

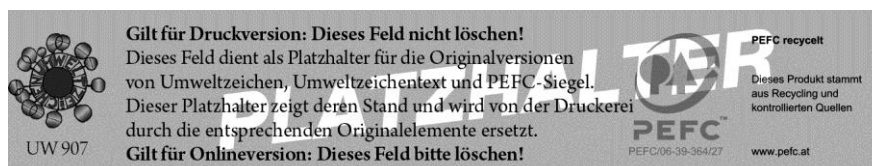
ENDBERICHT PHARMAQUA

IMPRESSUM

Medieninhaber und Herausgeber:
BUNDESMINISTERIUM
FÜR NACHHALTIGKEIT UND TOURISMUS
Stubenring 1, 1010 Wien
www.bmnt.gv.at

Text und Redaktion: Thomas Mach, Arnold Stuhlbacher, Michael Harasek, Simone Spitzer, Christian Jordan, Marco Rupprich, Marc Koch, Norbert Kreuzinger,
Julia Haslinger, Daniela Reif, Herbert Spitzer und Markus Plank
Grafikdesign: Simone Spitzer und Markus Plank
Lektorat: Technische Universität Wien
Bildnachweis: BMNT/Paul Gruber (S. 3)
Gestaltungskonzept: WIEN NORD Werbeagentur

1. Auflage



Gilt für Druckversion: Dieses Feld nicht löschen!
Dieses Feld dient als Platzhalter für die Originalversionen
von Umweltzeichen, Umweltzeichentext und PEFC-Siegel.
Dieser Platzhalter zeigt deren Stand und wird von der Druckerei
durch die entsprechenden Originalelemente ersetzt.
Gilt für Onlineversion: Dieses Feld bitte löschen!

UW 907

PEFC
PEFC/06-39-364/27

PEFC recycelt
Dieses Produkt stammt
aus Recycling und
kontrollierten Quellen
www.pefc.at

Alle Rechte vorbehalten.
Wien, 20.12.2018

INHALTSVERZEICHNIS

IMPRESSUM..... 2

1 PROJEKTPARTNER 6

2 KURZZUSAMMENFASSUNG..... 7

3 ABSTRACT..... 8

4 EINLEITUNG..... 9

5 ZIELSETZUNG..... 10

6 ANWENDUNGSSZENARIOEN UND RAHMENBEDINGUNGEN 11

 6.1 ERHEBUNG UND ANALYSE DES RECHTSRAHMENS..... 11

 6.1.1 EU-GESETZGEBUNG 12

 6.1.2 NATIONALE GESETZGEBUNG 13

 6.2 DEFINITION SYSTEMRELEVANTER RAHMENBEDINGUNGEN UND ANFORDERUNGEN
BEI EINSATZ DER ZU ENTWICKELNDEN TECHNOLOGIE IN BESTANDSANLAGEN 14

