:
Characterization of Penetrant Clustering in Polymers.
J. Macromol. Sci., 3 (4), 777-88, 1969.
- PANAR, M.; HOEHN, H.H.; HEBERT, R. R.:
Nature of Asymmetry in Reverse Osmosis Membranes.
Macromolecules, 6 (5), 777-80, 1973.
- PERMINOVA, I.V.:
Size Exclusion Chromatography of Humic Substances: Complexities of Data Interpretation Attribute to Non-Size Exclusion Effects.
Soil Science, 164 (11), 834-840, 1999.
- PERMINOVA, I.V.; FRIMMEL, F.H.; KOVALENSKII, D.V.; ABBT-BRAUN, G.; KUDRYAVTSEV, A.V.; HESSE, S.:
Development of a Predictive Model for Calculation of Molecular Weight of Humic Substances.
Wat. Res., 32, 872-882, 1998.

PETTERSSON, C.; EPHRAIM, J.; ALLARD, B.:

On the Composition and Properties of Humic Substances Isolated from Deep Groundwater and Surface Waters.

Organic Geochemistry, 21(5) 443-51, 1994.

PROBSTEIN, R.F.; SONIN, A.A.; YUNG, D.:

Brackish Water Salt Rejection by Porous Hyperfiltration Membranes.

Desalination, 13 (3) 303-316, 1973.

PUSCH, W.:

Determination of Transport Parameters of Synthetic Membranes by Hyperfiltration Experiments-2. Membrane Parameters Independent of Pressure and/or Pressure Difference.

Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81 (9) 854-864, 1977.

RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R.:

Membrantrennverfahren: Ultrafiltration und Umkehrosmose.

Salle Verlag, Frankfurt, 1981.

RAUTENBACH, R.:

Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung

Springer-Verlag, Berlin, 1997.

READMAN, J.:

A Rejection Profile Test for Ultrafiltration Membranes & Devices.

Biotechnology, 941-946, 1991.

REID, C.E.; BRETON, E.J.:

Water and Ion Flow Across Cellulosic Membranes.

J. Applied Polymer Sci., 1, 133-43, 1959.

REISS, R.C., TAYLOR, J.S., ROBERT, C.:

Surface Water Treatment Using Nanofiltration - Pilot Testing Results and Design Considerations.

Desalination, 125, 97-112, 1999.

RIPPERGER, S.:

Mikrofiltration mit Membranen. Grundlagen, Verfahren, Anwendungen.

Verlag VCH, Weinheim, 1992.

ROOK, J.J.:

Formation of Haloform During Chlorination of Natural Waters.

J. Soc. Water Treatment Exam., 23, 234-243, 1974 .

SALEH, F.Y.; ONG, W.A.:

Structural Features of Aquatic Fulvic Acids. Analytical and Preparative Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography Separation with Diode-Array-Detection.

Anal. Chem., 61, 2792-2800, 1989.

SCHÄFER, A.I.; FANE, A.G.; WAITE, T.D.:

Fouling Effects on Rejection in the Membrane Filtration of Natural Waters.

Proceedings of the Conference on Membrane in Drinking and Industrial Water Production. Desalination publications, Paris, 1, 411-420, 2000.

SCHÄFER, A.I.; FANE, A.G.; WAITE, T.D.:

Nanofiltration of Natural Organic Matter: Removal, Fouling and the Influence of Multivalent Ions.
Desalination, 118, 109-122, 1998.

SCHÄFER, A.I.:

Natural Organics Removal Using Membranes.

Dissertation, University of New South Wales, Sydney, 1999.

SCHIPPERS, J.C.; VERDOUW, J.:

Modified Fouling Index, A Method of Determining the Fouling Characteristics of Water.

Proceedings of the International Congress on Desalination and Water Reuse, Nizza, 32, 137-148, 1979.

SCHLÖGEL, R.:

Membrane Permeation in Systems Far From Equilibrium.

Ber. Bunsenges., 70 (4), 400-14, 1966.

SCHLÖGEL, R.:

Stofftransport durch Membranen.

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1964.

SCHMITT, D.; MÜLLER, M. B.; FRIMMEL, F. H.:

Metal Distribution in Different Size Fractions of Natural Organic Matter.

Acta hydrochim. hydrobiol., 28 (7), 400-410, 2000.

SCHNITZER, M.; KAHN, S.U.:

Humic Substances in the Environment.

Marcel Dekker, New York, 1972.

SCHOCK, G.:

Mikrofiltration an überströmten Membranen.

Dissertation, RWTH Aachen, 1985.

SCHOCK, G.; MIQUEL, A.:

Mass Transfer and Pressure Loss in Spiral Wound Modules.

Desalination, 64, 339-352, 1987.

SCHOENEN, D.:

Neuere Untersuchung zur Wiederverkeimung des Trinkwassers.

Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B, 183, 70-78, 1986.

SCHULTZ, R.D.; ASUNMAA, S.K.:

Ordered Water and the Ultrastructure of the Cellular Plasma Membrane.

Recent Progr. Surface Sci., 3, 291-332, 1970.

SCHWARTZ, T.; HOFFMANN, S.; OBST, U.:

Der Einfluss verschiedener Trinkwassergewinnungs- und Aufbereitungsmethoden auf die natürliche Biofilmentwicklung in einem Trinkwassersystem.

Vom Wasser, 89, 125-138, 1997.

SCHWEDT, G.:

Taschenatlas der Analytik.

Thieme, Stuttgart, 1996.

SEHN, P.:

Mündliche Auskunft

DOW Chemical, 1999.

SIMPSON, H.:

The Doughnut Effect during a Five Year Long-term Experiment on the stomach lining surface fouling

J. Hum. Membr. Sci., 33 (5), 1998-2002, 1969.

SONG, L.:

Flux Decline in Crossflow Microfiltration and Ultrafiltration: Mechanisms and Modeling of Membrane Fouling

J. Membr. Sci., 139 (2) 183-200, 1998.

SONTHEIMER, H.; FRICK, B.R.; FETTIG, J.; HÖRNER, G.; HUBELE, C.; ZIMMER, G.:

Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1985.

SONTHEIMER, H.:

Wasserchemie für Ingenieure. Skriptum zur Vorlesung

Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Lehrstuhl für Wasserchemie, 1986.

SOURIRAJAN, S.:

Reverse Osmosis.

Logos Press, London, 1970.

SPECHT, C.H., FRIMMEL, F.H.:

Specific Interactions of Organic Substances in Size-Exclusion Chromatography.

Environ. Sci. Technol., 34 (11), 2361-2366, 2000.

SPECHT, C. H.; KUMKE, M. U.; FRIMMEL, F. H.:

Characterization of NOM Adsorption to Clay Minerals by Size Exclusion Chromatography.

Wat. Res., 34 (16) 4063-4069, 2000.

SPECHT, C.:

Wechselwirkungen von organischen Substanzen mit mineralischen Festphasen – Untersuchungen mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie und der FTIR-Spektroskopie.

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2002.

SPETH, T.F.; SUMMERS, S.R.; GUSSES, A.M.:

Nanofiltration Foulants from a Treated Surface Water.

Environ. Sci. Technol., 32, 3612-3617, 1998.

STAUB, C.; BUFFLE, J.; HAERDI, W.:

Measurement of Complexation Properties of Metal Ions in Natural Conditions by Ultrafiltration: Influence of Various Factors on the Retention of Metals and Ligands by Neutral and Negatively Charged Membranes.

Analytical Chemistry, 56, 2843-2849, 1984.

STAUDE, E.:

Membranen und Membranprozesse – Grundlagen und Anwendungen.

VCH Verlag, Weinheim, 1993.

STEVENSON, F.J.:

Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions.

Wiley, New York, 1982.

SWIFT, R.S.:

Molecular Weight, Size, Shape, and Charge Characteristics of Humic Substances: Some Basic Considerations.

In: Hayes, M.H.B.; McCarthy, P.; Malcolm R.L.; Swift, R.S. (Hrsg.): *Humic Substances II. In Search of Structure.* Wiley, New York, 449-467, 1989.

TAN, L.; AMY, G.:

Comparing Ozonation and Membrane Separation for Color Removal and Disinfection By-product Control.

Jour. AWWA, 83(5) 74-9, 1991.

THANUTTAMAVONG, M.; OH, J.I.; YAMAMOTO, K.; URASE, T.:

Comparison between Rejection Characteristics of Natural Organic Matters and Inorganic Salts in Ultra Low Pressure Nanofiltration for Drinking Water Production.

Proceedings of the Conference on Membrane in Drinking and Industrial Water Production. Desalination publications, Paris, 1, 269-282, 2000.

THOMAS, J.D.:

The Role of Dissolved Organic Matter, Particularly Free Amino Acids and Humic Substances, in Freshwater Ecosystems.

School of Biological Sciences, University of Sussex, Brighton, UK. *Freshwater Biology* 38(1) 1-36, 1997.

THORSEN, T.:

Membrane Filtration of Humic Substances – State of the Art.

Wat. Sci. Tech., 40 (9) 105-112, 1999.

THORSEN, T.; HARZ, A.; ØDEGAARD, H.:

Influence of Raw Water Characteristics and Membrane Pore Size on the Performance of Ultrafilters for NOM (Humic Substances) Removal.

Water Supply, 16, 497-509, 1998.

THURMAN, E.M.

Organic Geochemistry of Natural Waters.

Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk. Publishers, 1985.

VENTRESQUE, C.; TURNER, G.; BABLON, G.:

Nanofiltration: From Prototype to Full Scale.

Jour. AWWA 89 (10) 65-76, 1997.

VIGNESWARAN, S.; KWON, D.Y.; NGO, H.H.; HU, J.Y.:

Improvement of Microfiltration Performance in Water Treatment: Is Critical Flux a Viable Solution?

Wat. Sci. Tech., 41(10-11) 309-315, 2000.

VOLLHARDT, K. P. C.:

Organische Chemie.

VCH, Weinheim, 1990.

VROUWENVELDER, H.S.; VAN PAASSEN, J.A.M.; FOLMER, H.C.; HOFMAN, J.; NEDERLOF, M.M.; VAN DER KOOIJ, D.:
Biofouling of Membranes for Drinking Water Production.
Desalination, 118, 157-166, 1998.

YOON, S.-H.; LEE, C.H.; KIM, K.J.; FANE, A.G.:
Effect of Calcium Ion on the Fouling of Nanofilter by Humic Acid in Drinking Water Production.
Wat. Res., 32, 2180-2186, 1998.

YUAN, W.; ZYDNEY, A.L.:
Humic Acid Fouling During Microfiltration.
J. Membr. Sci., 157, 1-12, 1999.

ZIECHMANN, W.:
Humic Substances.
BI-Wiss.-Verl., Mannheim, 1994

ZIEREP, J.:
Grundzüge der Strömungslehre.
Braun, Karlsruhe, 1990.

ZIMMER, G.; BRAUCH H.-J.; SONTHEIMER H.:
Activated-Carbon Adsorption of Organic Pollutants.
In: Suffet, I.H.; MacCarthy, P. (Hrsg.): *Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of Pollutants.* American Chem. Soc., Washington DC, 579-596, 1989.

10 Anhang

A.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Arbeitsgeraden und Isotherme bei Anwendung unterschiedlicher L/m-Verhältnisse.	9
Abbildung 4.1: Druck- und Trennbereiche von druckgetriebenen Membranverfahren und konventioneller Filtration (aus: <i>Rautenbach, 1997</i>).	21
Abbildung 4.2: Schema einer Anlage zur Membranfiltration.	22
Abbildung 4.3: 3-stufige Tannenbaumschaltung in 4:2:1-Anordnung.	24
Abbildung 4.4: Trennkurven für zwei Membranen mit einer scharfen und einer diffusen Trenngrenze.	24
Abbildung 4.5: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Schnittes durch eine asymmetrische UF-Membran (Fa. Nadir).	25
Abbildung 4.6: Schematische Darstellung eines teilweise aufgerollten Wickelmoduls (Teilansicht).	26
Abbildung 4.7: Konzentrationserhöhung an der Membran (Konzentrationspolarisation)..	34
Abbildung 5.1: Gel-Chromatogramme mit DOC-Detektion der Rohwässer.	46
Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Membrandicke mit Stützvlies (links) und der Membranmikrostruktur (rechts).	50
Abbildung 5.3: Fließbild der Wickelmodulanlage.	51
Abbildung 5.4: Fließbild der Flachkanalmodulanlage (FKMA).	53
Abbildung 5.5: Flachkanalmodul, Draufsicht und Querschnitt.	53
Abbildung 5.6: Schematische Darstellung eines aufgerollten Wickelmoduls.	56
Abbildung 5.7: DOC-Chromatogramme am Ende des 1. Spülzyklus (Spülzeit: 1 Tag) und am Ende des 4. Spülzyklus (gesamte Spülzeit: 7 Tage).	59
Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der mechanischen Deckschichtentfernung mit Hilfe eines PVDF-Schiebers.	61
Abbildung 5.9: Schematischer Verlauf des Permeatflusses bei der Trennung von Oberflächen- und Porenfouling.	62
Abbildung 5.10: Schematische Darstellung des LC-DOC/UV- Verfahrens (<i>Hesse, 2001</i>). ...	64

Abbildung 5.11: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms für das Hohlohseewasser in 3 Fraktionen mit Hilfe der Software „Origin“ .	66
Abbildung 6.1: Gel-Chromatogramme mit DOC-Detektion der verwendeten Modellsbstanzmischung und der Modellsbstanz.	76
Abbildung 6.2: DOC-Chromatogramme des Feed (Modellsbstanzmischung) und der Permeate.....	77
Abbildung 6.3: Trenngrenzen und Trennkurven (angenähert, typischer Verlauf) der NF-Membran NF200B und der UF-Membranen P005F.	77
Abbildung 6.4: Gel-Chromatogramme mit DOC-Detektion des Rohwassers (oben), der Konzentrate bzw. Permeate (Mitte) und des UF-Konzentrats der 2. Woche in 4 Fraktionen.	79
Abbildung 6.5. Rückhalt einzelner DOC-Fraktionen durch die NF- und UF-Membran. ...	80
Abbildung 6.6. SUVA der jeweiligem DOC-Fraktion (Fraktion I; niedrigste Retentionszeit, Fraktion IV: höchste Retentionszeit; Konzentrat UF-Membran).	81
Abbildung 6.7: Zusammenhang zwischen SUVA und DOC-Rückhalt einzelner Fraktionen (UF-Membran).....	82
Abbildung 6.8: Adsorptionsisothermen (20°C) für die UF-Membran bei 6% Permeatausbeute.....	85
Abbildung 6.9: Ionenrückhalt der NF- und UF-Membran im Wasserwerk Hof Schönau. .	86
Abbildung 6.10: Rückhalt der einzelnen DOC-Fraktionen der Rohwässer mit der UF-Membran (*: Einzelbestimmung).....	90
Abbildung 6.11: Vergleich zwischen dem DOC-Rückhalt und der Abnahme des SAK ₂₅₄ durch die UF-Membran bei allen Rohwässern (Einzelversuche).....	91
Abbildung 6.12: Zusammenhang zwischen dem DOC-Rückhalt und der SUVA einzelner DOC-Fraktionen der Rohwässer.	92
Abbildung 6.13: Zusammenhang zwischen dem gesamten DOC-Rückhalt und der SUVA für alle Rohwässer (ohne vorherige chromatographische Auftrennung). ...	93
Abbildung 6.14: Rückhalte für AOX- und THM-Präkursoren sowie zum Vergleich die Rückhalte des DOC und SAK ₂₅₄ der Rohwässer.....	94
Abbildung 6.15: Spezifische AOX- und THM-Bildungspotenziale der mit der UF-Membran gewonnenen Konzentrate und Permeate der Rohwässer.	94
Abbildung 6.16: Ionenrückhalt der NF-Membran der Wässer der Wasserwerke.....	95
Abbildung 6.17: Ionenrückhalt gemessen und berechnet für die Nanofiltration eines natürlichen Wassers (aus: <i>Thanuttamavong et al., 2000</i>) und für die Nanofiltration des WKK-Wassers.	96
Abbildung 6.18: Ionenrückhalt mit der UF-Membran in den Wasserwerken.	97

- Abbildung 7.1: Relative Permeabilität und mittlerer DOC-Rückhalt der Membranen NF200B (MWCO: ca. 300 g/mol), P005F (1.850 g/mol) und der BKMF10 (8.000 g/mol) nach 16.500 L/m² Permeatvolumen (Hohlohseewasser)... 100
- Abbildung 7.2: Aufteilung der Verblockung (Rückgang der Permeabilität) in Oberflächen- und Porenfouling nach 16.500 L/m² Permeatvolumen (Hohlohseewasser). 102
- Abbildung 7.3: REM-Aufnahmen des Querschnitts der Stützschiicht mit aktiver Schicht der NF-Membran: neu (a) und nach 16.500 L/m² Permeatvolumen (Hohlohseewasser) (b). 103
- Abbildung 7.4: REM-Aufnahmen des Querschnitts der Stützschiicht der UF-Membran P005F: neu (a); nach 16.500 L/m² Permeatvolumen (Hohlohseewasser) (b) und (c) sowie nach 37.000 L/m² Permeatvolumen (Wickelmodul, WKK-Wasser) (d). 103
- Abbildung 7.5: REM-Aufnahmen der Membranoberfläche der UF-Membran P005F nach 37.000 L/m² Permeatvolumen (Wickelmodul, WKK-Wasser): mineralische Partikeln (a); Algen und pflanzliche Bruchstücke (b). 104
- Abbildung 7.6: REM-Aufnahmen des Querschnitts der Stützschiicht der UF-Membran BKMF10: neu (a) und nach 16.500 L/m² Permeatvolumen (Hohlohseewasser) (b). 105
- Abbildung 7.7: Relative Permeabilität der NF-Membran NF200B in Abhängigkeit vom Permeatvolumen bei verschiedenen Anfangspermeatflüssen. Laborversuche mit WKK-Wasser (ausgefüllte Symbole) und kontinuierliche Versuche im Wasserwerk Kleine Kinzig (leere Symbole). 106
- Abbildung 7.8: Reversible Gelfilmbildung bei der UF-Membran P005F, Anlagenstillstand zwischen zwei Versuchtagen: ca. 12 h; (Hohlohseewasser). 107
- Abbildung 7.9: Relative Permeabilität der UF-Membran P005F in Abhängigkeit vom Permeatvolumen bei verschiedenen Anfangspermeatflüssen. Laborversuche mit WKK-Wasser (ausgefüllte Symbole) und kontinuierliche Versuche im Wasserwerk Kleine Kinzig (leere Symbole). 108
- Abbildung 7.10: Relative Permeabilität der NF- und der UF-Membran in Abhängigkeit vom Permeatvolumen im Wasserwerk Kleine Kinzig bei gleichen Anfangspermeatflüssen. 110
- Abbildung 7.11: Verlauf der Permeabilität der UF-Membran P005F über einen Zeitraum von 660 Stunden (WKK-Wasser). 111
- Abbildung 7.12: Verlauf der Permeabilität der NF- und UF-Membran in Abhängigkeit vom Permeatvolumen (WKK-Wasser). 111

- Abbildung 7.13: Annäherung der Permeabilität der UF-Membran P005F an die Permeabilität der NF-Membran NF200B nach einem Permeatvolumen von 45.000 L/m² (Hohlohseewasser). 113
- Abbildung 7.14: Membranwiderstand in Abhängigkeit vom Permeatvolumen für 4 Flachkanalmodule (FKM1b bis FKM4b); (Membran P005F, WKK-Wasser). 114
- Abbildung 7.15: Zusammenhang zwischen Oberflächenfouling und TOC-Masse auf der Membranoberfläche (P005F, WKK-Wasser). 116
- Abbildung 7.16: Permeabilität und DOC-Rückhalt der NF-Membran NF200B und der UF-Membranen P005F und BKMF10 in Abhängigkeit vom Permeatvolumen (Hohlohseewasser)..... 117
- Abbildung 7.17: Gel-Chromatogramme mit DOC-Detektion der Permeate der UF-Membran BKMF10 nach unterschiedlichen Permeatvolumina (Hohlohseewasser)..... 118
- Abbildung 7.18: DOC-Rückhalt einzelner Fraktionen durch die UF-Membran BKMF10 in Abhängigkeit vom Permeatvolumen (Hohlohseewasser).
Deckschichtentfernung bei einem Permeatvolumen von 23.500 L/m² 119
- Abbildung 7.19: DOC-Rückhalt einzelner Fraktionen durch die UF-Membran P005F in Abhängigkeit vom Permeatvolumen (Hohlohseewasser).
Deckschichtentfernung bei einem Permeatvolumen von 16.500 L/m².... 120
- Abbildung 7.20: Rückhalt von Ionen durch die UF-Membran P005F nach verschiedenen Permeatvolumina (WKK-Wasser, Wickelmodulanlage). 121
- Abbildung 7.21: Relative Permeabilität bei den Untersuchungen mit der Wickelmodulanlage bei der BWV, der WKK und in Hof Schönau sowie mit der Flachkanalmodulanlage mit Hohlohseewasser (Membran P005F, jeweils nach einem Permeatvolumen von ca. 16.000 L/m²; Werte für DOC-Fracht über den Säulen). 122
- Abbildung 7.22: Anteil der Kationen bezogen auf den TOC in der Deckschicht der NF-Membran (NF200B) und der UF-Membran (P005F) und im Rohwasser, (Flachkanalmodulanlage, Wasserwerk Kleine Kinzig). 125
- Abbildung 7.23: ¹³C MAS NMR-Spektrum des Rohwassers der Kleinen Kinzig (Signal des Carbonats wurde durch Subtraktion einer angepassten Gauß-Funktion entfernt.)..... 127
- Abbildung 7.24: ¹³C MAS NMR-Spektrum der Deckschicht des NF-Wickelmoduls..... 127
- Abbildung 7.25: FISH-Aufnahmen der Deckschicht der UF-Membran nach 5-tägigem Betrieb im Wasserwerk Kleine Kinzig (Permeatvolumen 4.100 L/m²). 131

Abbildung 7.26: Ausschnitt aus der DAPI-Aufnahme der Deckschicht der UF-Membran nach 5-tägigem Betrieb.....	132
Abbildung A. 1: REM-Aufnahmen des Querschnitts der Stützschiicht der UF-Membran P005F nach 37.000 L/m ² Permeatvolumen (Wickelmodul, WKK-Wasser): Ausschnitt (a); gesamte Stützschiicht, teilweise mit Stützvlies (b).....	172
Abbildung A. 2: FISH-Aufnahmen der Deckschicht der NF-Membran NF200B nach 5-tägigem Betrieb im Wasserwerk Kleine Kinzig.....	174
Abbildung A. 3: FISH-Aufnahmen der Deckschicht der UF-Membran P005F nach 33-tägigem Betrieb im Wasserwerk Kleine Kinzig.....	175
Abbildung A. 4: FISH-Aufnahmen der Deckschicht der NF-Membran NF 200B nach 33-tägigem Betrieb im Wasserwerk Kleine Kinzig.....	176
Abbildung A. 5: FISH-Aufnahmen der Deckschicht der UF-Membran P005F nach 12-tägigem Dead-End-Betrieb im Wasserwerk Kleine Kinzig.....	177
Abbildung A. 6: CTC/DAPI-Färbungen der Deckschicht der UF-Membran P005F nach 5-tägigem Cross-flow-Betrieb und nach 12-tägigem Dead-End-Betrieb im Wasserwerk Kleine Kinzig.....	178
Abbildung A. 7: Adsorptionsisothermen für die Ultrafiltration in Hof Schönau bei 75% Permeatausbeute.....	178
Abbildung A. 8: Adsorptionsisothermen für die Ultrafiltration im Wasserwerk Kleine Kinzig bei 86% Permeatausbeute.....	179
Abbildung A. 9: Adsorptionsisothermen für die Ultrafiltration bei der BWV bei 85% Permeatausbeute.....	179
Abbildung A. 10: Rückhalt der einzelnen DOC-Fractionen mit der NF-Membran für alle Rohwässer (*:Einzelbestimmung, Aufschlüsselung bei WKK war nicht möglich, da zu geringe Permeatkonzentrationen).....	180
Abbildung A. 11: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fractionen (Konzentrat BWV, 25.02.99).....	180
Abbildung A. 12: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fractionen (Konzentrat BWV, 03.03.99); die Verunreinigung wurde nicht mit in die Betrachtung zum DOC-Rückhalt gezogen.....	181
Abbildung A. 13: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fractionen (Konzentrat BWV, 18.03.99).....	181
Abbildung A. 14: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fractionen (NF-Permeat BWV, 25.02.99).....	181
Abbildung A. 15: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fractionen (NF-Permeat BWV, 03.03.99).....	182

Abbildung A. 16: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (NF-Permeat BWV, 18.03.99).	182
Abbildung A. 17: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Permeat BWV, 25.02.99).....	182
Abbildung A. 18: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Permeat, 03.03.99); die Verunreinigung wurde nicht mit in die Betrachtung zum DOC-Rückhalt gezogen.	183
Abbildung A. 19: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Permeat BWV, 18.03.99).....	183
Abbildung A. 20: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Konzentrat WKK, 06.07.99).	183
Abbildung A. 21: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Konzentrat WKK, 13.07.99).	184
Abbildung A. 22: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Konzentrat WKK, 27.07.99).	184
Abbildung A. 23: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Permeat WKK, 06.07.99).....	184
Abbildung A. 24: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Permeat WKK, 13.07.99).....	185
Abbildung A. 25: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Permeat WKK, 27.07.99).....	185
Abbildung A. 26: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (NF-Konzentrat Hof Schönau, 05.10.99).	185
Abbildung A. 27: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (NF-Konzentrat Hof Schönau, 12.10.99).	186
Abbildung A. 28: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (NF-Konzentrat Hof Schönau, 18.10.99).	186
Abbildung A. 29: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (NF-Permeat Hof Schönau, 05.10.99).	186
Abbildung A. 30: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (NF-Permeat Hof Schönau, 12.10.99).	187
Abbildung A. 31: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (NF-Permeat Hof Schönau, 18.10.99).	187
Abbildung A. 32: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Konzentrat Hof Schönau, 17.11.99).	187
Abbildung A. 33: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Konzentrat Hof Schönau, 24.11.99).	188

Abbildung A. 34: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Konzentrat Hof Schönau, 30.11.99).	188
Abbildung A. 35: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Permeat Hof Schönau, 17.11.99).	188
Abbildung A. 36: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Permeat Hof Schönau, 24.11.99).	189
Abbildung A. 37: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (UF-Permeat Hof Schönau, 30.11.99).	189
Abbildung A. 38: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohsee, Original).	189
Abbildung A. 39: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat BKMF10, Permeatvolumen: 1.300 L/m ²).190	
Abbildung A. 40: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat BKMF10, Permeatvolumen: 3.000 L/m ² ; die Verunreinigung wurde nicht mit in die Betrachtung zum DOC-Rückhalt gezogen.).....	190
Abbildung A. 41: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat BKMF10, Permeatvolumen: 7.100 L/m ²).191	
Abbildung A. 42: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat BKMF10, Permeatvolumen: 23.300 L/m ²). 191	
Abbildung A. 43: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat BKMF10, nach Deckschichtentfernung)..	191
Abbildung A. 44: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat P005F, Permeatvolumen: 285 L/m ²).	192
Abbildung A. 45: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat P005F, Permeatvolumen: 831 L/m ²).	192
Abbildung A. 46: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat P005F, Permeatvolumen: 3.000 L/m ²).	192
Abbildung A. 47: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat P005F, Permeatvolumen: 16.500 L/m ²)...	193
Abbildung A. 48: Aufschlüsselung des DOC-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat P005F, nach Deckschichtenentfernung).	193
Abbildung A. 49: Aufschlüsselung des UV-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Konzentrat BWV, 25.02.99).	193
Abbildung A. 50: Aufschlüsselung des UV-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Konzentrat WKK, 06.07.99).	194

Abbildung A. 51: Aufschlüsselung des UV-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Konzentrat Hof Schönau, 17.11.99).	194
Abbildung A. 52: Aufschlüsselung des UV-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohsee, Original).	194
Abbildung A. 53: ¹³ C MAS NMR-Spektrum des Rohwassers inklusive des anorganischen Kohlenstoffs (Carbonat) bei 168 ppm.	195
Abbildung A. 54: ¹³ C CPMAS NMR-Spektrum der Deckschicht des UF-Wickelmoduls (P005F).	195
Abbildung A. 55: Rückhalt von Ionen durch die Membran NF200B nach verschiedenen Permeatvolumina (WKK-Wasser, Wickelmodulanlage).	205
Abbildung A. 56: Verlauf der Permeabilität der NF-Membran (FKM 4) und UF-Membran (FKM 7) vor und nach der mechanischen Deckschichtentfernung in Abhängigkeit vom Permeatvolumen (WKK-Wasser).....	219

A.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Chemische Verschiebungsbereiche und deren Zuordnung zu funktionellen Gruppen in ¹³ C NMR-Spektren von NOM (TMS Skala) (<i>Frimmel, 2000</i> ; <i>Lankes, 2001</i>).	19
Tabelle 5.1: Organische Basisparameter der verwendeten Rohwässer.	46
Tabelle 5.2: Anorganische Basisparameter in den verwendeten Rohwässern.	47
Tabelle 5.3: Kenndaten der verwendeten Flachmembranen.	48
Tabelle 5.4: Kenndaten der verwendeten Wickelmodule.....	52
Tabelle 5.5: Berechnung der Reynoldszahl	57
Tabelle 5.6: Keimzahlbestimmungen und Permeatfluss für die Membran NF200B bei unterschiedlichen Natriumazid-Konzentrationen.	61
Tabelle 5.7: Deckschichtentfernung bei Membranen ohne Deckschicht.	62
Tabelle 6.1: Verwendete Modellsubstanzen.	75
Tabelle 6.2: DOC-Rückhalt der NF- und UF-Membran.	78
Tabelle 6.3: Konzentrationen und Rückhalte der AOX- und THM-Präkursoren.	83
Tabelle 6.4: Messwerte zum DOC-Rückhalt der UF-Membran bei unterschiedlichen Rohwässern.	88
Tabelle 6.5: Anteile der einzelnen Fraktionen am gesamten chromatographierbaren DOC (cDOC).	89
Tabelle 7.1: Porenfouling (R_p) und Oberflächenfouling (R_o) nach verschiedenen Permeatvolumina für die Membran P005F (WKK-Wasser).	115

Tabelle 7.2:	Elementanteile und Glühverlust des Rohwassers der Kleinen Kinzig sowie der Deckschichten des NF- und UF-Wickelmoduls.....	126
Tabelle 7.3:	Anteile des Kohlenstoffs in den jeweiligen Strukturelementen am gesamten organischen Kohlenstoff (Summe aller Anteile in den Strukturelementen) im Rohwasser der Kleinen Kinzig sowie in den Deckschichten des NF- und UF-Wickelmoduls.	129
Tabelle A. 1:	Verwendete Farbstoffe für die Fluoreszenz in-situ Hybridisierung.	172
Tabelle A. 2:	Verwendete Sonden für die Fluoreszenz in-situ Hybridisierung.	173
Tabelle A. 3:	Untergruppen der Proteobacteria nach <i>Manz et al. (1992)</i> und <i>Schwartz et al. (1997)</i>	173
Tabelle A. 4:	Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) bei der BWV (Permeatausbeute 85%, Mittelwerte aus 3 Wochen, bzw. 3 Probenahmen).	196
Tabelle A. 5:	Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) bei der BWV (Permeatausbeute 85%, Mittelwerte aus 3 Wochen, bzw. 3 Probenahmen).	196
Tabelle A. 6:	Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) bei der WKK in der 1. Woche (Permeatausbeute 5%).	197
Tabelle A. 7:	Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) bei der WKK in der 2. Woche (Permeatausbeute 50%).	197
Tabelle A. 8:	Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) bei der WKK in der 3. Woche (Permeatausbeute 85%).	198
Tabelle A. 9:	Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) bei der WKK in der 4. Woche (Permeatausbeute 5%).	198
Tabelle A. 10:	Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) bei der WKK in der 1. Woche (Permeatausbeute 5%).	199
Tabelle A. 11:	Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) bei der WKK in der 2. Woche (Permeatausbeute 50%).	199
Tabelle A. 12:	Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) bei der WKK in der 3. Woche (Permeatausbeute 85%).	200
Tabelle A. 13:	Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) bei der WKK in der 4. Woche (Permeatausbeute 5%).	200
Tabelle A. 14:	Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) im Wasserwerk Hof Schönau in der 1. Woche (Permeatausbeute 5%).	201
Tabelle A. 15:	Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) im Wasserwerk Hof Schönau in der 1. Woche (Permeatausbeute 50%).	201

Tabelle A. 16:	Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) im Wasserwerk Hof Schönau in der 3. Woche (Permeatausbeute 85%).	202
Tabelle A. 17:	Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) im Wasserwerk Hof Schönau in der 4. Woche (Permeatausbeute 5%).	202
Tabelle A. 18:	Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) im Wasserwerk Hof Schönau in der 1. Woche (Permeatausbeute 5%).	203
Tabelle A. 19:	Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) im Wasserwerk Hof Schönau in der 2. Woche (Permeatausbeute 50%).	203
Tabelle A. 20:	Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) im Wasserwerk Hof Schönau in der 4. Woche (Permeatausbeute 5%).	204
Tabelle A. 21:	DOC-Rückhalt und Rückgang des SAK ₂₅₄ mit der UF-Membran bei verschiedenen Permeatausbeuten.	204
Tabelle A. 22:	NF-Membran von Hohlohseewasser mit der Membran NF200B (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$).	206
Tabelle A. 23:	Ultrafiltration von Hohlohseewasser mit der Membran P005F (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$).	207
Tabelle A. 24:	Ultrafiltration von Hohlohseewasser mit der Membran BKMF10 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$).	208
Tabelle A. 25:	NF-Membran von WKK-Wasser mit der Membran NF200B (Flachkanalmodulanlage).	209
Tabelle A. 26:	Ultrafiltration von WKK-Wasser mit der Membran P005F (Flachkanalmodulanlage).	210
Tabelle A. 27:	Nanofiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran NF200B, Modul FKM 1 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$).	211
Tabelle A. 28:	Nanofiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran NF200B, Modul FKM 2 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$).	212
Tabelle A. 29:	Nanofiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran NF200B, Modul FKM 3 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$).	213
Tabelle A. 30:	Nanofiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran NF200B, Modul FKM 4 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$).	214
Tabelle A. 31:	Ultrafiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran P005F, Modul FKM 5 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$).	215
Tabelle A. 32:	Ultrafiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran P005F, Modul FKM 6 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$).	216
Tabelle A. 33:	Ultrafiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran P005F, Modul FKM 7 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$).	217

Tabelle A. 34: Ultrafiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran P005F,
Modul FKM 8 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$). 218

A.3 Symbolverzeichnis

A :	Amplitude
A_{eff} :	effektiver Kanalquerschnitt in m^2
$a_{\text{mem,WM}}$:	Fläche der Membran in m^2
$a_{Q,\text{FKM}}$:	Anströmquerschnitt des Feedkanals (Flachkanalmodul) in m^2
$a_{Q,\text{WM}}$:	Anströmquerschnitt des Feedkanals (Wickelmodul) in m^2
b :	Feedkanalbreite in m
B :	Konstante in cm/s
B_0 :	magnetische Induktion des äußeren Magnetfeldes
$b_{\text{fk,WM}}$:	Feedkanalbreite des Wickelmoduls in m
$b_{\text{mem,WM}}$:	Breite der Membran in m
c''_s :	Konzentration der gelösten Komponente an der Membranoberfläche auf der Permeatseite in mol/L
c'_s :	Konzentration der gelösten Komponente an der Membranoberfläche auf der Konzentratseite in mol/L
c_f :	Konzentration der gelösten Komponente im Feed in mol/L
c_i :	Konzentration des Stoffes i in der Membran in mol/cm^3
c_p :	Konzentration der gelösten Komponente im Permeat in mol/L
$c_{s,b}$:	Konzentration des gelösten Stoffes in der freien Lösung (engl.: <i>Bulk</i> , Großteil) in mol/cm^3
d_f :	Dicke eines Spacerfilaments in m
d_h :	hydraulischer Durchmesser (Kapillardurchmesser) in m
d_h :	hydraulischer Durchmesser in m
D_i :	Diffusionskoeffizient des Stoffes i in der Membran in cm^2/s
$D_{s,m}$:	Diffusionskoeffizient des gelösten Stoffes s in der Membranphase in cm^2/s
F :	Faradaykonstante (96.500 A s/mol)
h :	Membrandicke in m
h_{fk} :	Feedkanalhöhe in m
$h_{\text{fk,WM}}$:	Feedkanalhöhe in mm
h_{sp} :	Höhe des gesamten Spacers in m
J_i :	molarer Fluss des Stoffes i in $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
J_{Kap} :	Volumenstrom durch eine einzelne Kapillare in m^3/s
$J_{s,\text{diff}}$:	diffusiver Fluss des gelösten Stoffes in $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$J_{s,\text{konv}}$:	konvektiver Fluss des gelösten Stoffes in $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
J_v :	Permeatfluss in $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
k :	Stoffübergangskoeffizient in m/s
K :	Verteilungskoeffizient

k_F :	Freundlich-Konstante
l_m :	Maschenweite des Spacers in m
$l_{mod,WM}$:	Länge des Wickelmoduls in m
L :	Kapillarlänge bzw. Kanallänge in m
$L_p(t)$:	Permeabilität zur Zeit t in $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$
$L_p(t_0)$:	Permeabilität zu Versuchsbeginn bei t_0 in $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$
l_{rel} :	relative Permeabilität in %
m_{AK} :	Masse der eingesetzten Aktivkohle in g
M :	Masse in g
n :	Freundlich-Exponent
P :	lokale Permeabilität in cm^2/s
P_v :	Permeatvolumen in L/m^2
Q :	Feedvolumenstrom in m^3/s
q_{DOC} :	DOC-Beladung der Aktivkohle in mg/g
Q_f :	Feedvolumenstrom in einem Modul in L/h
$Q_{feed,WM}$:	Feedvolumenstrom des Wickelmoduls in m^3/h
$Q_{feed,FKM}$:	Feedvolumenstrom des Flachkanalmoduls in m^3/h
Q_p :	Permeatvolumenstrom in einem Modul in L/h
R :	ideale Gaskonstante ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
R_a :	Anlagenrückhaltevermögen in %
Re :	Reynoldszahl
R_m :	Rückhaltevermögen in %
R_m :	Widerstand der sauberen Membran in $1/m$
Sc :	Schmidtzahl
Sh :	Sherwoodzahl
S_{sp} :	Spaceroberfläche in m^2
S_v :	Volumenspezifische Oberfläche in $1/m$
$S_{v,sp}$:	spezifische Spaceroberfläche in $1/m$
T :	Temperatur in K
t_1 :	Filtrationszeit für 500 ml Probe (ab $t = 0$)
t_2 :	Filtrationszeit für 500 ml Probe (ab $t = t_3$)
t_3 :	15 min
u_{cf} :	Cross-flow-Geschwindigkeit in m/s
u_{cf} :	Cross-flow-Geschwindigkeit in m/s
u_i :	Lineargeschwindigkeit des Stoffes i in cm/s
V :	Volumen der Probe in L
V_{sp} :	Spacervolumen in m^3
V_{tot} :	Volumen des gesamten Feedkanals in m^3
\bar{V}_i :	partielles molares Volumen des Stoffes i in cm^3/mol
w :	Breite der Fraktion

x :	Retentionszeit
x_c :	Retentionszeit der Amplitude
y_0 :	Basislinie
z_i :	Ionenwertigkeit mit entsprechendem Vorzeichen
b_{DOC} :	DOC-Restkonzentration in der abfiltrierten Probe in mg/L
$b_{DOC,0}$:	DOC-Konzentration am Anfang in mg/L
d :	Dicke der laminaren Grenzschicht in m
d :	chemische Verschiebung in ppm
Δ :	Ausbeute in %
e :	Porosität der Membran
e :	Porosität im Anströmquerschnitt
ΔE :	Energiedifferenz in J/mol
γ :	gyromagnetisches Verhältnis
h :	Viskosität des Wassers bei Versuchstemperatur in Pa s
h_{20} :	Viskosität des Wassers bei 20°C in Pa s
h :	dynamische Viskosität in Pa s
j :	inneres Potenzial in V
n :	kinematische Viskosität in m ² /s
ν_0 :	Resonanzfrequenz in 1/s
r :	Dichte in g/cm ³
r_f :	Dichte auf der Konzentratseite (Feed) in g/cm ³
t :	Faktor zur Berücksichtigung, dass Poren nicht streng gerade verlaufen (engl.: <i>tortosity</i> ; Windung)
Δx :	Dicke der Membran in cm

Akronyme

AAS:	Atomabsorptionsspektrometrie
AK:	Aktivkohle
ALF:	α -Unterklasse Proteobacteria
AOX:	Summe aller an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Halogene
ATR-FTIR:	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion
BET:	β -Unterklasse Proteobacteria
BP:	Bildungspotenzial
BWV:	Bodenseewasserversorgung
CP:	Kreuzpolarisation (<i>cross polarization</i>)
CPMAS:	Kreuzpolarisation mit Rotation um den magischem Winkel (<i>cross polarization magic angle spinning</i>)
CTC:	5-Cyano-2,3-ditolyt-tetrazoliumchlorid
DAM:	Methode der dynamischen Adsorption (<i>dynamic adsorption method</i>)
DAPI:	4,6-Diamidino-2-phenyl-indol-dihydrochlorid
DAN:	Desoxyribonucleinsäure (<i>deoxyribonucleic acid</i>)
DNP:	Desinfektionsnebenprodukte
DOC:	gelöster organischer Kohlenstoff (<i>dissolved organic carbon</i>)
DOM:	gelöste organische Substanzen (<i>dissolved organic matter</i>)
EDTA:	Ethylendiamintetrachloressigsäure (<i>ethylene diamine-tetracetic acid</i>)
EPS:	extrazelluläre polymere Substanzen
FCS:	Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (<i>fluorescence correlation spectroscopy</i>)
FI:	Fouling-Index
FID:	Freier Induktionsabfall (<i>free induction decays</i>)
FISH:	Fluoreszente in-situ Hybridisierung
FKMA:	Flachkanalmodulanlage
GAM:	γ -Unterklasse Proteobacteria
HO:	Hohlohseewasser
HOC:	hydrophober organischer Kohlenstoff (<i>hydrophobic organic carbon</i>)
HPSEC:	Hochleistungs-Ausschlusschromatographie (<i>high-performance size-exclusion chromatography</i>)
ICP-MS:	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (<i>inductively coupled plasma-mass spectrometry</i>)
KI:	Kolloidindex(siehe auch SDI)
LC:	Flüssigkeitschromatographie (<i>liquid chromatography</i>)
MAS:	Rotation um den magischem Winkel (<i>magic angle spinning</i>)
MF:	Mikrofiltration
MFI:	modifizierter Fouling Index (<i>Modified Fouling Index</i>)

MWCO:	molekulare Trenngrenze (<i>molecular weight cut-off</i>)
NF:	Nanofiltration
NMR:	Kernresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
NOM:	natürliche organische Substanzen (<i>natural organic matter</i>)
PEG:	Polyethylenglykol
POM:	Partikuläre organische Substanzen (<i>particulate organic matter</i>)
PVDF:	Polyvinylidenfluorid
REM:	Rasterelektronenmikroskopie
RIDE:	NMR Pulsfrequenz zur Elimination des elektromagnetischen Nachschwingens (<i>ring down elimination</i>)
rRNA:	ribosomale Ribonucleinsäure (<i>ribosomal ribonucleic acid</i>)
SAK:	spektrales Absorptionsmaß
SDI:	<i>silt-density-index</i> (siehe auch KI)
SUVA:	spezifische UV-Absorption
THM:	Trihalogenmethan
TMS:	Tetramethylsilan
TOC:	gesamter organischer Kohlenstoff (<i>total organic carbon</i>)
UF:	Ultrafiltration
UO:	Umkehrosmose
UV:	ultraviolett
Vis:	sichtbar (<i>visible</i>)
WKK:	Wasserversorgung Kleine Kinzig

A.4 REM-Aufnahmen

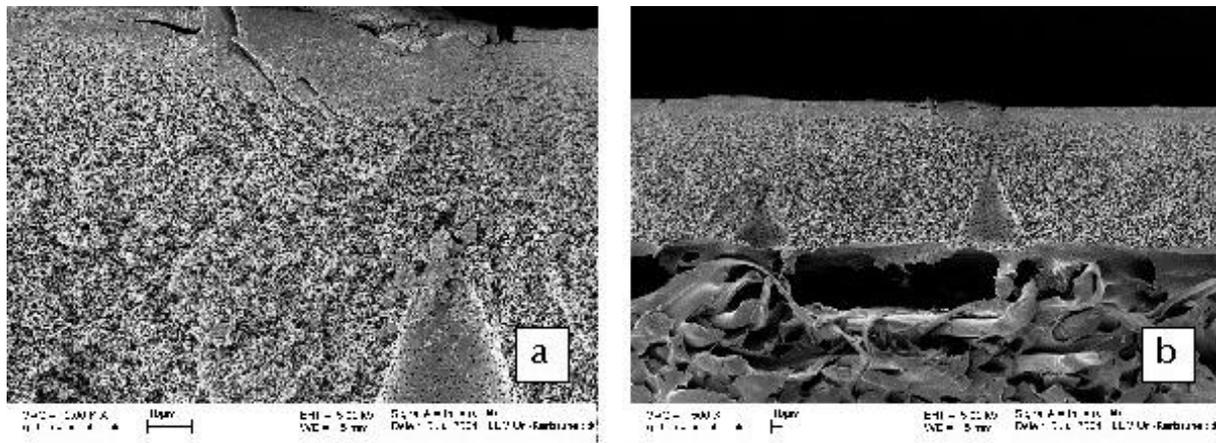


Abbildung A. 1: REM-Aufnahmen des Querschnitts der Stützschrift der UF-Membran P005F nach 37.000 L/m² Permeatvolumen (Wickelmodul, WKK-Wasser): Ausschnitt (a); gesamte Stützschrift, teilweise mit Stützvlies (b).