 6.2.1 STANDORT 14

 6.2.1.1 Abwassermatrix 15

 6.2.1.2 Wassermenge 15

 6.2.1.3 Vorbehandlung des Feedstromes 16

 6.2.2 WIRTSCHAFTLICHKEIT 22

 6.2.2.1 Energie 23

 6.2.2.2 Örtliche Randbedingungen 24

 6.2.2.3 Betriebssicherheit..... 24

 6.2.3 AUSLEGUNGSSCHRITTE DER ZU ENTWICKELNDEN TECHNOLOGIE..... 25

 6.3 IDENTIFIKATION UND ANALYSE DER „BOTTLENECKS“ 26

 6.3.1 ALLGEMEINES 26

 6.3.2 MEMBRANTECHNIK..... 26

 6.3.2.1 Leistungsmindernde Effekte 27

 6.3.2.2 Wirtschaftlichkeit..... 29

 6.4 TECHNOLOGIESCREENING NACH SCHADSTOFFHERKUNFTSBEREICH UND
EINTRAGSPFADEN 30

 6.4.1 ANWENDUNGSBEREICHE VON MIKROSCHADSTOFFEN..... 30

 6.4.2 EINTRAGSPFADE UND HANDLUNGSMÖGLICHKEITEN..... 31

 6.4.3 VERFAHREN ZUR MIKROSCHADSTOFFELIMINATION 32

 6.4.4 EIGNUNG MÖGLICHER VERFAHREN UND KRITERIEN ZUR VERFAHRENSWAHL..... 33

 6.4.5 MEMBRANPROZESSE ZUR SPURENSTOFFENTFERNUNG 35

 6.4.5.1 Kombination von membran- und Adsorptionsprozessen 35

7 MEMBRANENTWICKLUNG UND BASIC ENGINEERING 36

 7.1 KONZEPTENTWICKLUNG 36

 7.1.1 AUSARBEITUNG DER KOMBINATIONSVARIANTEN 36

 7.1.1.1 Embedded-Membrane..... 36

 7.1.1.2 Embedded-Multichannel-Membrane 41

 7.1.1.3 Rohrmodul-Adsorptions-Kombination 43

 7.1.2 EVALUIERUNG MÖGLICHER VORREINUNGSSCHRITTE 53

 7.1.3 MÖGLICHKEITEN FÜR DIE REGENERATION FÜR DER BELADENEN ADSORBERMATERIALIEN IM
PROZESS 53

 7.2 MATERIALFINDUNG MEMBRAN..... 54

 7.2.1 SCREENING VON POLYMEREN MEMBRANMATERIALIEN 54

 7.3 MATERIALFINDUNG ADSORPTION 55

 7.3.1 AUSWAHL DER UNTERSUCHTEN ADSORPTIONSMITTEL 55

INHALT

7.3.2	AUSWAHL UND ANALYSE DER UNTERSUCHTEN SPURENSTOFFE	56
7.3.3	SPURENSTOFFANALYTIK	57
7.3.4	VERSUCHSMETHODIK	58
7.3.5	VERSUCHSERGEBNISSE	60
7.3.6	UNTERSUCHUNG DER AUSWIRKUNG VERSCHIEDENER KORNGRÖßEN AUF DAS ADSORPTIONSVERHALTEN	63
7.4	BASIC ENGINEERING UND PROZESSSIMULATION.....	67
7.4.1	BASIC ENGINEERING.....	67
7.4.1.1	Basic Engineering - LaborVersuche	67
7.4.1.2	Basic Engineering für Prozesssimulation	68
7.4.2	PROZESSSIMULATION.....	70
7.4.2.1	Membrantrennung.....	70
7.4.2.2	Adsorptionsschritt.....	78
7.4.2.3	Pumpleistung	79
7.4.2.4	alkulation des Energiebedarfs und Kostenabschätzung	80
7.5	CFD-SIMULATION.....	81
8	SYSTEMTEST UNTER LABORBEDINGUNGEN.....	93
8.1	DEFINITION DER RAHMENBEDINGUNGEN FÜR DIE LABORVERSUCHE	93
8.1.1	EMBEDDED-FLACHMEMBRANEN.....	93
8.1.1.1	ADSORPTIONS-FILTRATIONS KOMBINATIONSMODUL.....	93
8.2	BAU LABORMODULMUSTER	94
8.2.1	EMBEDDED MEMBRANEN	94
8.2.2	ADSORPTIONS-FILTRATION KOMBINATIONSMODUL.....	94
8.3	AUFBAU DES LABORPRÜFSTANDES.....	97
8.3.1	SYSTEMTESTS EMBEDDED-MEMBRANEN	97
8.3.2	SYSTEMTESTS ADSORPTIONS- FILTRATIONS KOMBINATIONSMODULS	97
8.4	DURCHFÜHRUNG DER LABORUNTERSUCHUNGEN	100
8.4.1	EINGESETZTE SUBSTANZEN.....	100
8.4.1.1	ORGANISCHE SPURENSTOFFE	100
8.4.1.2	HUMINSTOFFE	101
8.4.1.3	KLÄRANLAGENABLAUF	101
8.4.2	ANALYTIK	101
8.4.2.1	SPURENSTOFFANALYTIK.....	101
8.4.2.2	DOC-WERT	101
8.4.2.3	PH-WERT UND LEITFÄHIGKEIT	101
8.4.3	DURCHFÜHRUNG DER TESTS DER EMBEDDED FLACHMEMBRANEN	102
8.4.3.1	VORBEREITUNGEN	102
8.4.3.2	MEMBRANBETRIEB	102
8.4.4	DURCHFÜHRUNG DER TESTS DES ADSORPTIONS-FILTRATION KOMBINATIONSMODULS.....	102
8.4.4.1	VORBEREITUNGEN	102
8.4.4.2	MEMBRANBETRIEB	102
8.4.4.3	RÜCKSPÜLEN	103
8.4.4.4	Messen des Druckverlusts/Flux über das Kombinationsmodul.....	103
8.4.5	ÜBERSICHT ÜBER DIE DURCHGEFÜHRTEN LABORTTESTS	103
8.4.6	DURCHGEFÜHRTE BERECHNUNGEN.....	104
8.5	AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE INKL. VALIDIERUNG DER SIMULATION	105
8.5.1	EMBEDDED FLACHMEMBRANEN.....	105
8.5.2	ADSORPTIONS-FILTRATIONS KOMBINATIONSMODUL.....	107
8.5.2.1	Outside-In Adsorption- Filtration Kombinationsmodul.....	108
8.5.2.2	Inside-Out Adsorption Filtration Kombinationsmodul.....	110
8.5.2.3	Ergebnisse der Cross-Flow Filtration	114
9	POTENTIALANALYSE.....	117
9.1	WIRTSCHAFTLICHKEITSANALYSE/SYSTEMVERGLEICH.....	117
9.1.1	ELIMINATIONSPOTENTIALS.....	117