A.5 Fluoreszenz in-situ Hybridisierung

Tabelle A. 1: Verwendete Farbstoffe für die Fluoreszenz in-situ Hybridisierung.

Abkürzung	Vollständige Bezeichnung	Absorptions-Maximum	Emissions-Maximum
Fluorescein (FLUOS)	5,(6)-Carboxyfluorescein-N-hydroxysuccinimidester	494 nm	518 nm
Cy3	5,5'Disulfo-1,1'-(γ -carbopentynyl)-3,3,3',3'-tetramethylindolocarbo-cyanin-N-hydroxysuccinimidester (Cy 3.18)	554 nm	570 nm
Cy5	Cy 5.18 Derivat, N-hydroxysuccinimidester	650 nm	667 nm

Tabelle A. 2: Verwendete Sonden für die Fluoreszenz in-situ Hybridisierung.

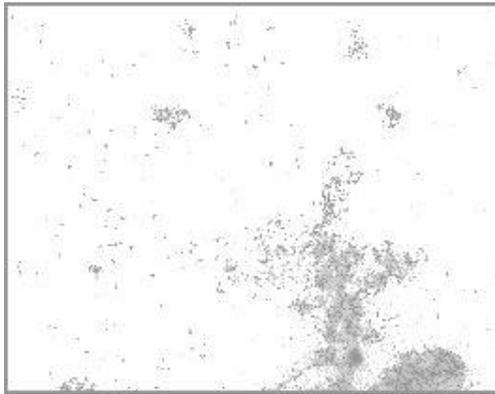
Bezeichnung der Sonde	Markierung	Spezifität	Zielregion
ALF1b (ALF)	FLUOS	α -Unterklasse Proteobacteria	16SrRNA (19-35)
ARCH915 (ARCH)	Cy5	Archaea	16SrRNA (915-934)
BET42a (BET)	Cy3 / unmarkiert	β -Unterklasse Proteobacteria	23SrRNA (1027-1043)
EUB338 (EUB)	Cy3 / Cy5 / FLUOS	Bacteria	16SrRNA (338-355)
GAM42a (GAM)	Cy5 / unmarkiert	γ -Unterklasse Proteobacteria	23SrRNA (1027-1043)
HGC	Cy5	Gram-positive Bakterien mit hohem G/C-Gehalt der DNA	23SrRNA (1901-1918)
HGC1		Gram-positive Bakterien mit hohem G/C-Gehalt der DNA	23SrRNA (1901-1918)
NONEUB338 (NONEUB)	Cy5	Negativ-Kontrolle für EUB	

Tabelle A. 3: Untergruppen der Proteobacteria nach Manz et al. (1992) und Schwartz et al. (1997).

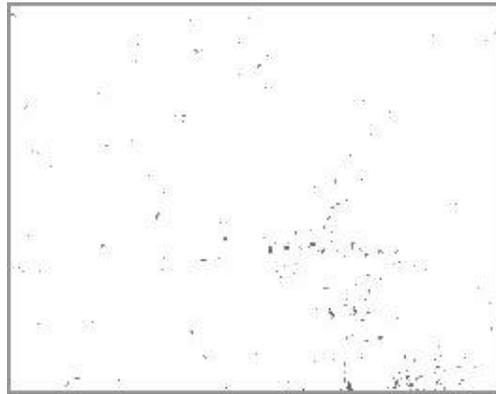
Alpha	Beta	Gamma	Delta	Epsilon
Rhodobacter	Nitrosomonas	Escherichia	Desulfovibrio	Thiovulum
Rhizobium	Sphaerotilus	Enterobacter	Desulfobacter	Campylobacter
Agrobacterium	Thiobacillus	Aeromonas	Myxococcus	Heliobacter
Azospirillum	Alcaligenes	Legionella		
Acetobacter	Pseudomonas	Vibrio		
Paracoccus	cepacia	Azotobacter		
Nitrobacter	Eisen- und Manganoxidierer	Pseudomonas aeruginosa		
Rhodospirillum	Spirillum	Pseudomonas fluorescens		
Pseudomonas diminuta	Neisseria	Pseudomonas putida		
	Rhodocyclus			

noch Tabelle A. 3

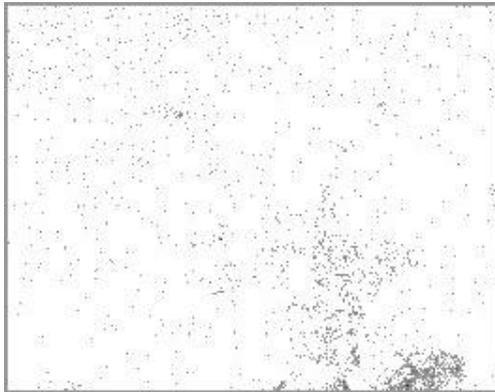
Alpha	Beta	Gamma	Delta	Epsilon
Rhodo- pseudomonas Methylobacterium Brucella Rickettsia	Rhodoferax Chromobacterium	Chromatium Thiospirillum		



DAPI (Quantifizierung Gesamtzellzahl)



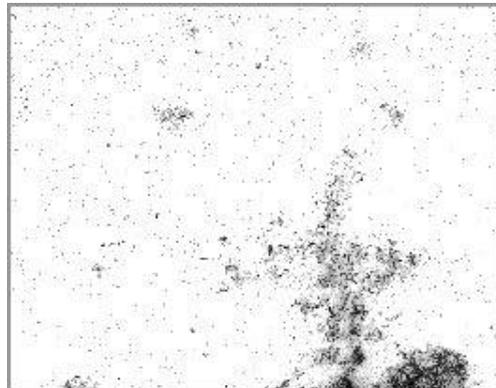
BETCy3 (Bakterien der β -Unterklasse)



GAMCy5 (Bakterien der γ -Unterklasse)

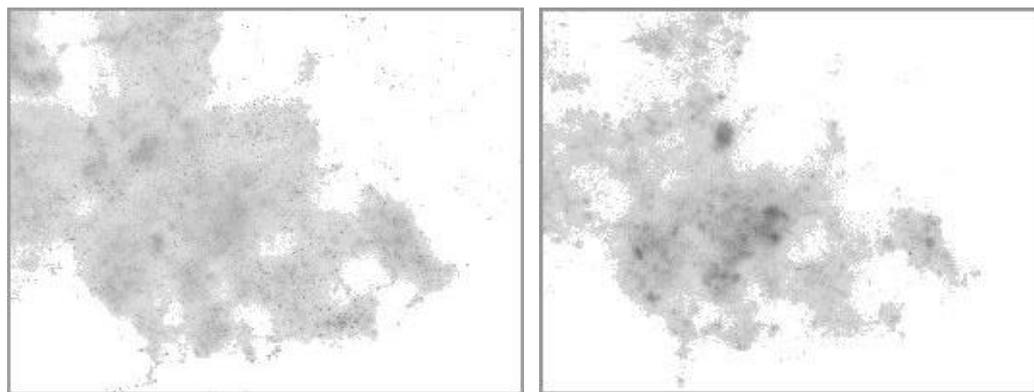


ALFF (Bakterien der α -Unterklasse)



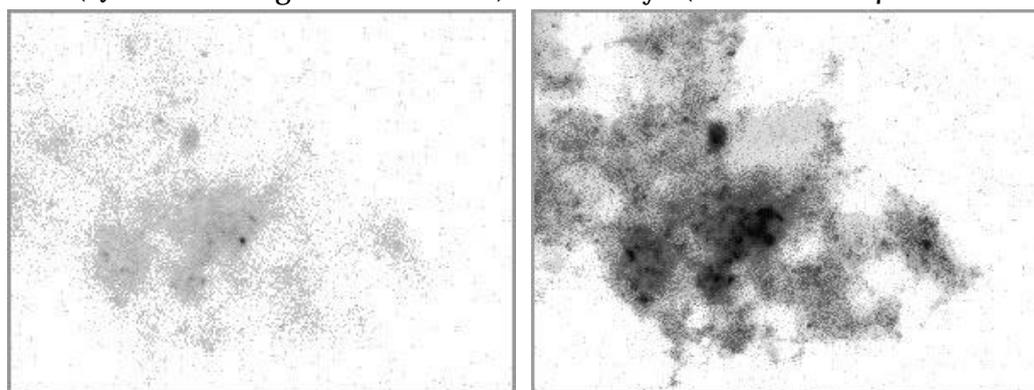
Kombibild aus den 4 Einzelbildern

Abbildung A. 2: FISH-Aufnahmen der Deckschicht der NF-Membran NF200B nach 5-tägigem Betrieb im Wasserwerk Kleine Kinzig.



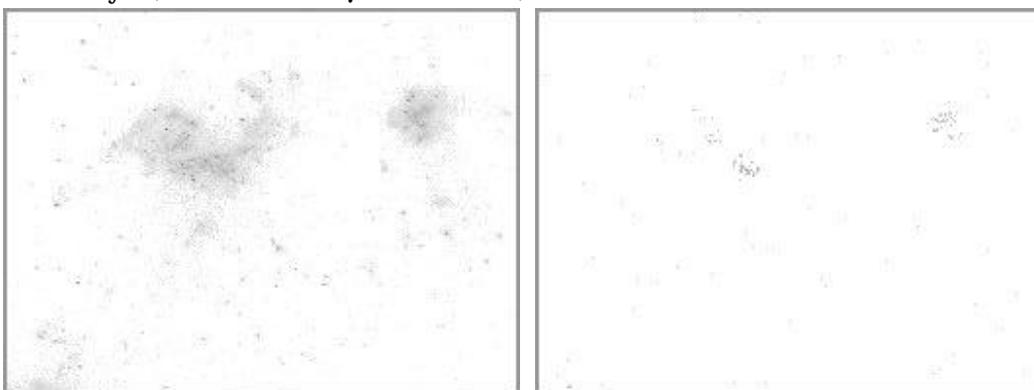
DAPI (Quantifizierung Gesamtzellzahl)

BETCy3 (Bakterien der β -Unterklasse)



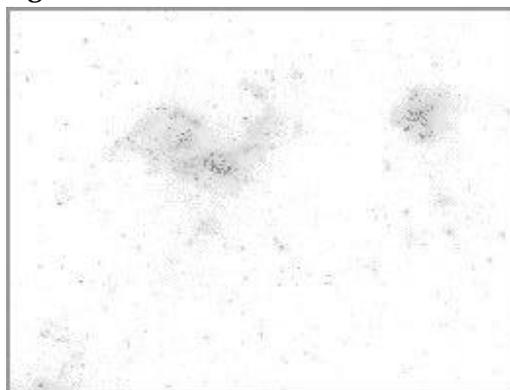
GAMCy5 (Bakterien der γ -Unterklasse)

Kombibild aus den 3 Einzelbildern



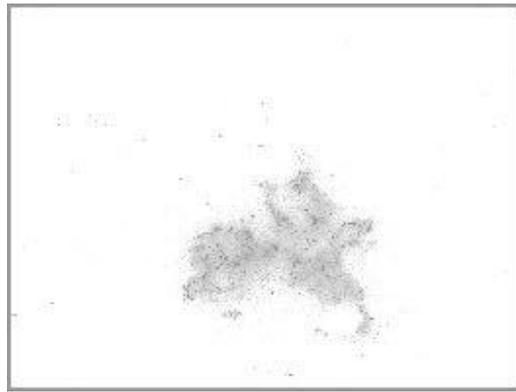
DAPI (Quantifizierung Gesamtzellzahl)

ALFF (Bakterien der α -Unterklasse)

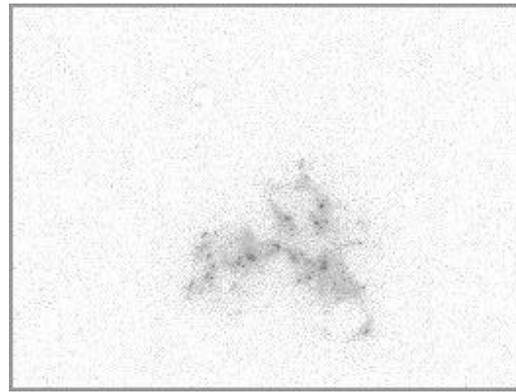
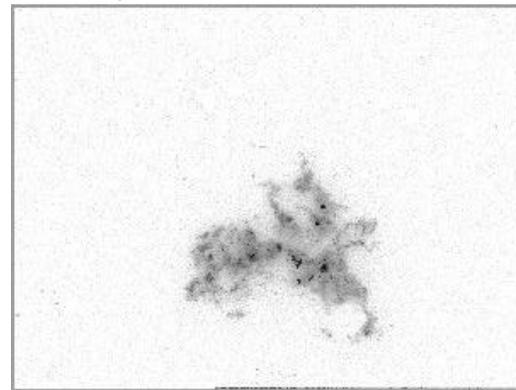


Kombibild aus den 2 Einzelbildern

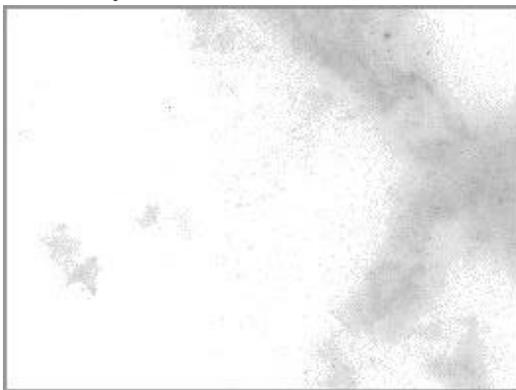
Abbildung A. 3: FISH-Aufnahmen der Deckschicht der UF-Membran P005F nach 33-tägigem Betrieb im Wasserwerk Kleine Kinzig.



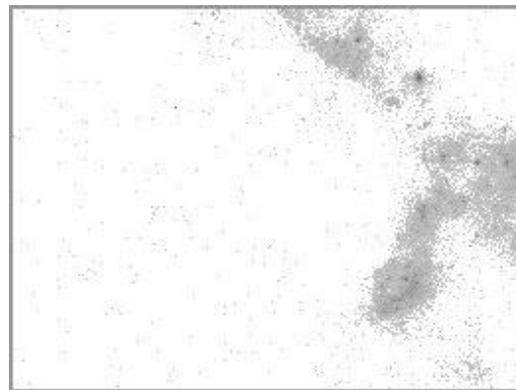
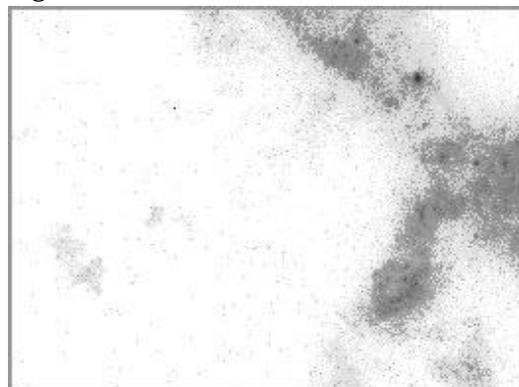
DAPI (Quantifizierung Gesamtzellzahl)

BETCy3 (Bakterien der β -Unterklasse)GAMCy5 (Bakterien der γ -Unterklasse)

Kombibild aus den 3 Einzelbildern



DAPI (Quantifizierung Gesamtzellzahl)

ALFF (Bakterien der α -Unterklasse)

Kombibild aus den 2 Einzelbildern

Abbildung A. 4: FISH-Aufnahmen der Deckschicht der NF-Membran NF 200B nach 33-tägigem Betrieb im Wasserwerk Kleine Kinzig.

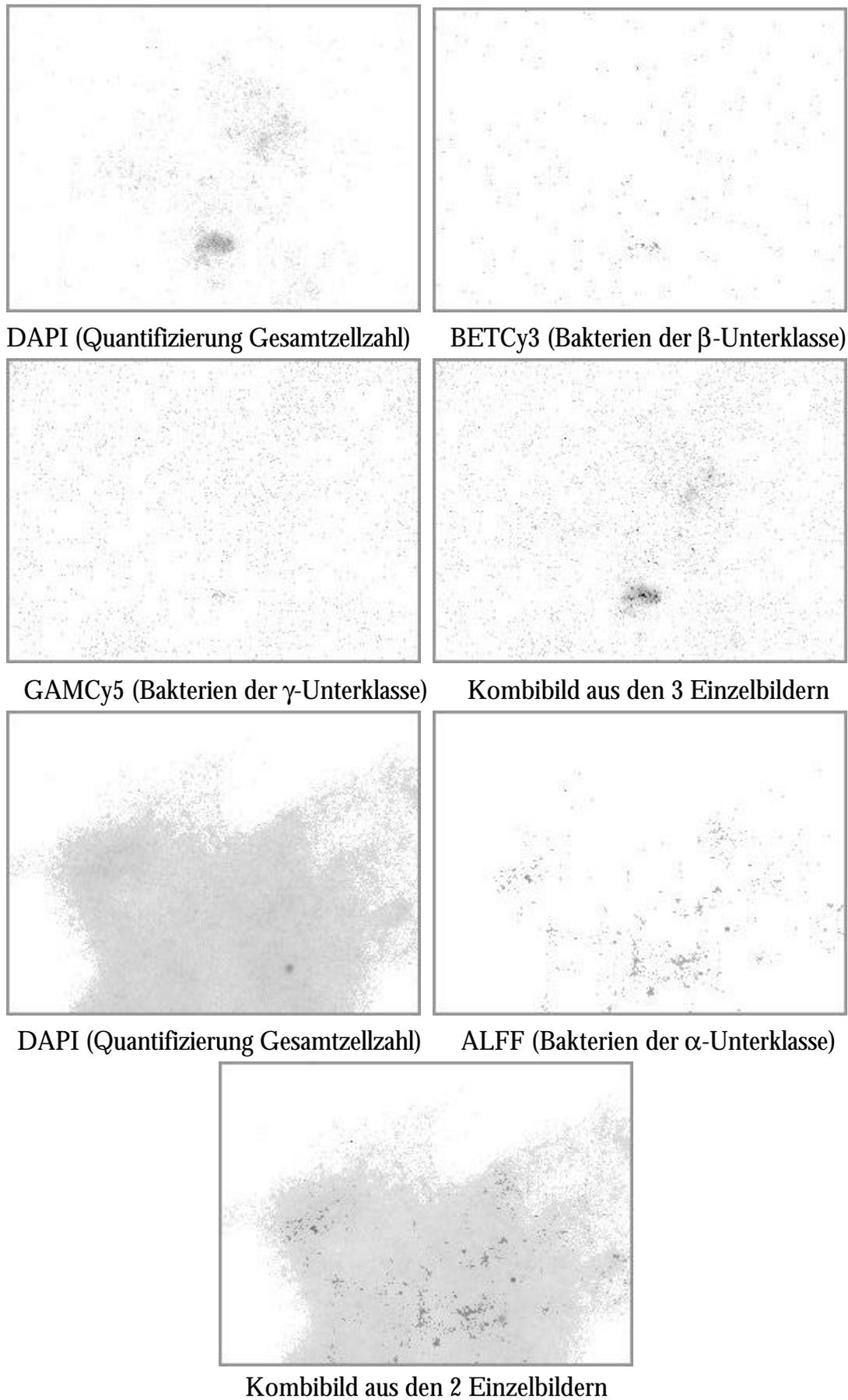


Abbildung A. 5: FISH-Aufnahmen der Deckschicht der UF-Membran P005F nach 12-tägigem Dead-End-Betrieb im Wasserwerk Kleine Kinzig.

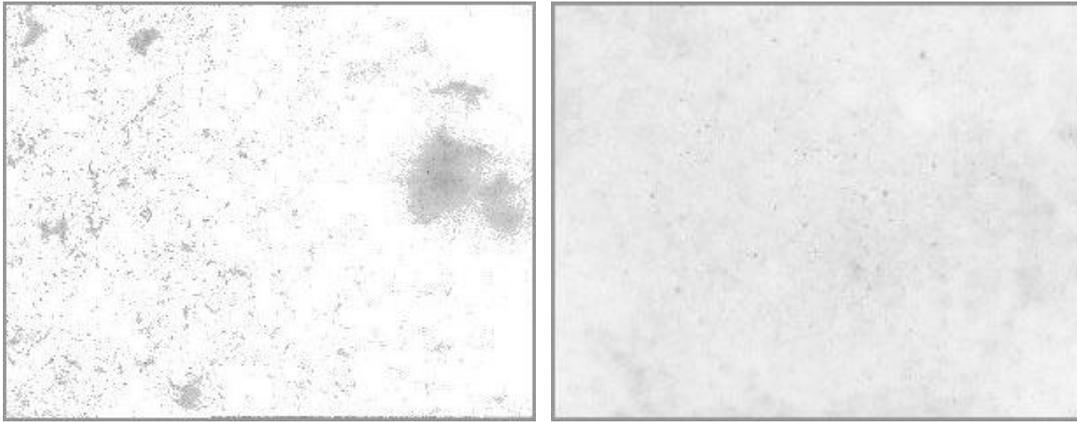


Abbildung A. 6: CTC/DAPI-Färbungen der Deckschicht der UF-Membran P005F nach 5-tägigem Cross-flow-Betrieb und nach 12-tägigem Dead-End-Betrieb im Wasserwerk Kleine Kinzig.

A.6 Adsorptionsisothermen

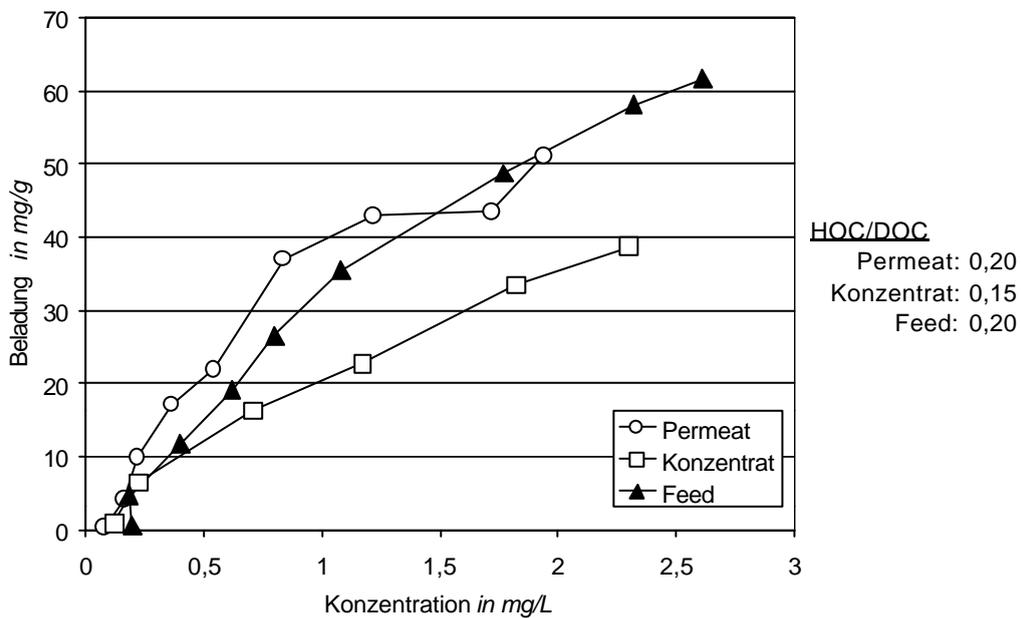


Abbildung A. 7: Adsorptionsisothermen für die Ultrafiltration in Hof Schönau bei 75% Permeat-ausbeute.

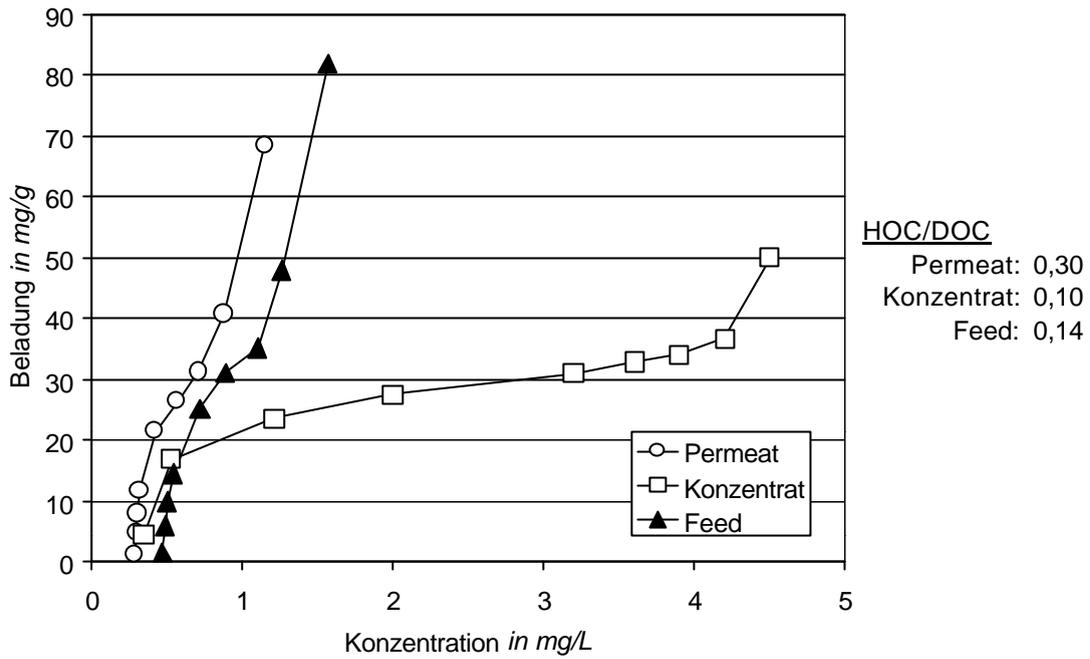


Abbildung A. 8: Adsorptionsisothermen für die Ultrafiltration im Wasserwerk Kleine Kinzig bei 86% Permeatausbeute.

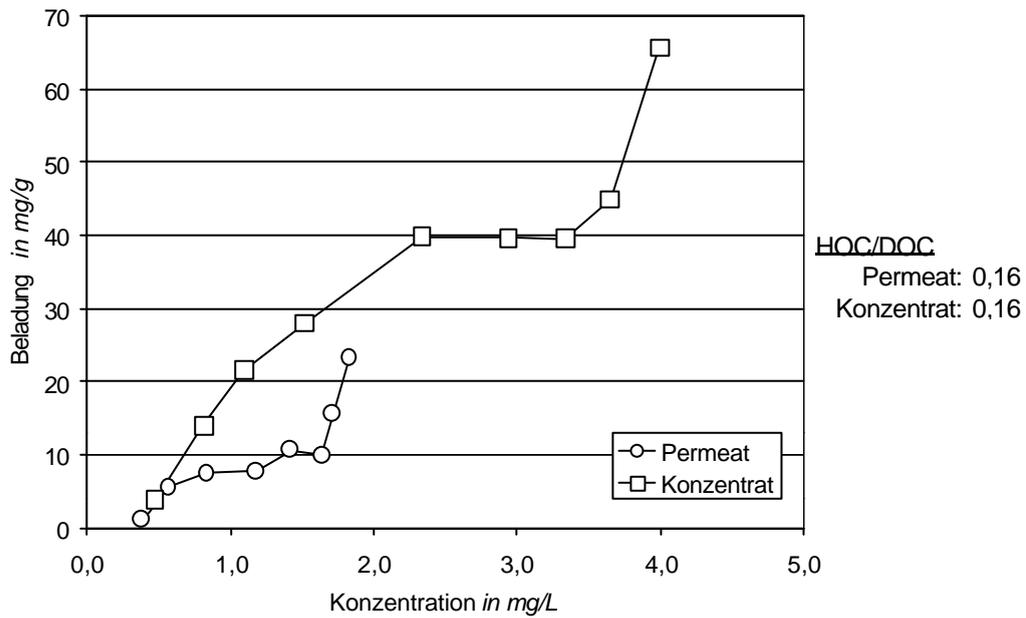


Abbildung A. 9: Adsorptionsisothermen für die Ultrafiltration bei der BWV bei 85% Permeatausbeute.

A.7 DOC-Chromatogramme

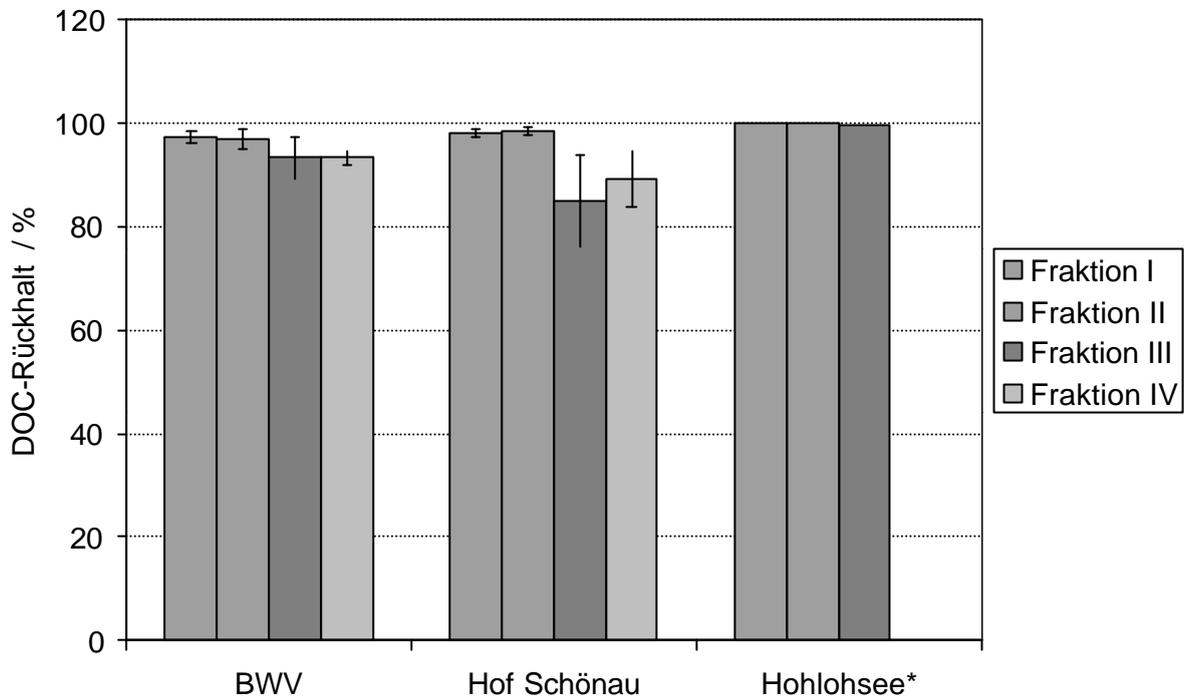


Abbildung A. 10: Rückhalt der einzelnen DOC-Fractionen mit der NF-Membran für alle Rohwässer (*: Einzelbestimmung, Aufschlüsselung bei WKK war nicht möglich, da zu geringe Permeatkonzentrationen).

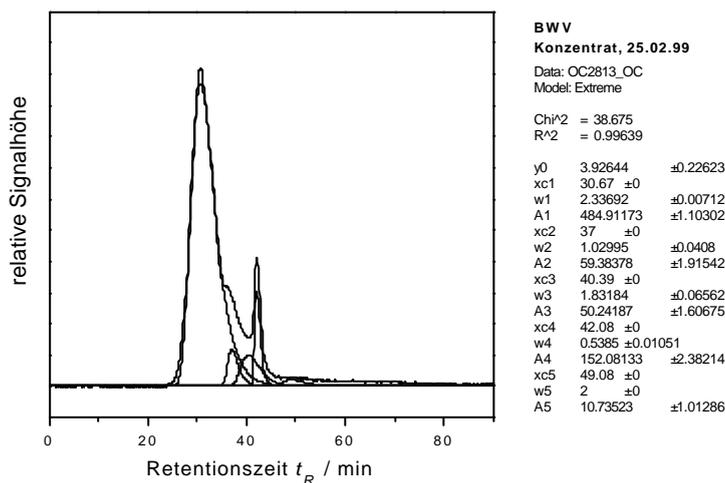


Abbildung A. 11: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Konzentrat BWV, 25.02.99).

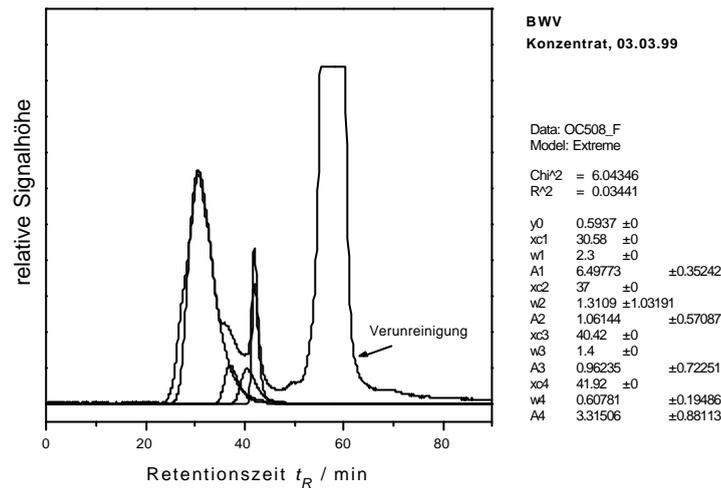


Abbildung A. 12: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Konzentrat BWV, 03.03.99); die Verunreinigung wurde nicht mit in die Betrachtung zum DOC-Rückhalt gezogen.

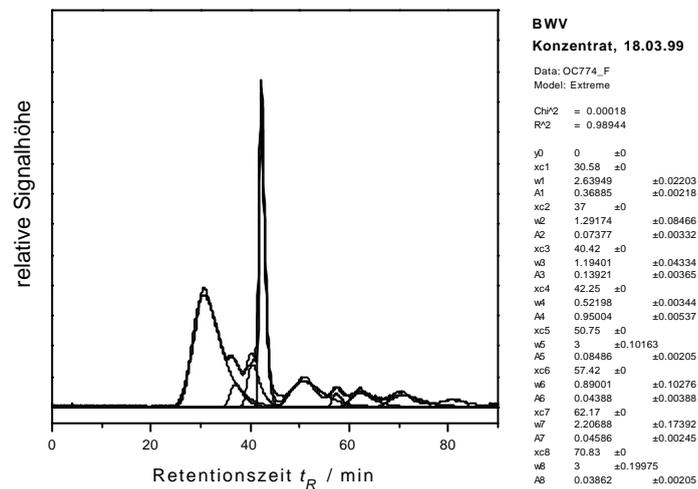


Abbildung A. 13: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Konzentrat BWV, 18.03.99).

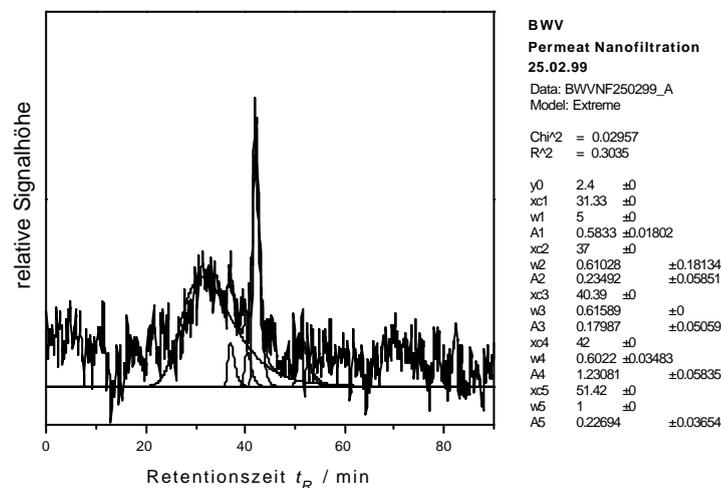


Abbildung A. 14: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (NF-Permeat BWV, 25.02.99).

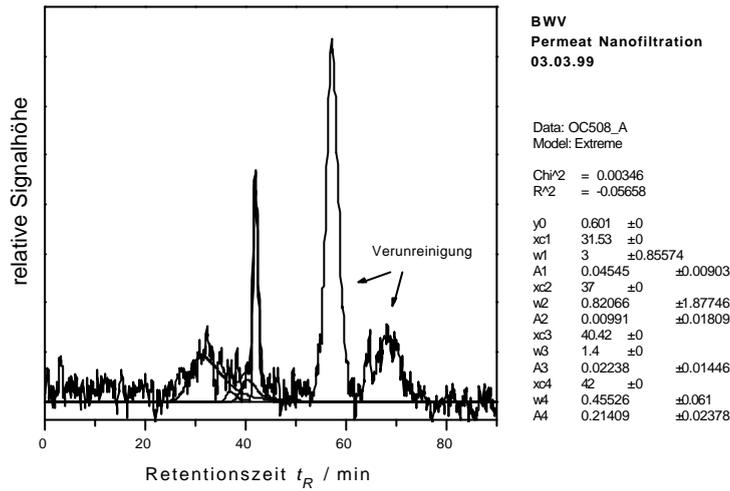


Abbildung A. 15: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (NF-Permeat BWV, 03.03.99).

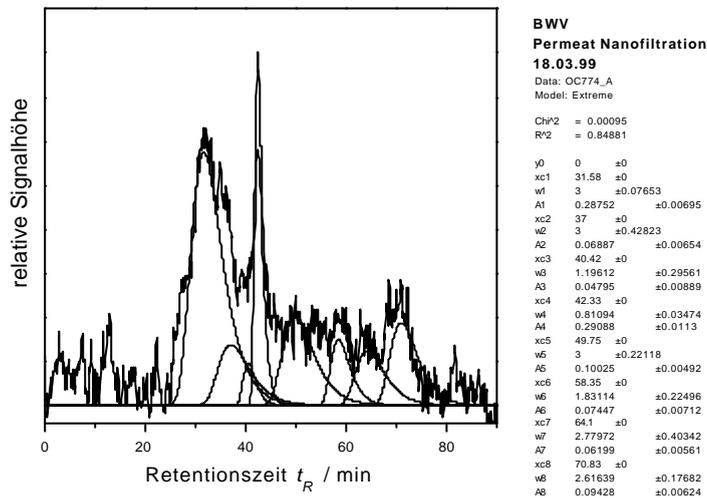


Abbildung A. 16: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (NF-Permeat BWV, 18.03.99).

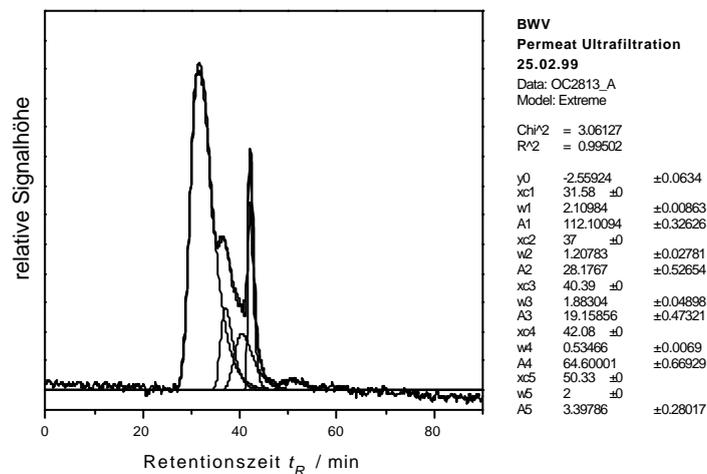


Abbildung A. 17: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Permeat BWV, 25.02.99).

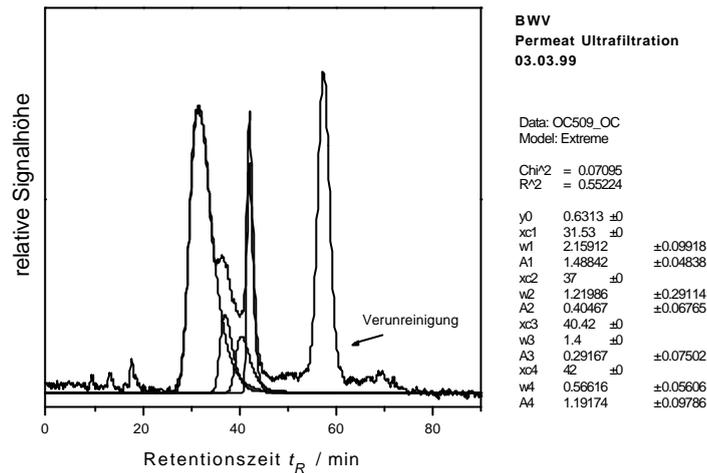


Abbildung A. 18: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Permeat, 03.03.99); die Verunreinigung wurde nicht mit in die Betrachtung zum DOC-Rückhalt gezogen.

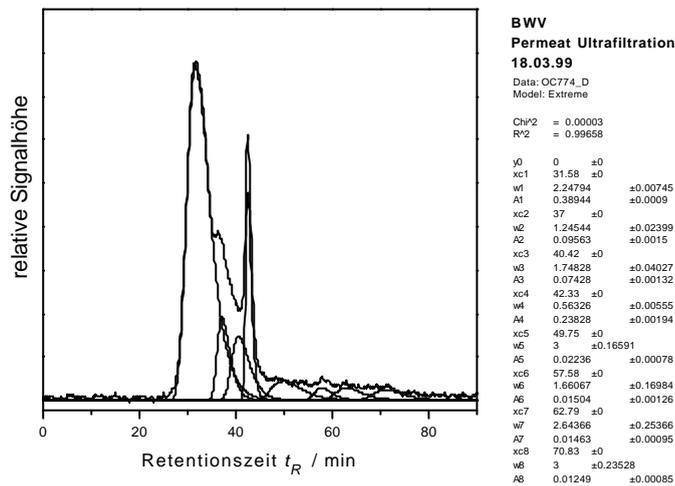


Abbildung A. 19: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Permeat BWV, 18.03.99).

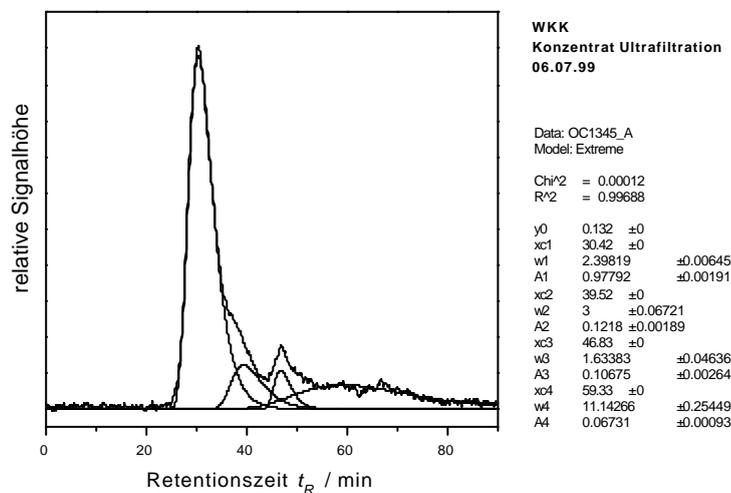


Abbildung A. 20: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Konzentrat WKK, 06.07.99).

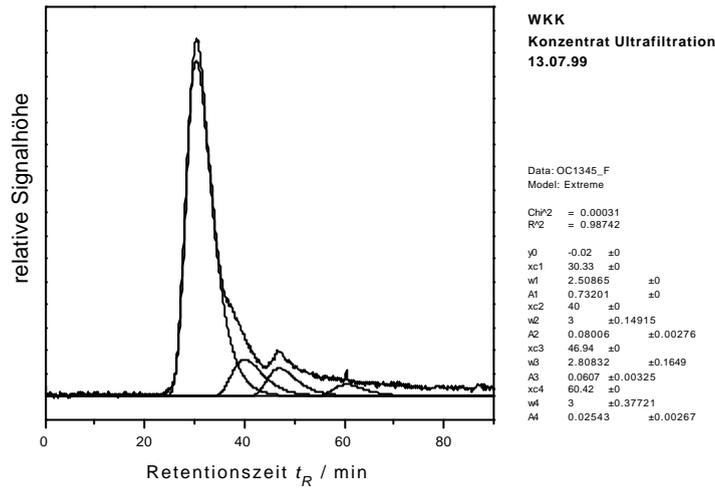


Abbildung A. 21: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Konzentrat WKK, 13.07.99).