INHALT

9.1.2	PLANERISCHE GRUNDLAGEN	117
9.1.2.1	Vorfiltration	117
9.1.2.2	Maßnahmen zum Erhalt der Filtrationsleistung	119
9.1.3	WIRTSCHAFTLICHKEIT	121
9.1.3.1	Ozonung.....	121
9.1.3.2	Pulveraktivkohle	123
9.1.3.3	GranulierteAKTIVKOHLE	124
9.1.3.4	Kostenabschätzung für eine Großtechnische MEMBRANANLAGE IN KOMBINATION MIT AKTIVKOHLE.....	127
9.2	FESTLEGUNG ZUKÜNFTIGER ENTWICKLUNGSSCHRITTE (HANDLUNGSEMPFEHLUNGEN/ SCHLUSSFOLGERUNGEN).....	132
10	ZUSAMMENFASSUNG	133
10.1	AUSWAHL DES GEEIGNETEN ADSORPTIONSMITTEL	133
10.2	KOMBINATION MIKROFILTRATIONSMEMBRAN UND SORPTIONSMATERIAL	133
10.2.1	EMBEDDED-MEMBRANE.....	133
10.2.2	ROHRMODUL-ADSORPTIONS-KOMBINATION.....	134
10.3	BASIC ENGINEERING UND PROZESSSIMULATION.....	134
10.4	POTENTIALANALYSE	134
11	TABELLENVERZEICHNIS	136
12	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	137
13	LITERATURVERZEICHNIS	141

1 PROJEKTPARTNER

DAS PROJEKTKONSORTIUM UMFASST drei Forschungseinrichtung und zwei Industriepartner. Die Projektpartner sind in weiterer Folge von 1 - 4 (P1 – P4) durchnummeriert, der Projektkoordinator wird als L (Leadpartner) bezeichnet.