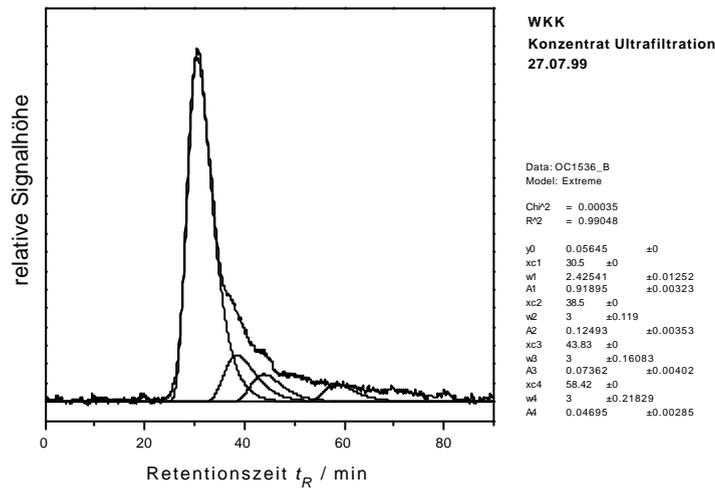


Abbildung A. 22: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Konzentrat WKK, 27.07.99).

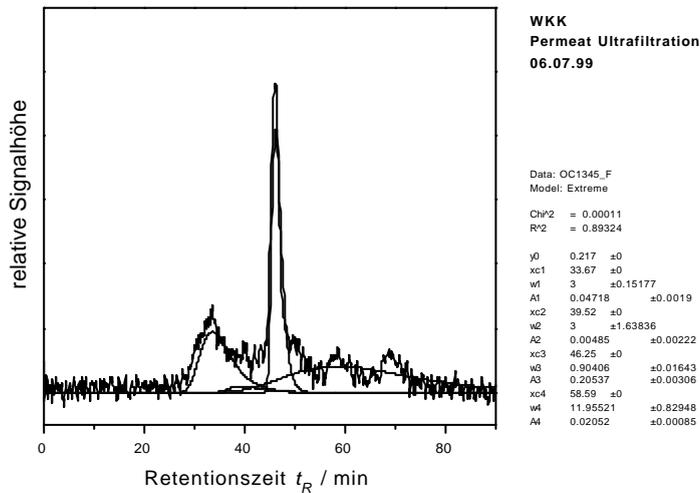


Abbildung A. 23: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Permeat WKK, 06.07.99).

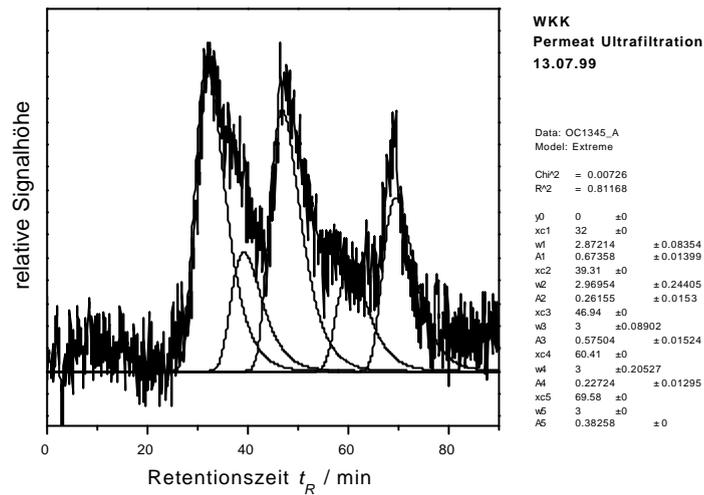


Abbildung A. 24: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Permeat WKK, 13.07.99).

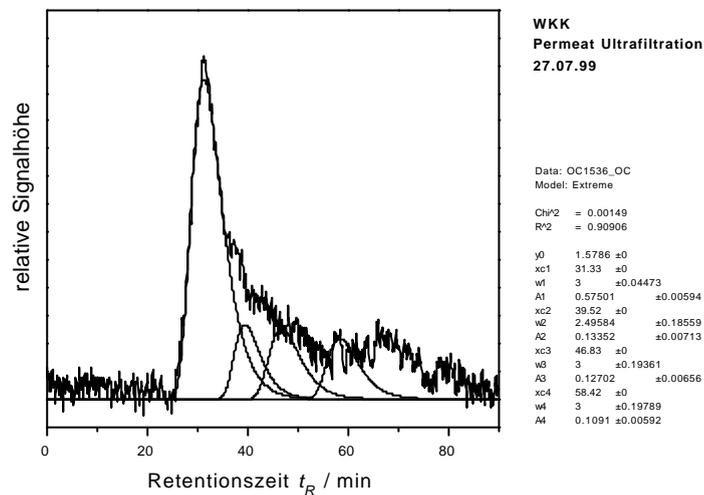


Abbildung A. 25: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Permeat WKK, 27.07.99).

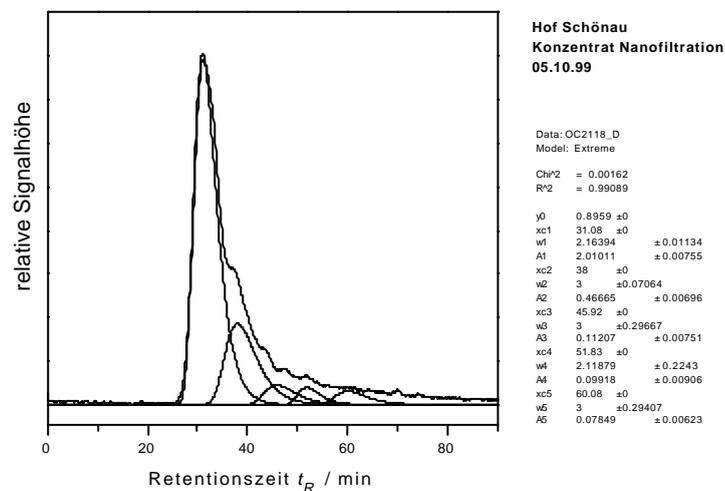


Abbildung A. 26: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (NF-Konzentrat Hof Schönau, 05.10.99).

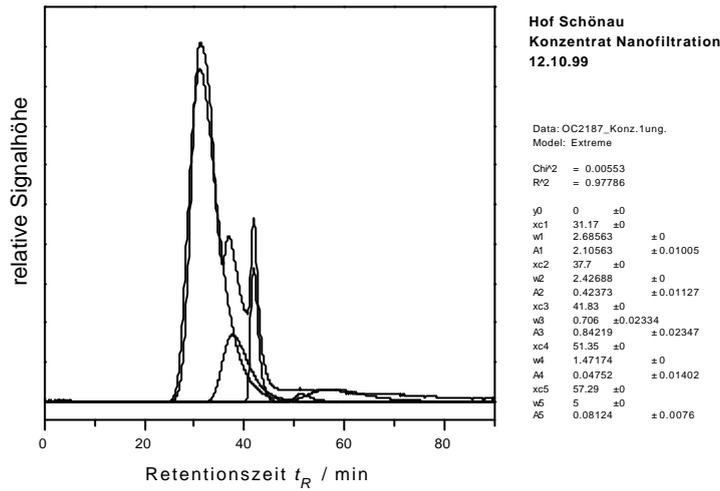


Abbildung A. 27: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (NF-Konzentrat Hof Schönau, 12.10.99).

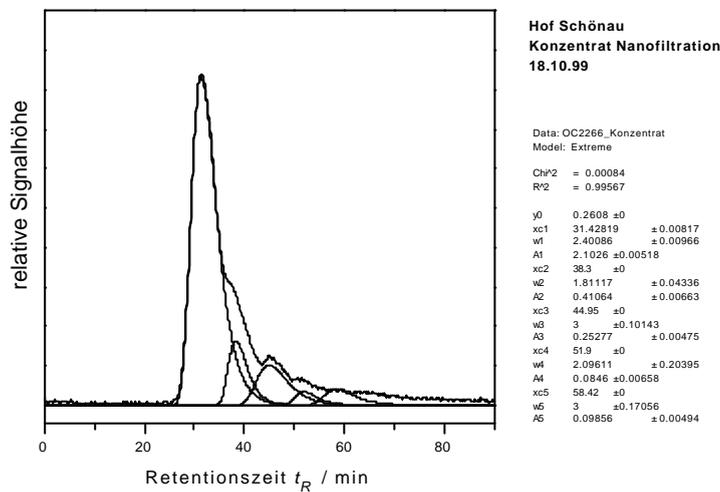


Abbildung A. 28: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (NF-Konzentrat Hof Schönau, 18.10.99).

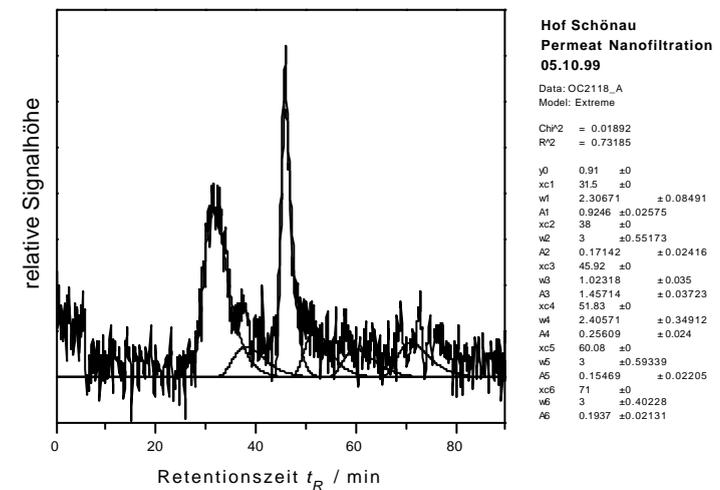


Abbildung A. 29: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (NF-Permeat Hof Schönau, 05.10.99).

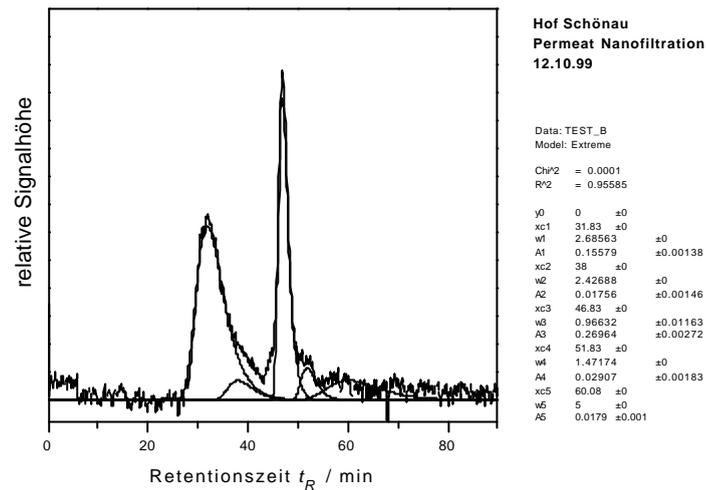


Abbildung A. 30: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (NF-Permeat Hof Schönau, 12.10.99).

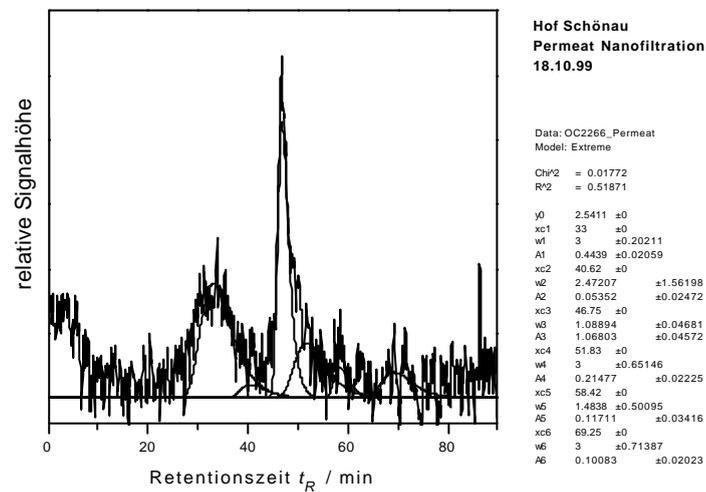


Abbildung A. 31: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (NF-Permeat Hof Schönau, 18.10.99).

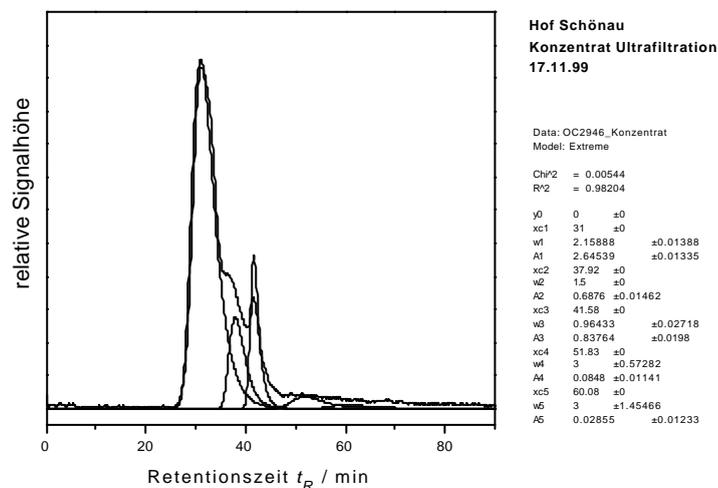


Abbildung A. 32: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Konzentrat Hof Schönau, 17.11.99).

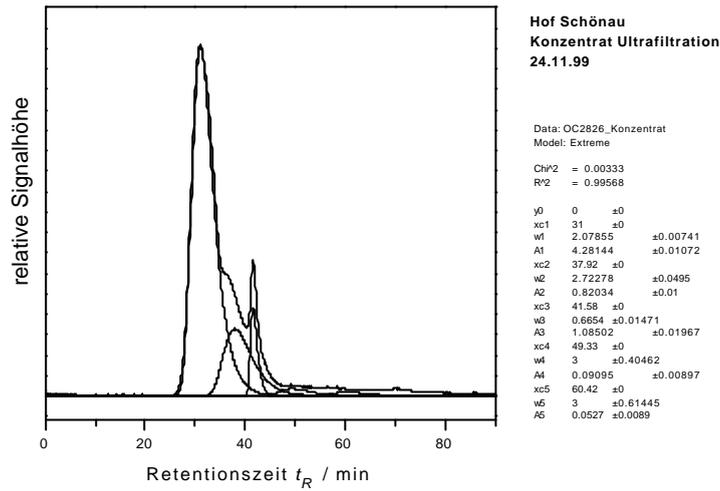


Abbildung A. 33: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Konzentrat Hof Schönau, 24.11.99).

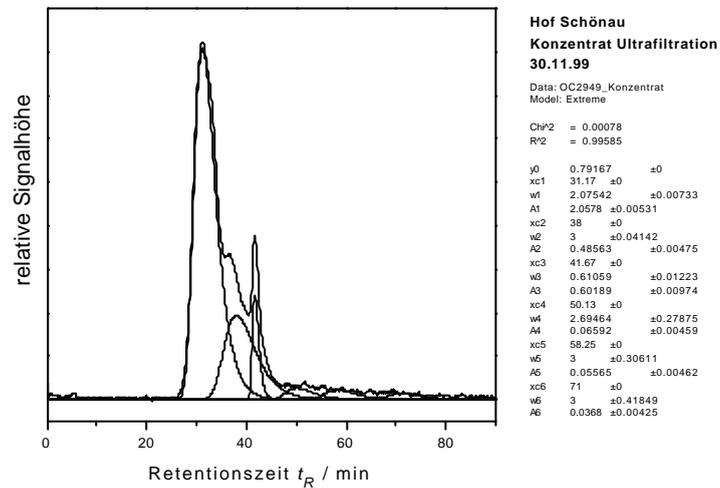


Abbildung A. 34: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Konzentrat Hof Schönau, 30.11.99).

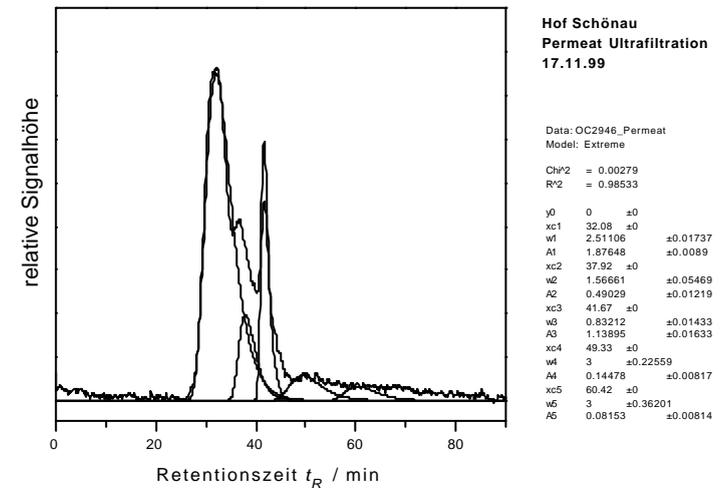


Abbildung A. 35: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Permeat Hof Schönau, 17.11.99).

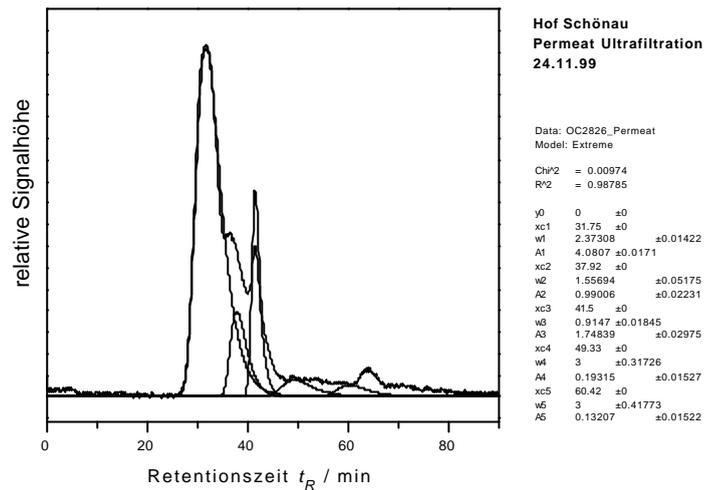


Abbildung A. 36: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Permeat Hof Schönau, 24.11.99).

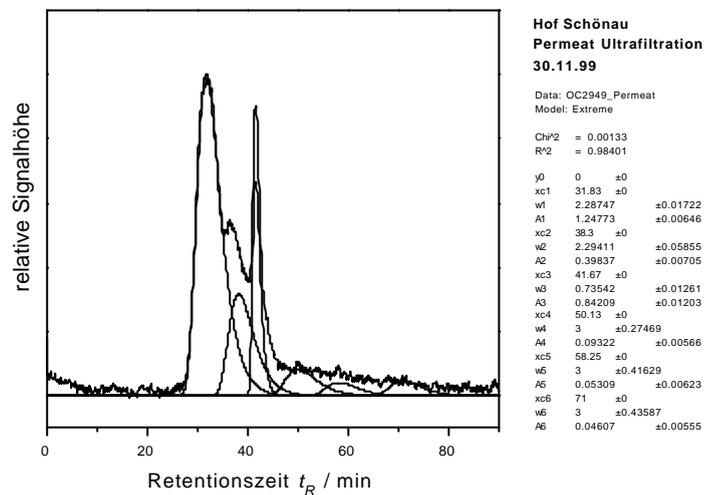


Abbildung A. 37: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (UF-Permeat Hof Schönau, 30.11.99).

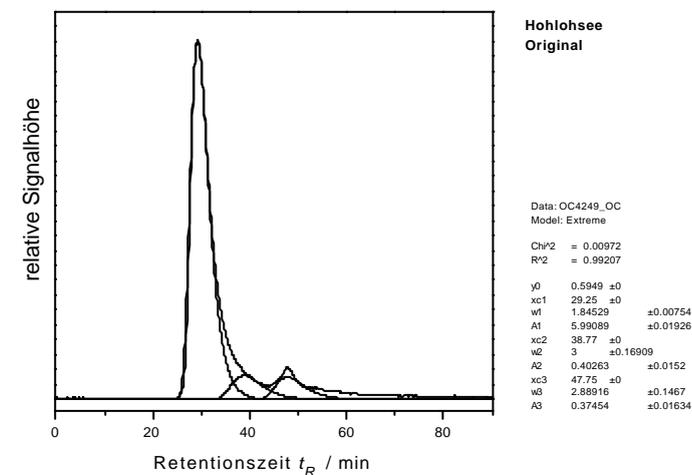


Abbildung A. 38: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Hohlohsee, Original).

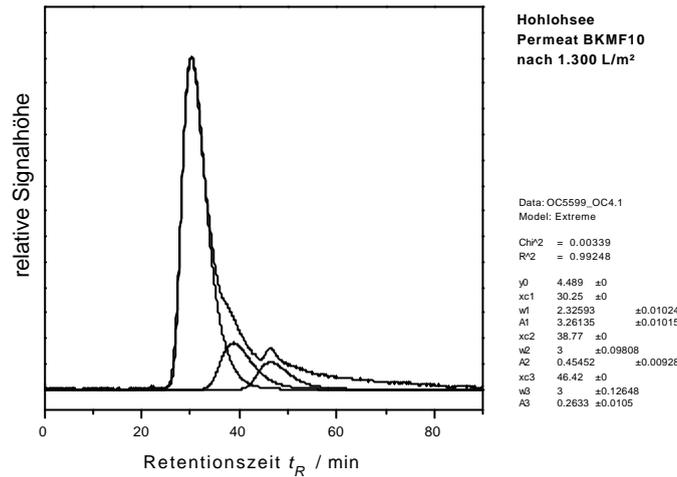


Abbildung A. 39: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat BKMFI0, Permeatvolumen: 1.300 L/m²).

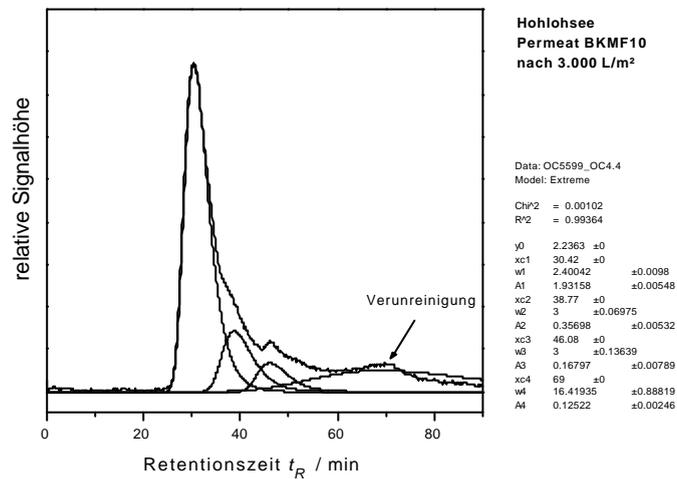


Abbildung A. 40: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat BKMFI0, Permeatvolumen: 3.000 L/m²; die Verunreinigung wurde nicht mit in die Betrachtung zum DOC-Rückhalt gezogen.).

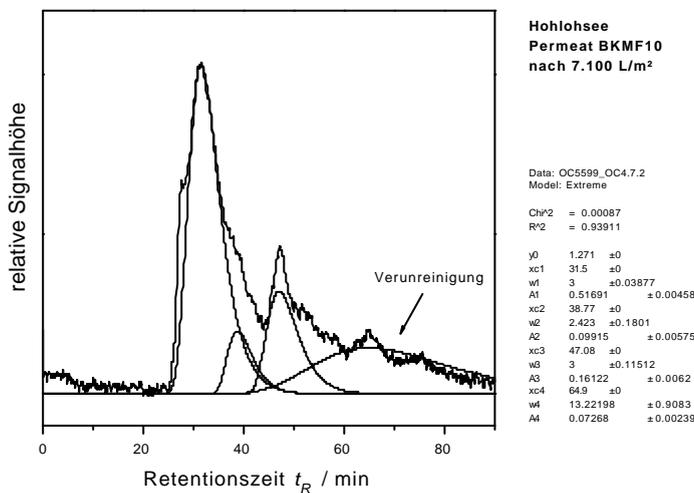


Abbildung A. 41: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Hohlochsefiltration, Permeat BKMF10, Permeatvolumen: 7.100 L/m²).

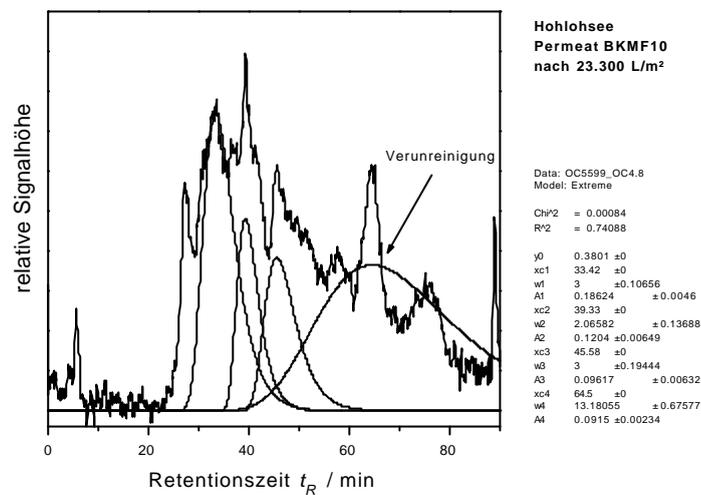


Abbildung A. 42: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Hohlochsefiltration, Permeat BKMF10, Permeatvolumen: 23.300 L/m²).

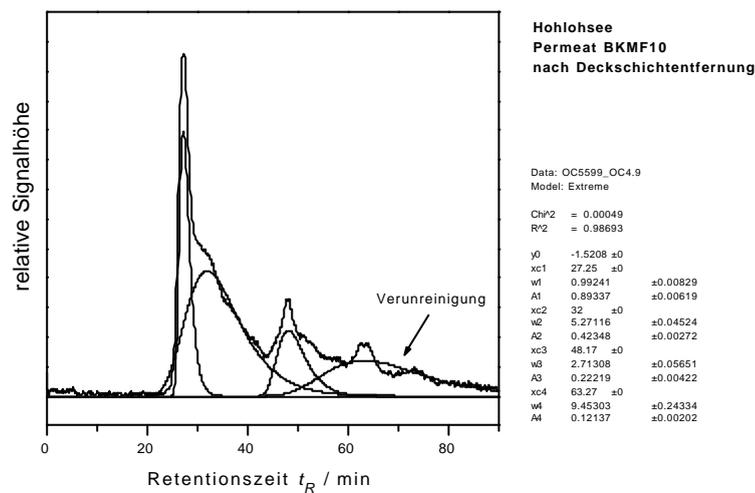


Abbildung A. 43: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Hohlochsefiltration, Permeat BKMF10, nach Deckschichtentfernung).

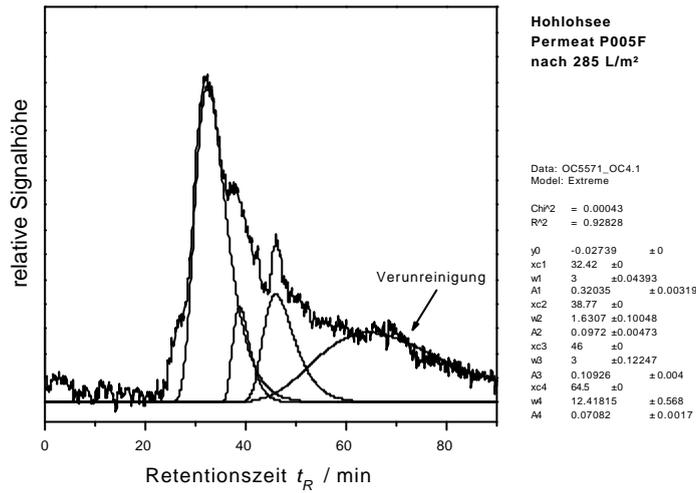


Abbildung A. 44: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat P005F, Permeatvolumen: 285 L/m²).

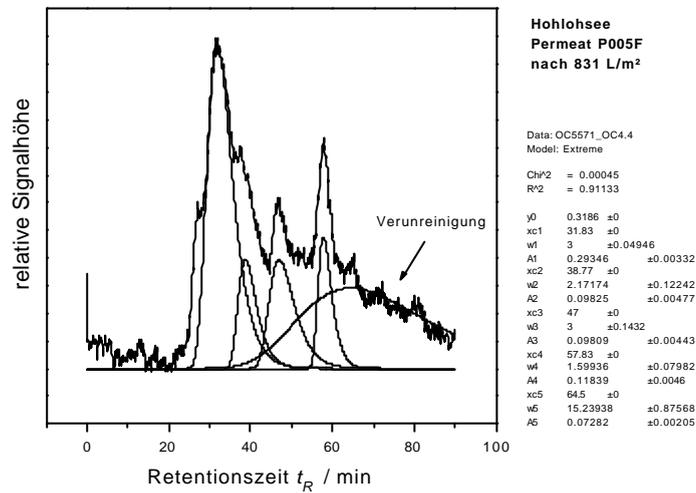


Abbildung A. 45: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat P005F, Permeatvolumen: 831 L/m²).

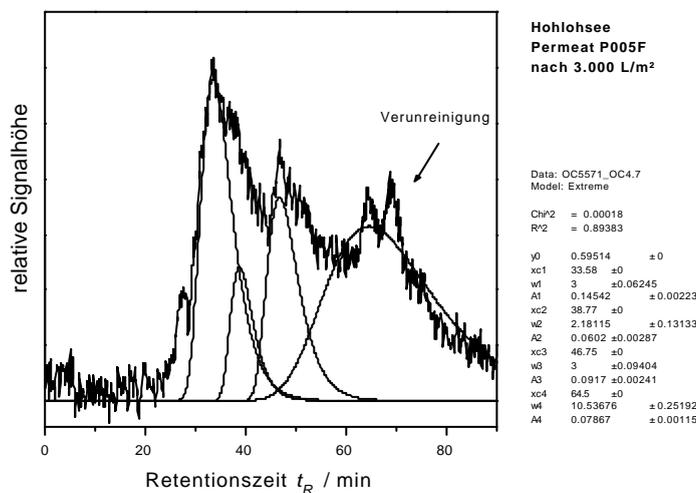


Abbildung A. 46: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat P005F, Permeatvolumen: 3.000 L/m²).

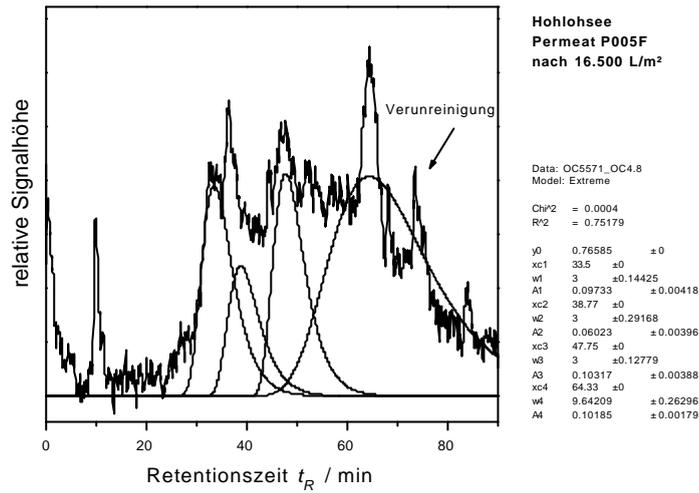


Abbildung A. 47: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat P005F, Permeatvolumen: 16.500 L/m²).

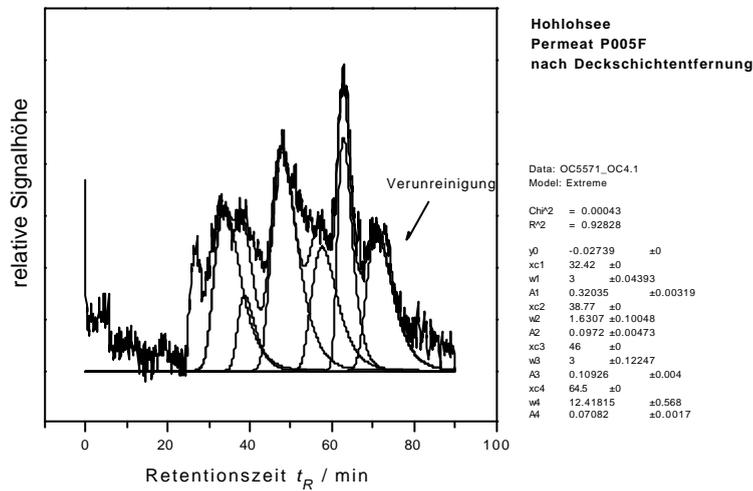


Abbildung A. 48: Aufschlüsselung des Gel-Chromatogramms mit DOC-Detektion in einzelne Fraktionen (Hohlohseefiltration, Permeat P005F, nach Deckschichtentfernung).

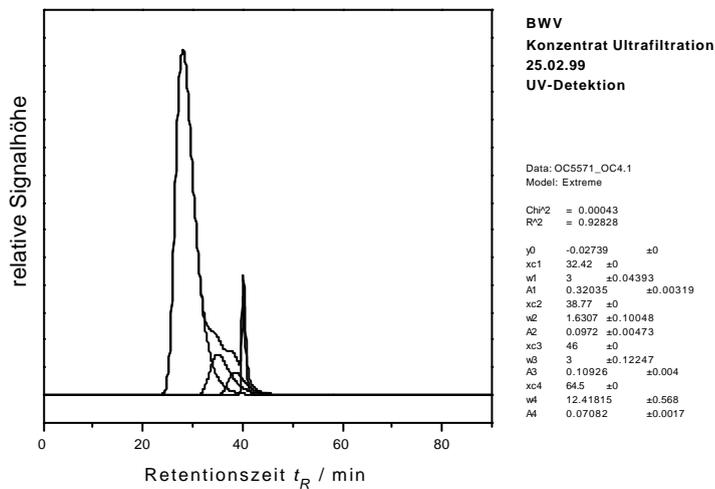


Abbildung A. 49: Aufschlüsselung des UV-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Konzentrat BWV, 25.02.99).

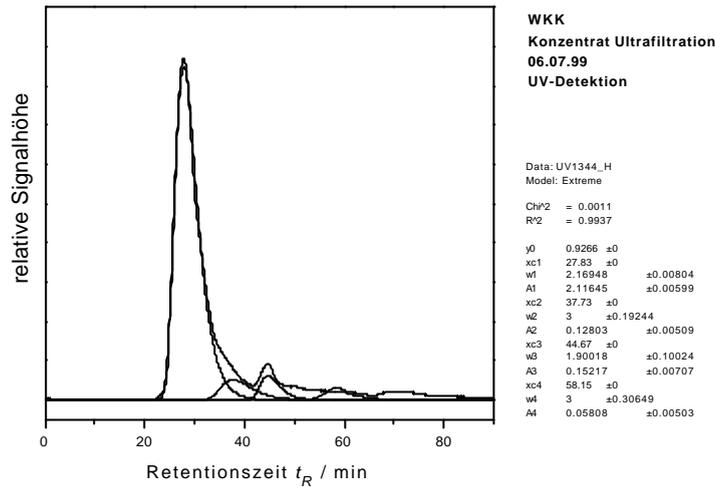


Abbildung A. 50: Aufschlüsselung des UV-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Konzentrat WKK, 06.07.99).

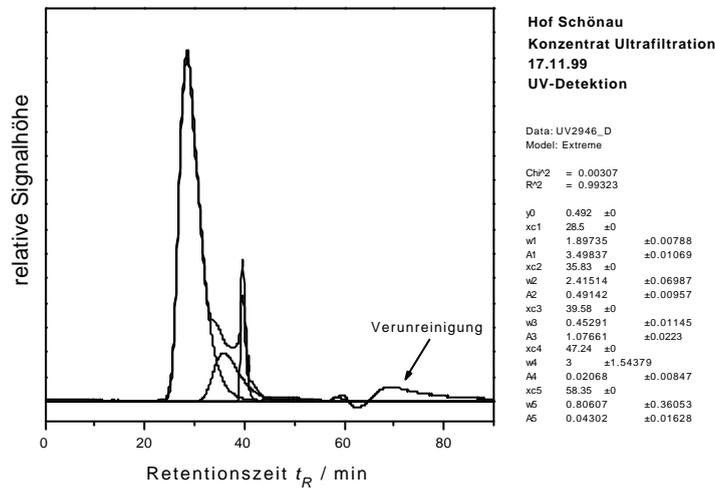


Abbildung A. 51: Aufschlüsselung des UV-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Konzentrat Hof Schönau, 17.11.99).

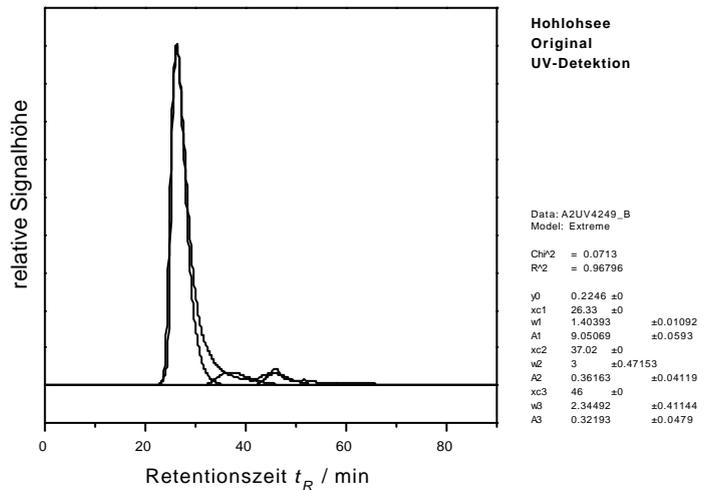


Abbildung A. 52: Aufschlüsselung des UV-Chromatogramms in einzelne Fraktionen (Hohlohsee, Original).

A.8 NMR-Spektren

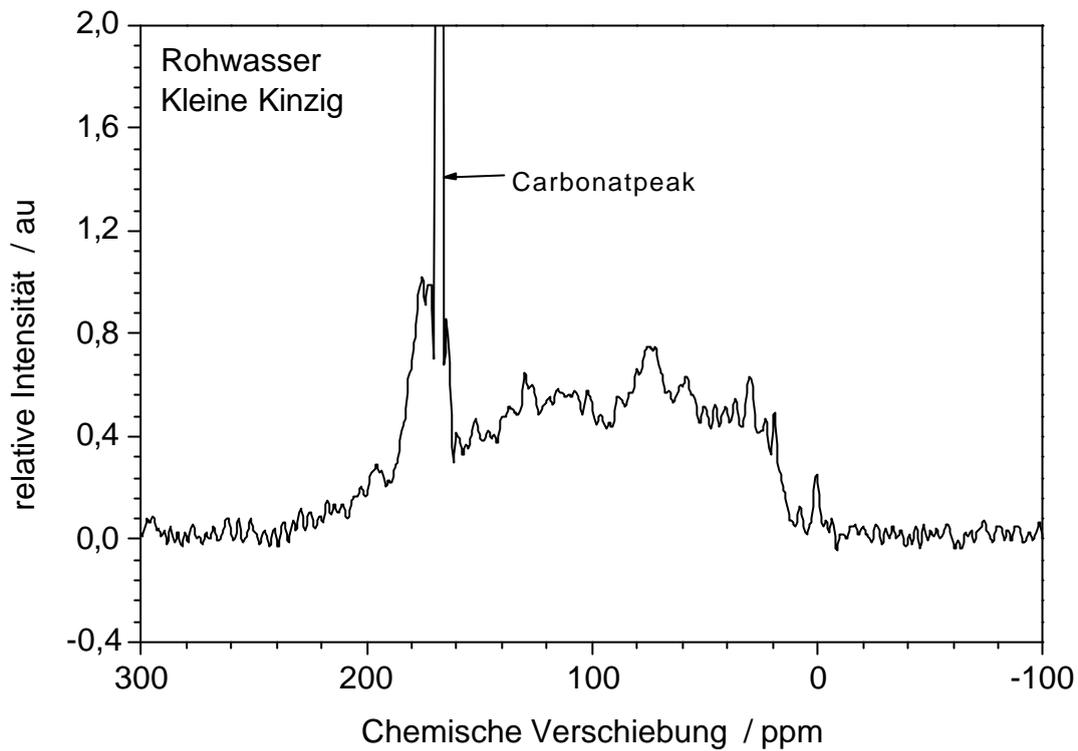


Abbildung A. 53: ^{13}C MAS NMR-Spektrum des Rohwassers inklusive des anorganischen Kohlenstoffs (Carbonat) bei 168 ppm.

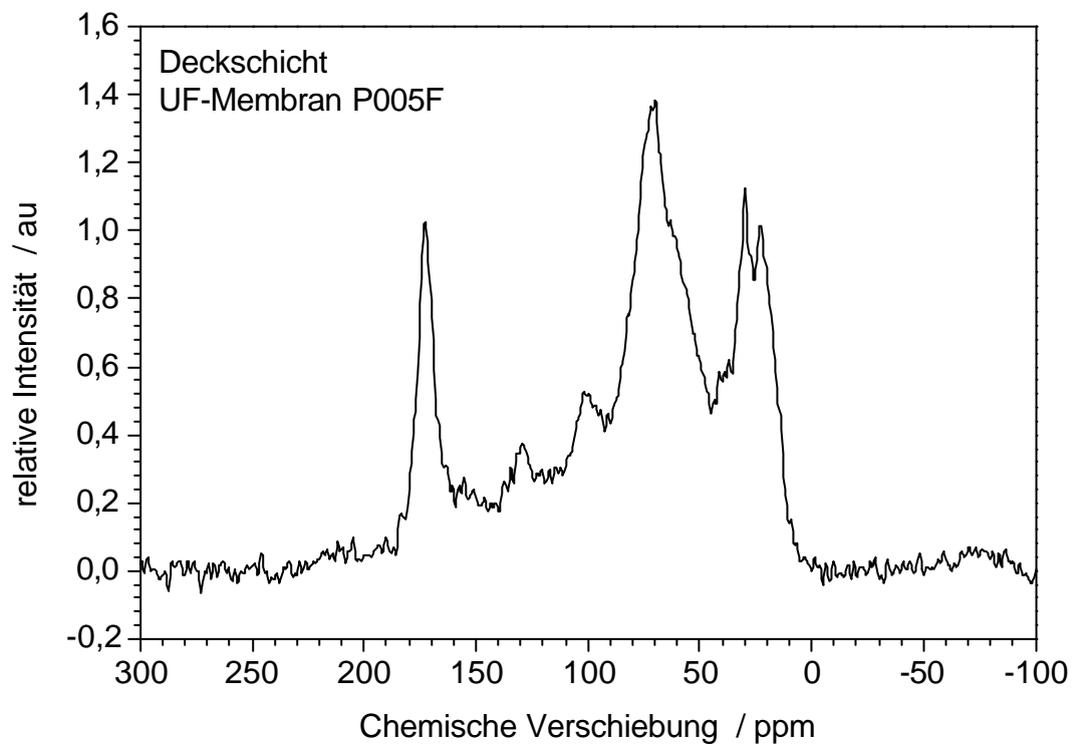


Abbildung A. 54: ^{13}C CPMAS NMR-Spektrum der Deckschicht des UF-Wickelmoduls (P005F).

A.9 Konzentrationen und Rückhalte

Tabelle A. 4: Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) bei der BWV (Permeatausbeute 85%, Mittelwerte aus 3 Wochen, bzw. 3 Probenahmen).

	Konzentration				Rückhalt %
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	
DOC	1,6	4,6	0,5	mg/L	89,1
SAK₂₅₄	3,3	9,4	0,2	1/m	98,0
AOX-BP	97,7	300,6	10,4	µg/L	96,5
THM-BP	n.b.	40,2	2,2	µg/L	94,5
κ	324,7	493,0	94,7	µS/cm	80,8
pH	8,3	8,3	8	-	-
J	12,8	18,5	18,5	°C	-

Tabelle A. 5: Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) bei der BWV (Permeatausbeute 85%, Mittelwerte aus 3 Wochen, bzw. 3 Probenahmen).

	Konzentration				Rückhalt %
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	
DOC	1,6	4,6	1,8	mg/L	61,1
SAK₂₅₄	3,3	9,4	2,8	1/m	71,6
AOX-BP	97,7	300,6	84,4	µg/L	71,9
THM-BP	n.b.	40,2	19,9	µg/L	50,5
κ	324,7	493,0	402,3	µS/cm	18,4
pH	8,3	8,3	8,3	-	-
J	12,8	18,5	18,5	°C	-

Tabelle A. 6: Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) bei der WKK in der 1. Woche (Permeatausbeute 5%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	1,4	1,5	0,2	mg/L	87,4
SAK₂₅₄	6,4	6,4	0,06	1/m	99,1
AOX-BP	332,0	237,6	20,8	µg/L	91,3
THM-BP	20,8	21,9	3,2	µg/L	85,4
κ	n.b.	38,0	8,9	µS/cm	76,6
Ca²⁺	1,6	1,7	0,3	mg/L	80,0
Mg²⁺	0,8	0,8	0,1	mg/L	84,2
K⁺	1,0	1,0	0,4	mg/L	59,0
Na⁺	1,1	1,1	0,5	mg/L	62,0
Fe²⁺	26,7	60,3	2,9	µg/L	95,2
Al³⁺	159,0	187,0	197,0	µg/L	-5,4
SO₄²⁻	4,3	< 0,5	4,5	mg/L	> 88,4
Cl⁻	2,5	2,4	0,7	mg/L	70,4
NO₃⁻	3,0	3,0	1,9	mg/L	38,0
pH	n.b.	6,3	5,9	-	-
J	n.b.	7,1	7,1	°C	-

Tabelle A. 7: Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) bei der WKK in der 2. Woche (Permeatausbeute 50%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	1,4	3,1	0,2	mg/L	95,2
SAK₂₅₄	6,0	12,1	0,1	1/m	99,5
AOX-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
THM-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
κ	n.b.	61,5	12,1	µS/cm	80,3
Ca²⁺	1,9	3,1	0,4	mg/L	85,8
Mg²⁺	0,6	1,1	0,1	mg/L	86,7
K⁺	1,1	1,8	0,5	mg/L	69,9
Na⁺	1,2	1,7	1,1	mg/L	34,5
Fe²⁺	34,3	51,0	1,1	µg/L	97,8
Al³⁺	532,0	204,0	80,0	µg/L	60,8
SO₄²⁻	4,2	9,4	< 0,5	mg/L	> 94,6
Cl⁻	2,4	3,2	1,2	mg/L	62,9
NO₃⁻	3,0	3,5	2,5	mg/L	28,8
pH	n.b.	6,7	5,8	-	-
J	n.b.	15,7	15,7	°C	-

Tabelle A. 8: Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) bei der WKK in der 3. Woche (Permeatausbeute 85%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	1,5	6,7	0,2	mg/L	97,0
SAK₂₅₄	6,1	26,4	0,2	1/m	99,2
AOX-BP	217,9	962,3	22,7	µg/L	97,7
THM-BP	22,6	145,1	1,4	µg/L	99,0
κ	n.b.	18,6	103,2	µS/cm	82,0
Ca²⁺	2,0	4,7	0,1	mg/L	78,9
Mg²⁺	0,6	2,0	0,3	mg/L	85,8
K⁺	1,2	1,9	0,8	mg/L	69,9
Na⁺	1,7	2,7	1,3	mg/L	52,4
Fe²⁺	31,7	81,3	6,6	µg/L	97,9
Al³⁺	1872,0	1695,0	1238,0	µg/L	27,0
SO₄²⁻	4,4	21,2	< 0,5	mg/L	> 97,
Cl⁻	2,3	3,3	1,8	mg/L	46,1
NO₃⁻	3,0	3,3	2,9	mg/L	13,5
pH	n.b.	6,7	6,1	-	-
J	n.b.	20,0	20,0	°C	-

Tabelle A. 9: Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) bei der WKK in der 4. Woche (Permeatausbeute 5%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	1,4	1,4	0,1	mg/L	93,6
SAK₂₅₄	6,0	6,0	0,1	1/m	98,8
AOX-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
THM-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
κ	n.b.	37,8	9,4	µS/cm	75,1
Ca²⁺	2,5	2,7	0,4	mg/L	85,9
Mg²⁺	0,7	0,7	0,1	mg/L	84,9
K⁺	1,0	0,4	1,0	mg/L	60,0
Na⁺	1,3	1,4	0,7	mg/L	52,5
Fe²⁺	27,9	28,6	1,8	µg/L	93,8
Al³⁺	125,6	273,0	253,0	µg/L	7,3
SO₄²⁻	5,2	4,8	0,5	mg/L	89,2
Cl⁻	2,7	2,6	0,7	mg/L	73,6
NO₃⁻	3,0	3,0	1,9	mg/L	36,9
pH	n.b.	6,2	5,8	-	-
J	n.b.	7,1	7,1	°C	-

Tabelle A. 10: Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) bei der WKK in der 1. Woche (Permeatausbeute 5%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	1,6	1,4	0,5	mg/L	66,1
SAK₂₅₄	6,5	6,7	0,9	1/m	86,8
AOX-BP	224,7	232,2	32,4	µg/L	86,0
THM-BP	23,3	16,6	3,1	µg/L	81,3
κ	n.b.	37,8	21,3	µS/cm	43,7
Ca²⁺	3,8	5,4	1,1	mg/L	80,4
Mg²⁺	0,8	0,8	0,5	mg/L	42,7
K⁺	1,0	0,8	0,6	mg/L	45,0
Na⁺	1,5	1,5	1,1	mg/L	26,1
Fe²⁺	34,2	36,5	3,9	µg/L	89,1
Al³⁺	465,0	208,0	50,0	µg/L	76,0
SO₄²⁻	4,4	4,9	0,7	mg/L	86,0
Cl⁻	2,5	2,7	2,1	mg/L	22,9
NO₃⁻	3,0	3,4	2,6	mg/L	21,7
pH	n.b.	6,3	6,4	-	-
J	n.b.	7,4	7,4	°C	-

Tabelle A. 11: Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) bei der WKK in der 2. Woche (Permeatausbeute 50%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	1,4	2,0	0,4	mg/L	80,4
SAK₂₅₄	5,9	9,1	1,2	1/m	86,5
AOX-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
THM-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
κ	n.b.	43,9	23,7	µS/cm	46,0
Ca²⁺	2,7	5,7	2,0	mg/L	64,9
Mg²⁺	1,1	1,1	1,0	mg/L	10,9
K⁺	1,2	1,4	0,7	mg/L	51,4
Na⁺	1,7	1,8	1,2	mg/L	33,3
Fe²⁺	42,9	50,0	1,6	µg/L	96,8
Al³⁺	239,0	351,0	27,0	µg/L	92,3
SO₄²⁻	4,4	6,2	1,0	mg/L	83,2
Cl⁻	2,4	2,5	2,3	mg/L	10,7
NO₃⁻	3,0	3,1	2,8	mg/L	12,4
pH	n.b.	6,3	6,4	-	-
J	n.b.	13,4	13,1	°C	-

Tabelle A. 12: Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) bei der WKK in der 3. Woche (Permeatausbeute 85%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	1,4	4,8	0,5	mg/L	90,4
SAK₂₅₄	5,8	22,8	1,3	1/m	94,2
AOX-BP	193,2	670,7	52,1	µg/L	92,2
THM-BP	22,6	113,6	8,3	µg/L	92,7
κ	n.b.	57,5	29,5	µS/cm	48,7
Ca²⁺	3,0	4,6	1,5	mg/L	67,2
Mg²⁺	0,2	0,3	0,2	mg/L	46,7
K⁺	0,6	1,8	0,8	mg/L	53,9
Na⁺	1,5	1,8	1,3	mg/L	27,8
Fe²⁺	38,9	136,2	4,9	µg/L	96,4
Al³⁺	1190,0	528,0	47,0	µg/L	91,1
SO₄²⁻	4,4	5,1	2,7	mg/L	45,7
Cl⁻	2,4	2,6	2,4	mg/L	8,3
NO₃⁻	3,0	3,3	2,9	mg/L	12,5
pH	n.b.	6,4	6,4	-	-
J	n.b.	20,6	22,0	°C	-

Tabelle A. 13: Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) bei der WKK in der 4. Woche (Permeatausbeute 5%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	1,4	1,4	0,3	mg/L	79,3
SAK₂₅₄	5,9	5,8	0,5	1/m	91,2
AOX-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
THM-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
κ	n.b.	37,8	20,0	µS/cm	47,1
Ca²⁺	2,4	2,5	0,9	mg/L	65,2
Mg²⁺	0,2	0,2	0,1	mg/L	35,0
K⁺	1,0	1,1	0,5	mg/L	54,5
Na⁺	1,4	1,4	1,0	mg/L	28,6
Fe²⁺	37,5	33,9	4,4	µg/L	87,0
Al³⁺	110,0	86,0	44,0	µg/L	48,8
SO₄²⁻	4,4	5,4	0,9	mg/L	82,6
Cl⁻	2,6	2,6	1,9	mg/L	28,4
NO₃⁻	3,0	3,0	2,3	mg/L	23,1
pH	n.b.	6,3	6,3	-	-
J	n.b.	7,6	7,9	°C	-

Tabelle A. 14: Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) im Wasserwerk Hof Schönau in der 1. Woche (Permeatausbeute 5%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	2,8	3,0	0,2	mg/L	93,9
SAK₂₅₄	6,5	6,9	0,4	1/m	94,5
AOX-BP	152,7	160,8	40,5	µg/L	74,8
THM-BP	108,8	116,5	6,3	µg/L	94,6
κ	895,0	918	277	µS/cm	69,8
Ca²⁺	n.b.	129,8	33,6	mg/L	74,1
Mg²⁺	12,4	13,2	2,0	mg/L	85,1
SO₄²⁻	110,4	114,2	5,9	mg/L	94,8
Cl⁻	77,2	78,9	47,5	mg/L	39,8
pH	7,14	7,1	6,6	-	-
J	11,9	13	12,9	°C	-

Tabelle A. 15: Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) im Wasserwerk Hof Schönau in der 1. Woche (Permeatausbeute 50%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	2,9	4,1	0,3	mg/L	92,7
SAK₂₅₄	7,0	9,5	0,4	1/m	96,3
AOX-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
THM-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
κ	901	1089	353	µS/cm	67,6
Ca²⁺	75,2	81,4	20,4	mg/L	74,9
Mg²⁺	12,4	15,9	2,1	mg/L	86,7
SO₄²⁻	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
Cl⁻	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
pH	7,1	7,2	6,7	-	-
J	11,8	20,3	20,2	°C	-

Tabelle A. 16: Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) im Wasserwerk Hof Schönau in der 3. Woche (Permeatausbeute 85%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	3,0	10,2	0,5	mg/L	95,3
SAK₂₅₄	7,1	46,0	0,9	1/m	98,0
AOX-BP	89,8	582,4	19,2	µg/L	96,7
THM-BP	84,9	506,3	24,0	µg/L	95,3
κ	854	2230	595	µS/cm	73,3
Ca²⁺	136,0	329,6	74,2	mg/L	77,5
Mg²⁺	12,1	55,3	5,3	mg/L	90,3
SO₄²⁻	599,8	655,0	18,7	mg/L	97,2
Cl	66,9	100	62,3	mg/L	37,7
pH	7,1	7,3	6,9	-	-
J	12,4	27,7	29,7	°C	-

Tabelle A. 17: Konzentrationen und Rückhalte der NF-Membran (NF200B) im Wasserwerk Hof Schönau in der 4. Woche (Permeatausbeute 5%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	3,1	3,0	0,2	mg/L	92,7
SAK₂₅₄	7,0	7,9	0,3	1/m	96,7
AOX-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
THM-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
κ	850	882	245	µS/cm	72,2
Ca²⁺	120,8	122,2	25,8	mg/L	78,9
Mg²⁺	12,3	12,4	1,4	mg/L	88,9
SO₄²⁻	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
Cl	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
pH	7,2	7,1	6,6	-	-
J	11,4	13,3	13,3	°C	-

Tabelle A. 18: Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) im Wasserwerk Hof Schönau in der 1. Woche (Permeatausbeute 5%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	2,9	2,9	1,4	mg/L	50,7
SAK₂₅₄	7,1	7,3	3,2	1/m	55,9
AOX-BP	96,3	99,4	51,9	µg/L	47,8
THM-BP	80,7	82,1	45,5	µg/L	44,6
κ	910	905	839	µS/cm	7,3
Ca²⁺	129,8	129,8	114,7	mg/L	11,6
Mg²⁺	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
SO₄²⁻	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
Cl	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
pH	7,1	7,2	7,1	-	-
J	11,2	13,0	13,3	°C	-

Tabelle A. 19: Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) im Wasserwerk Hof Schönau in der 2. Woche (Permeatausbeute 50%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	3,0	3,5	1,6	mg/L	52,7
SAK₂₅₄	7,0	8,6	3,4	1/m	60,1
AOX-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
THM-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
κ	897	915	849	µS/cm	7,2
Ca²⁺	133,2	138,7	124,3	mg/L	10,4
Mg²⁺	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
SO₄²⁻	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
Cl	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
pH	7,1	7,1	7,1	-	-
J	11,6	20,3	21,1	°C	-

Tabelle A. 20: Konzentrationen und Rückhalte der UF-Membran (P005F) im Wasserwerk Hof Schönau in der 4. Woche (Permeatausbeute 5%).

	Konzentration				Rückhalt
	Feed	Konzentrat	Permeat	Einheit	%
DOC	2,8	2,9	1,2	mg/L	57,0
SAK₂₅₄	6,8	6,9	2,5	1/m	63,8
AOX-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
THM-BP	n.b.	n.b.	n.b.	µg/L	-
κ	843	861	785	µS/cm	8,8
Ca²⁺	125,0	128,4	115,4	mg/L	10,2
Mg²⁺	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
SO₄²⁻	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
Cl	n.b.	n.b.	n.b.	mg/L	-
pH	7,1	7,2	7,2	-	-
J	11,0	11,9	11,8	°C	-

Tabelle A. 21: DOC-Rückhalt und Rückgang des SAK₂₅₄ mit der UF-Membran bei verschiedenen Permeatausbeuten.

Ausbeute	Hohlohsee		WKK		BWV		Mainz	
	DOC	SAK	DOC	SAK	DOC	SAK	DOC	SAK
5%	95,7	97,4	66,1	86,8	b)	b)	52,7	55,9
50%	a)	a)	80,4	86,5	b)	b)	55,1	60,1
85%	a)	a)	90,4	94,2	61,1	71,6	58,4	64,2
5%	a)	a)	79,2	91,2	b)	b)	60,3	63,8

a): Laborexperiment; fand nur bei einer Ausbeute (ca. 1%) statt

b): BWV-Versuche fanden anlagenbedingt nur bei 85% Ausbeute statt (s. Abschnitt 5.5)

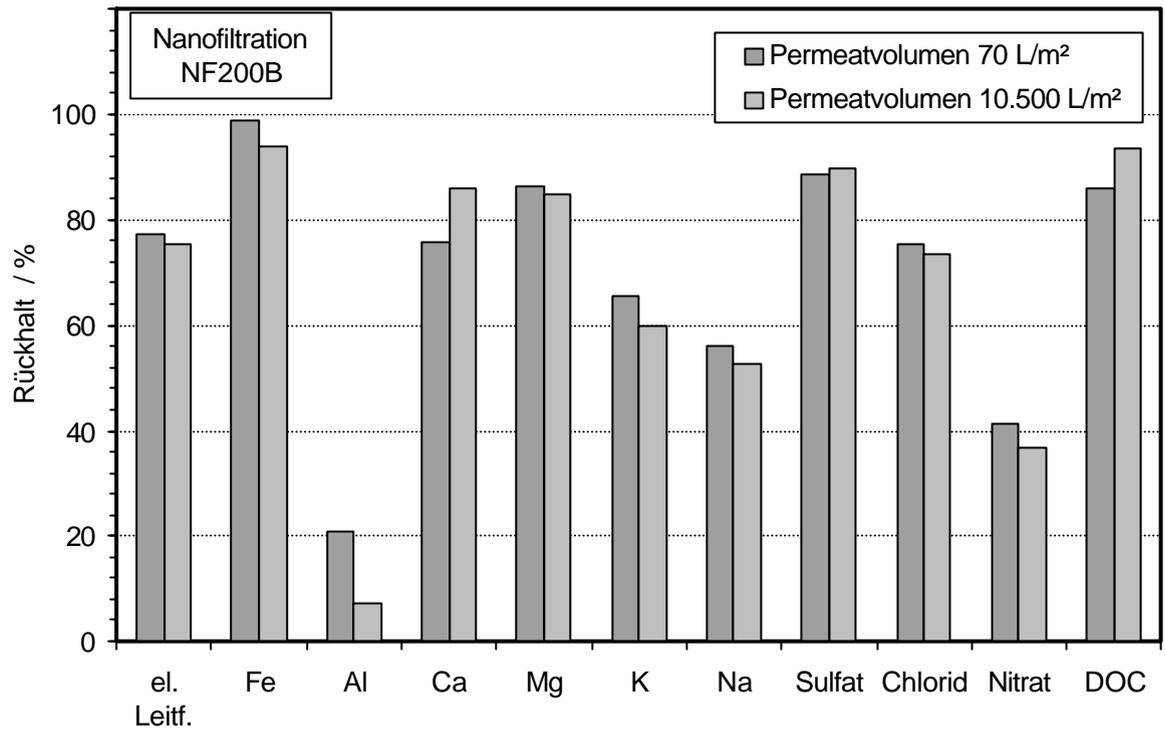


Abbildung A. 55: Rückhalt von Ionen durch die Membran NF200B nach verschiedenen Permeatvolumina (WKK-Wasser, Wickelmodulanlage).

A.10 Permeabilität

**Tabelle A. 22: NF-Membran von Hohlohseewasser mit der Membran NF200B
(Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5 \text{ bar}$, $J = 25^\circ\text{C}$).**

Dauer d	Permeatvolumen L/m ²	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %	DOC-Rückhalt %
0,0	0,0	9,3 ^{Demin}	100,0	
0,2	1,9	9,2	99,1	99,6
0,4	3,7	8,9	96,2	
0,6	5,5	9,1	97,7	
0,7	6,2	8,9	96,2	99,4
1,0	9,0	9,2	99,2	
1,4	12,1	9,1	97,7	
2,1	17,9	8,9	96,2	
2,7	22,5	8,6	92,3	99,8
3,4	28,9	8,4	90,6	
5,6	46,3	7,8	84,0	
6,4	52,1	7,8	84,0	
9,4	74,9	7,3	79,1	
17,4	131,1	6,7	72,5	99,0
17,5 ^{DE}	131,9 ^{DE}	8,6 ^{DE}	92,3 ^{DE}	99,7 ^{DE}
18,3	138,2	8,8	95,1	
19,3	146,3	8,6	92,6	
22,2	169,5	8,2	88,5	
22,4	171,0	8,3	89,0	
23,3	177,2	7,9	84,8	
24,3	184,4	7,6	82,0	
25,3	191,4	7,5	80,7	
26,3	198,3	7,3	78,3	
29,3	217,3	6,7	72,1	
30,3	223,5	6,5	70,1	
31,3	229,4	6,3	67,7	
32,3	235,2	6,1	65,9	
33,3	240,9	6,0	64,4	
36,3	258,0	5,9	63,4	
37,3	263,1	5,7	61,0	
38,5	269,1	5,5	59,0	99,0

^{Demin}: Permeabilität mit demineralisiertem Wasser

^{DE}: nach Deckschichtentfernung

Tabelle A. 23: Ultrafiltration von Hohlohseewasser mit der Membran P005F (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5 \text{ bar}$, $J = 25^\circ\text{C}$).

Dauer d	Permeatvolumen L/m ²	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %	DOC-Rückhalt %
0,0	0,0	12,9 ^{Demin}	100,0	
0,2	2,3	9,2	71,3	95,7
0,4	4,1	9,2	71,3	
0,6	5,9	9,4	72,3	
0,7	6,6	9,4	72,3	96,1
1,0	9,5	9,7	74,6	
1,4	12,9	9,5	73,5	
2,1	19,0	9,4	72,3	
2,7	23,8	9,0	69,7	97,7
3,4	30,3	8,4	65,0	
6,1	51,3	8,3	63,8	
6,4	53,4	8,3	63,8	
9,4	76,4	7,8	60,3	
17,4	132,0	7,0	54,4	98,1
17,5 ^{DE}	132,8 ^{DE}	8,9 ^{DE}	68,6 ^{DE}	98,5 ^{DE}
18,3	139,5	10,1	77,6	
19,3	148,8	9,7	75,3	
22,2	175,7	9,3	71,7	
22,4	177,3	9,3	71,5	
23,3	184,4	8,8	67,6	
24,3	192,5	8,5	65,3	
25,3	200,3	8,0	61,5	
26,3	207,7	7,8	60,3	
29,3	228,7	7,1	54,7	
30,3	235,3	6,7	52,1	
31,3	241,5	6,4	49,7	
32,3	247,6	6,3	48,5	
33,3	253,4	6,0	46,2	
36,3	270,6	5,8	44,9	
37,3	275,7	5,7	43,7	
38,5	281,6	5,3	41,2	97,8

^{Demin}: Permeabilität mit demineralisiertem Wasser

^{DE}: nach Deckschichtentfernung

Tabelle A. 24: Ultrafiltration von Hohlohseewasser mit der Membran BKMF10 (Flachkanalmodulanlage, $D_p = 5 \text{ bar}$, $J = 25^\circ\text{C}$).

Dauer d	Permeatvolumen L/m ²	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %	DOC-Rückhalt %
0,0	0,0	69,2 ^{Demin}	100,0	
0,2	10,7	33,6	48,6	77,4
0,4	16,8	28,8	41,6	
0,6	22,4	26,4	38,1	
0,7	24,3	22,7	32,8	85,5
1,0	31,0	21,1	30,4	
1,4	37,9	18,3	26,5	
2,1	48,5	14,2	20,6	
2,7	56,7	16,4	23,6	94,2
3,4	67,7	13,2	19,0	
6,1	98,4	10,9	15,8	
6,4	101,1	10,5	15,1	
9,4	128,9	8,8	12,7	
17,4	186,3	6,4	9,2	96,9
17,5 ^{DE}	187,8 ^{DE}	15,6 ^{DE}	22,6 ^{DE}	93,7 ^{DE}
18,3	199,4	16,2	23,4	
19,3	212,8	13,9	20,2	
22,2	244,1	11,0	15,9	
22,4	246,0	10,7	15,5	
23,3	253,8	9,8	14,2	
24,3	262,4	9,0	13,1	
25,3	270,3	8,3	12,0	
26,3	277,9	8,0	11,5	
29,3	296,9	6,6	9,6	
30,3	303,0	6,3	9,1	
31,3	308,7	5,9	8,6	
32,3	314,1	5,7	8,2	
33,3	319,2	5,3	7,7	
36,3	333,8	5,0	7,2	
37,3	338,2	4,8	6,9	
38,5	343,2	4,5	6,5	92,9

^{Demin}: Permeabilität mit demineralisiertem Wasser

^{DE}: nach Deckschichtentfernung

Tabelle A. 25: NF-Membran von WKK-Wasser mit der Membran NF200B (Flachkanalmodulanlage).

Versuchs-ort	transmem. Druck bar	Permeat- volumen L/m ²	Permeatfluss L(h·m ²)	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %
Labor	10	0,0	112,2	11,3	100,0
	10	54,6	106,2	10,7	94,6
	10	158,7	102,1	10,3	91,0
	10	260,5	101,5	10,2	90,4
	10	412,2	100,8	10,2	89,8
	10	651,5	100,3	10,1	89,4
	10	848,0	99,2	10,0	88,4
	10	848,0	110,2	11,1	98,2
	10	1058,7	100,5	10,1	89,5
Wasserwerk	10	0,0	40,1	4,1	100,0
	10	79,8	39,7	4,0	98,8
	10	862,9	38,6	3,9	96,3
	10	862,9	43,5	4,4	108,5
	10	906,1	42,9	4,4	106,9
Labor	7	0,0	66,8	9,7	100,0
	7	165,3	65,4	9,5	97,9
	7	296,6	65,9	9,6	98,7
	7	362,8	66,5	9,6	99,5
	7	704,7	64,8	9,4	97,0
	7	704,7	75,0	10,9	112,2
	7	778,9	73,5	10,6	110,0
Wasserwerk	7	0,0	26,4	3,8	100,0
	7	52,5	26,1	3,8	99,0
	7	1184,2	25,6	3,7	96,9
	7	1184,2	30,5	4,4	115,6
	7	1214,3	29,8	4,3	112,8
Wasserwerk	5	0,0	15,7	3,3	100,0
	5	23,3	15,5	3,2	98,8
	5	690,0	15,5	3,2	99,2
	5	690,0	16,8	3,5	107,0
	5	706,7	16,6	3,5	106,2
Wasserwerk	3	0,0	9,9	3,5	100,0
	3	19,6	9,7	3,5	97,9
	3	368,5	9,7	3,5	97,6
	3	368,5	10,5	3,8	106,3
	3	378,8	10,2	3,6	102,8
Labor	2,4	0,0	20,1	8,7	100,0
	2,4	20,1	20,2	8,8	100,4
	2,4	65,5	20,1	8,8	100,1
	2,4	437,8	19,8	8,6	98,7
	2,4	730,3	19,7	8,6	98,2
	2,4	730,3	21,9	9,5	109,1
	2,4	752,2	22,0	9,6	109,3

Tabelle A. 26: Ultrafiltration von WKK-Wasser mit der Membran P005F (Flachkanalmodulanlage).

Versuchs-ort	transmem. Druck bar	Permeat- volumen L/m ²	Permeatfluss L/(h·m ²)	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %
Labor	10	0,0	151,6	15,3	100,0
	10	75,0	148,5	15,0	98,0
	10	223,5	148,4	15,0	97,9
	10	370,4	145,4	14,7	95,9
	10	586,0	142,1	14,4	93,7
	10	949,7	137,7	13,9	90,8
	10	1215,5	134,9	13,6	89,0
	10	1215,5	135,2	13,7	89,2
	10	1484,3	133,5	13,5	88,1
Wasserwerk	10	0,0	67,5	6,9	100,0
	10	127,8	60,3	6,2	89,4
	10	1292,0	56,1	5,7	83,1
	10	1292,0	56,3	5,7	83,4
	10	1347,8	55,5	5,7	82,2
Labor	7	0,0	114,4	16,6	100,0
	7	281,8	111,0	16,1	97,0
	7	502,7	109,9	15,9	96,1
	7	612,6	109,9	15,9	96,0
	7	1173,7	105,5	15,3	92,2
	7	1173,7	111,0	16,1	97,0
	7	1281,9	105,4	15,3	92,1
Wasserwerk	7	0,0	36,0	5,2	100,0
	7	71,0	35,0	5,1	97,2
	7	1497,5	30,2	4,4	84,0
	7	1497,5	33,8	4,9	93,8
	7	1530,9	32,9	4,8	91,5
Wasserwerk	5	0,0	29,3	6,1	100,0
	5	43,7	29,0	6,0	99,0
	5	1264,8	28,1	5,8	95,9
	5	1264,8	29,1	6,1	99,5
	5	1293,8	29,0	6,0	99,0
Wasserwerk	3	0,0	17,0	6,1	100,0
	3	33,6	16,5	5,9	97,0
	3	1271,8	16,5	5,9	96,8
	3	1271,8	16,3	5,8	95,6
	3	1287,9	16,1	5,7	94,2
Labor	2,4	0,0	33,7	14,6	100,0
	2,4	33,7	33,8	14,7	100,2
	2,4	109,4	33,5	14,6	99,5
	2,4	736,5	33,4	14,5	99,1
	2,4	1226,4	33,5	14,5	99,3
	2,4	1226,4	26,4	11,5	78,4
	2,4	1252,9	26,7	11,6	79,3

Tabelle A. 27: Nanofiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran NF200B, Modul FKM 1 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5 \text{ bar}$, $J = 25^\circ \text{C}$).

Dauer d	Permeatvolumen L/m ²	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %
0,1	88,9	7,2	100,0
0,2	181,2	7,2	99,9
0,3	271,7	7,3	101,0
1,0	855,7	7,2	100,0
1,2	1045,0	7,3	100,3
2,0	1721,4	7,1	98,6
2,3	2004,2	7,1	97,9
2,9	2496,5	7,0	97,1
3,3	2776,2	7,0	96,5
4,3	3608,4	7,0	97,1
5,2	4362,1	6,9	95,8
6,1	5140,7	6,8	93,7
6,4 ^{DE}	5325,5 ^{DE}	7,7 ^{DE}	106,2 ^{DE}
7,4	6158,6	7,4	102,8
8,3	6898,8	7,4	101,5
9,5	7823,3	7,2	99,3
10,5	8574,6	7,0	97,1
11,4	9268,9	7,0	96,3
12,5	10047,3	6,9	95,1
13,4	10768,8	6,9	95,2
14,4	11495,3	6,8	93,8
15,4	12167,0	6,8	93,1
16,5	12975,7	6,5	90,4
17,5	13655,9	6,5	90,0
18,3	14198,6	6,5	89,7
19,5	15000,4	6,3	87,3
20,5	15678,1	6,3	87,0
21,3	16223,2	6,3	86,2
22,5	16947,8	6,1	84,6
23,5	17620,0	6,1	83,8
24,4	18164,8	6,0	83,4
25,6	18891,6	6,0	82,9
26,5	19442,5	6,0	82,9
27,5	20009,2	5,9	81,6
28,3	20518,3	5,8	80,3
29,5	21196,5	5,8	79,9

^{DE}: nach Deckschichtentfernung

Tabelle A. 28: Nanofiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran NF200B, Modul FKM 2 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5 \text{ bar}$, $J = 25^\circ\text{C}$).

Dauer d	Permeatvolumen L/m ²	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %
0,2	139,6	7,2	100,0
0,2	183,4	7,2	100,4
0,3	278,6	7,1	99,1
1,0	849,1	7,1	99,1
1,2	1027,9	7,1	99,1
2,0	1693,9	7,0	96,6
2,3	1969,1	7,0	97,5
2,9	2454,7	6,9	95,8
3,3	2731,1	6,9	96,1
4,3	3554,9	6,9	95,7
5,2	4303,2	6,8	94,6
6,1	5078,6	6,7	93,2
7,2	5913,2	6,7	92,9
8,1	6657,2	6,7	92,6
9,3	7557,3	6,6	91,2
10,2	8318,3	6,4	89,2
10,3 ^{DE}	8398,8 ^{DE}	7,6 ^{DE}	106,1 ^{DE}
11,1	9024,0	7,6	105,6
12,2	9818,0	7,4	103,4
13,2	10556,7	7,4	103,4
14,2	11303,4	7,3	100,8
15,1	11996,3	7,2	99,4
16,3	12834,0	7,0	96,7
17,2	13541,8	6,9	96,0
18,0	14108,5	6,9	95,6
19,2	14949,5	6,7	93,2
20,2	15663,7	6,6	92,3
21,1	16240,8	6,6	91,5
22,2	17011,2	6,5	90,5
23,3	17729,8	6,4	88,7
24,1	18314,9	6,4	88,4
25,3	19099,6	6,3	87,8
26,2	19697,8	6,3	87,8
27,2	20316,2	6,2	86,2
28,1	20874,5	6,1	84,3
29,3	21622,8	6,0	83,8

^{DE}: nach Deckschichtentfernung

Tabelle A. 29: Nanofiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran NF200B, Modul FKM 3 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5 \text{ bar}$, $J = 25^\circ \text{C}$).

Dauer d	Permeatvolumen L/m ²	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %
0,2	135,9	7,6	100,0
0,2	180,1	7,6	99,8
0,3	271,9	7,5	99,1
1,0	879,2	7,5	98,7
1,2	1061,3	7,4	98,2
2,0	1750,5	7,2	95,3
2,3	2039,3	7,3	96,4
2,9	2542,5	7,2	94,8
3,3	2828,8	7,1	94,3
4,3	3682,7	7,2	94,6
5,2	4458,6	7,1	93,6
6,1	5262,8	6,9	91,6
7,2	6128,8	7,0	92,0
8,1	6901,0	6,9	91,3
9,3	7835,5	6,8	90,0
10,2	8626,0	6,7	89,1
11,1	9359,3	6,7	88,4
12,2	10184,6	6,6	87,6
13,2	10952,7	6,7	88,4
14,2	11729,5	6,6	87,5
15,1	12450,7	6,6	87,6
16,3	13322,8	6,5	85,8
17,2	14060,0	6,4	84,0
18,0	14650,6	6,4	84,2
19,2	15527,3	6,2	82,0
20,2	16272,2	6,1	80,1
21,1	16874,3	6,0	79,7
21,1 ^{DE}	16934,2 ^{DE}	7,9 ^{DE}	103,7 ^{DE}
22,2	17678,5	7,5	98,4
23,3	18429,1	7,2	95,3
24,1	19040,6	7,2	94,7
25,3	19860,9	7,1	93,9
26,2	20486,7	7,0	93,1
27,2	21133,9	7,0	92,6
28,1	21718,6	6,9	90,6
29,3	22502,6	6,8	89,9

^{DE}: nach Deckschichtentfernung

Tabelle A. 30: Nanofiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran NF200B, Modul FKM 4 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5 \text{ bar}$, $J = 25^\circ\text{C}$).

Dauer d	Permeatvolumen L/m ²	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %
0,2	143,4	7,3	100,0
0,2	178,4	7,2	98,7
0,3	285,3	7,2	99,2
1,0	853,3	7,2	98,5
1,2	1030,1	7,1	97,6
2,0	1698,9	7,0	95,7
2,3	1979,0	7,0	96,8
2,9	2467,1	7,0	95,8
3,3	2744,9	6,9	95,4
4,3	3572,9	7,0	95,6
5,2	4325,2	6,8	93,6
6,1	5104,6	6,7	92,4
7,2	5943,7	6,7	92,1
8,1	6691,7	6,7	92,0
9,3	7596,6	6,6	90,5
10,2	8361,8	6,5	89,5
11,1	9071,4	6,4	88,1
12,2	9869,8	6,4	87,7
13,2	10612,6	6,3	87,2
14,2	11363,6	6,3	87,1
15,1	12060,5	6,3	86,0
16,3	12903,1	6,1	83,6
17,2	13615,0	6,0	82,7
18,0	14185,1	6,0	82,2
19,2	15031,1	5,8	80,2
20,2	15749,7	5,8	79,6
21,1	16330,2	5,7	78,7
22,2	17105,4	5,7	78,3
23,3	17828,5	5,7	77,7
24,1	18417,4	5,6	76,8
25,3	19207,1	5,6	76,3
26,2	19809,2	5,5	75,6
27,2	20431,7	5,5	75,3
28,1	20993,8	5,4	74,0
28,1 ^{DE}	21047,0 ^{DE}	7,4 ^{DE}	101,4 ^{DE}
29,3	21747,1	7,2	98,7

^{DE}: nach Deckschichtentfernung

Tabelle A. 31: Ultrafiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran P005F, Modul FKM 5 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $J = 25^\circ\text{C}$).

Dauer d	Permeatvolumen L/m ²	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %
0,00	1,2	14,6	100,0
0,13	214,9	14,4	98,6
0,23	392,5	14,0	95,6
1,00	1666,3	13,3	90,8
1,21	1999,2	13,3	90,8
2,00	3225,4	12,7	86,8
2,33	3725,2	12,3	83,9
2,92	4579,6	11,9	81,7
3,00 ^{DE}	4699,7 ^{DE}	13,3 ^{DE}	91,0 ^{DE}
3,00	4700,7	13,2	90,0
3,00	4701,7	13,3	91,0
3,00	4702,7	13,3	91,0
3,00	4703,7	13,3	91,2
3,00	4704,7	13,3	91,1
3,01	4709,7	13,3	91,3
3,25	5062,6	13,1	89,6
4,25	6457,5	12,4	84,5
5,17	7709,8	11,8	80,5
6,13	9006,9	10,9	74,7
7,17	10425,3	10,4	71,5
8,10	11729,8	10,1	69,3
9,25	13388,0	9,5	65,2
10,23	14884,4	9,0	61,8
11,15	16371,3	8,7	59,4
12,19	18184,3	8,4	57,1
13,17	20029,9	8,1	55,3
14,17	22078,4	7,8	53,3
15,10	24168,9	7,5	51,4
16,25	26974,9	7,0	47,9
17,23	29615,3	6,8	46,3
18,02	31928,6	6,7	45,5
19,21	35724,1	6,2	42,2
20,23	39324,3	6,1	41,5
21,06	42512,0	6,1	41,5
22,19	47194,6	5,9	40,6
23,25	52043,4	5,8	39,9

^{DE}: nach Deckschichtentfernung

Tabelle A. 32: Ultrafiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran P005F, Modul FKM 6 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $J = 25^\circ\text{C}$).

Dauer d	Permeatvolumen L/m ²	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %
0,00	1,2	14,4	100,0
0,08	142,5	13,9	96,4
0,19	319,4	13,8	95,8
1,15	1884,6	13,1	90,9
1,35	2210,7	12,9	89,7
2,13	3377,1	12,1	83,6
2,46	3863,1	12,0	83,0
3,08	4746,9	11,6	80,1
3,13	4804,7	11,4	78,9
4,04	6040,0	11,1	76,6
4,96	7217,2	10,5	72,7
5,92	8398,1	9,8	68,2
6,15 ^{DE}	8674,4 ^{DE}	11,3 ^{DE}	78,4 ^{DE}
6,15	8675,2	11,3	78,2
6,15	8676,1	11,3	78,5
6,15	8678,6	11,3	78,5
6,15	8681,1	11,3	78,4
6,96	9639,2	10,6	73,2
7,90	10731,8	10,0	69,5
9,04	12054,5	9,4	65,0
10,02	13189,5	9,0	62,3
10,94	14269,2	8,7	60,5
11,98	15531,1	8,4	58,2
12,96	16765,8	8,2	57,0
13,96	18090,0	7,9	55,0
14,90	19402,7	7,7	53,4
16,04	21119,2	7,3	50,7
17,02	22699,4	7,1	49,5
17,81	24063,7	7,1	49,0
19,00	26272,7	6,8	47,3
20,02	28344,3	6,6	46,0
20,85	30165,5	6,6	45,5
21,98	32826,0	6,4	44,4
23,04	35569,0	6,3	43,5
23,92	38008,9	6,2	43,0
25,10	41600,7	6,1	42,3

^{DE}: nach Deckschichtentfernung

Tabelle A. 33: Ultrafiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran P005F, Modul FKM 7 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $J = 25^\circ\text{C}$).

Dauer d	Permeatvolumen L/m ²	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %
0,01	9,6	14,9	100,0
1,00	1689,1	13,7	91,8
1,79	2973,1	13,1	87,5
2,13	3500,1	12,9	86,2
2,73	4435,1	12,4	83,2
3,00	4846,0	12,3	82,1
4,00	6319,7	11,7	78,5
5,08	7842,0	11,2	74,8
6,21	9345,3	10,5	70,7
7,29	10721,9	10,1	67,4
8,23	11860,1	9,6	64,4
9,38	13188,0	9,0	60,6
10,35	14270,8	8,7	58,2
11,27	15243,7	8,3	55,5
12,31	16304,4	7,9	53,1
13,29	17260,8	7,7	51,7
14,29	18200,0	7,4	49,4
15,23	19048,5	7,2	48,1
16,38	20047,3	6,7	44,8
17,35	20870,6	6,4	43,2
18,15	21518,0	6,3	42,2
19,33	22461,7	6,2	41,2
20,35	23250,3	6,0	40,1
21,19	23880,7	6,0	40,2
22,31	24716,2	5,9	39,3
23,38	25492,2	5,7	38,4
24,25	26124,4	5,7	38,2
25,44	26976,2	5,6	37,4
26,35	27631,7	5,6	37,2
27,31	28317,9	5,4	36,1
27,40	28377,7	7,8	52,3
28,27	29007,6	7,5	50,4
0,01 ^{DE}	9,6 ^{DE}	14,9 ^{DE}	100,0 ^{DE}
1,00	1689,1	13,7	91,8
1,79	2973,1	13,1	87,5
2,13	3500,1	12,9	86,2

^{DE}: nach Deckschichtentfernung

Tabelle A. 34: Ultrafiltration von WKK-Wasser im Labor mit der Membran P005F, Modul FKM 8 (Flachkanalmodulanlage, $\Delta p = 5$ bar, $J = 25^\circ\text{C}$).

Dauer d	Permeatvolumen L/m ²	Permeabilität L/(h·bar·m ²)	rel. Permeabilität %
0,00	1,2	14,9	100,0
0,15	256,1	14,3	96,3
0,81	1399,5	13,7	92,3
1,02	1747,8	13,6	91,3
1,81	3033,9	13,0	87,4
2,15	3558,3	12,8	86,1
2,79	4546,8	12,4	83,5
3,08	4981,8	12,2	82,4
4,00	6305,1	11,7	78,9
4,92	7566,4	11,1	74,9
5,88	8824,9	10,5	70,9
6,92	10130,8	10,1	67,8
7,85	11257,5	9,8	65,7
9,00	12581,5	9,2	62,0
9,98	13674,5	8,7	58,8
10,10	13811,9	9,9	66,4
10,90	14672,3	9,3	62,6
11,94	15783,6	8,9	59,6
12,92	16813,7	8,7	58,4
13,92	17858,6	8,3	56,0
14,85	18838,2	8,2	54,9
16,00	20044,7	7,8	52,7
16,98	21091,7	7,6	50,8
17,77	21954,1	7,5	50,4
18,96	23282,8	7,2	48,6
19,98	24467,2	7,0	47,3
20,81	25468,9	7,0	47,3
21,94	26878,9	6,9	46,3
23,00	28280,1	6,7	45,3
23,88	29491,4	6,7	44,8
25,06	31227,4	6,5	44,0
25,98	32647,4	6,5	43,9
26,94	34213,0	6,4	42,7
27,81	35720,5	6,2	42,0
29,00	37894,5	6,2	41,4
0,00 ^{DE}	1,2 ^{DE}	14,9 ^{DE}	100,0 ^{DE}

^{DE}: nach Deckschichtentfernung

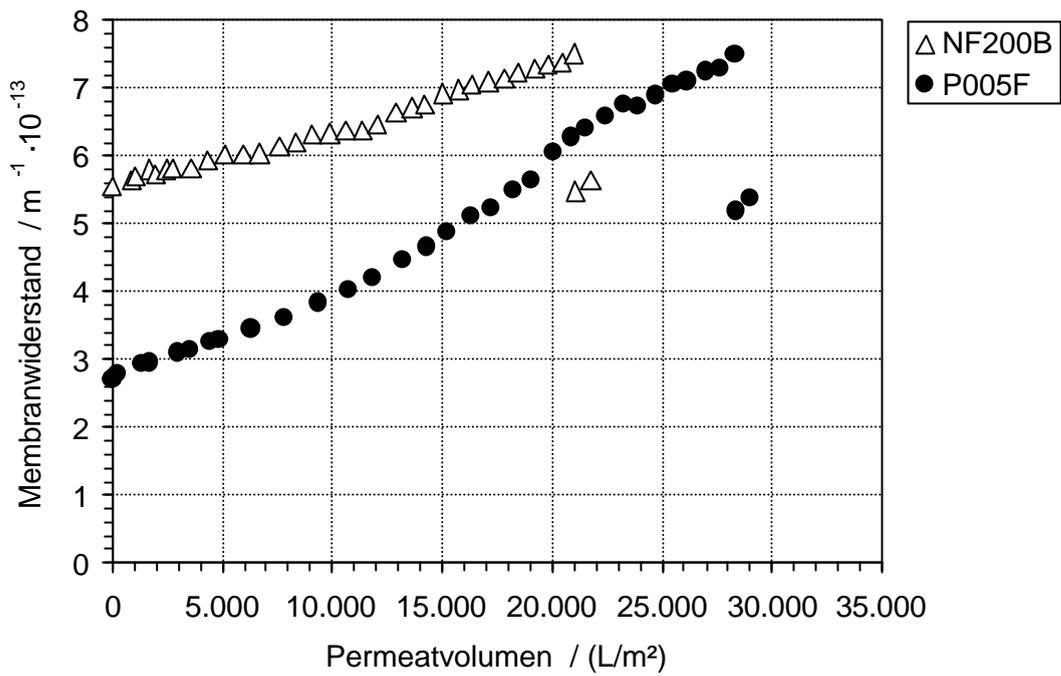


Abbildung A. 56: Verlauf der Permeabilität der NF-Membran (FKM 4) und UF-Membran (FKM 7) vor und nach der mechanischen Deckschichtentfernung in Abhängigkeit vom Permeatvolumen (WKK-Wasser).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Andres Gorenflo
geb. am 12. März 1969
deutsch
ledig



Beruflicher Werdegang

- | | |
|-------------------|--|
| 07.06.1988 | Allgemeine Hochschulreife am Städtischen Gymnasium Bad Driburg |
| 08/1988 – 03/1990 | Zivildienst |
| 04/1990 – 07/1990 | Praktikum Metallbearbeitung |
| 10/1990 – 07/1997 | Studium der Verfahrenstechnik an der Universität Karlsruhe (TH) |
| 04/1995 – 09/1995 | Studienarbeit an der Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Génie Chimique (Toulouse) |
| 21.07.1997 | Diplom-Ingenieur Verfahrenstechnik |
| 11/1997 – 01/1998 | Wissenschaftliche Hilfskraft am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (Bereich Wasserchemie) |
| 02/1998 – 10/2002 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (Bereich Wasserchemie) |
| seit 11/2002 | Technischer Service und Entwicklung im Bereich Umkehrosmose und Nanofiltration bei Dow/FilmTec in Rheinmünster. |

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

Band 35: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment –
ROSE, 1997, 248 S., 12,80 Euro.

Band 36: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment –
ROSE II, 2000, 265 S., 12,80 Euro.

Band 37: Thomas Brinkmann: Alkalischer und solarinduzierter Abbau von
natürlicher organischer Materie, 2003, 212 S., 15,00 Euro.

Band 38: Andreas Gorenflo: Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen
Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration, 2003, 219 S., 18,00 Euro.

Preise verstehen sich zzgl. der gesetzlichen Mehrwertsteuer und Versandkosten.

Bestellungen über:

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

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-2580

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: fritz.frimmel@ciw.uni-karlsruhe.de