SPIN Tec GmbH (SPINtec) - L



Ansprechpartner:
Herbert Spitzer
Tel: + 43 676 4411015
hspitzer@spitzer.at

Mach & Partner ZT-GmbH (M&P) – P1



Ansprechpartner:
Thomas Mach
Tel: + 43 664 1803674
thomas.mach@mach-partner.at

Technische Universität Wien – Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften – P2

„Thermische Verfahrenstechnik – Fluiddynamische Simulation“ (TU Wien TVT)



Ansprechpartner:
Michael Harasek
Tel: +43 1 58801 166202
michael.harasek@tuwien.ac.at

MCI - Internationale Hochschule GmbH – P3

Department für Umwelt- Verfahrens- und Energietechnik (MCI)



Ansprechpartner:
Marco Rupprich
Tel: + 43 512 2070 -3210
marco.rupprich@mci.edu

Technische Universität Wien - Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft – P4 "Wassergütwirtschaft - Biologie und Chemie des Wassers" (TU Wien iwr)



Ansprechpartner:
Norbert Kreuzinger
Tel: + 43 1 58801-22622
norbkreu@iwag.tuwien.ac.at

2 KURZZUSAMMENFASSUNG

PHARMAZEUTIKA UND ANDERE HORMONELL wirkende Substanzen können bereits in geringen Konzentrationsbereichen den Ablauf grundlegender biochemischer Prozesse in der Natur stören. Dadurch sind verunreinigte Abwasserströme in den letzten Jahren immer wieder als Ursache für den Anstieg verschiedener Krankheiten und der Zunahme der Unfruchtbarkeit bei Tieren, besonders bei Fischen, ins Fadenkreuz fachlicher Diskussionen geraten. Die derzeitigen kommunalen Abwasserreinigungsanlagen sind jedoch nicht auf die Entfernung dieser Spurenstoffe ausgelegt.

Ziel des gegenständlichen Projekts war daher die Entwicklung eines einfachen und kostengünstigen Verfahrens zur Abtrennung von Spurenstoffen aus dem Abwasser, welches auch für die nachträgliche Integration in bestehende Abwasserreinigungsanlagen geeignet ist. Durch die Kombination von Membran- und Adsorptionsprozessen ergibt sich ein Multibarriersystem, welches die positiven Effekte beider Verfahren nutzt (z.B. Entkeimung durch Membranen, Spurenstoffentfernung durch Adsorption, Rückhalt von Mikroplastik).

Im Projekt wurden verschiedenste Aktivkohlen, Vergaserkohlen und Zeolithe auf ihre adsorptiven Eigenschaften überprüft, wobei die getesteten **Aktivkohlen** die besten Eigenschaften aufwiesen. Die Versuche mit **Vergaserkohle** deuten darauf hin, dass Abfallkohlen aus der Biomassevergasung nach entsprechender Aktivierung eine Alternative zu Aktivkohlen darstellen können. Basierend auf den Ergebnissen sind **Zeolithe** keine geeignete Alternative zu herkömmlicher Aktivkohle.

Aufbauend auf den gewonnenen Erfahrungen aus dem Testbetrieb im Labor kristallisierten sich aus zahlreichen getesteten Varianten zwei Ansätze als vielversprechendste Varianten für die technische Umsetzung eines Multibarriersystems heraus: „**Embedded Multichannel-Kapillarmembranen**“ und „**Inside-Out (IO) Mikrofiltrationsmembran-Aktivkohle Kombination**“.

Die Ergebnisse der Versuche mit **embedded Multichannel-Kapillarmembranen** zeigen, dass Membranen mit eingebetteter Pulveraktivkohle prinzipiell für die Abtrennung von Spurenstoffe geeignet sind. Zur Steigerung des erzielbaren Rückhalts sind jedoch weitere Optimierungen des Herstellungsprozesses notwendig.

Des Weiteren konnte im Projekt aus zahlreichen Versuche die „**Inside-Out (IO) Mikrofiltrationsmembran-Aktivkohle Kombination**“ als technisch vielversprechende Prozessvariante abgeleitet werden. In der ersten Trennstufe (Membran) erfolgt der Rückhalt im klassischen Mikrofiltrationsbereich der verwendeten Membran. Das Permeat der Membranfiltration wird im zweiten Trennschritt noch innerhalb des Membranmoduls mit der Aktivkohle kontaktiert und hinsichtlich der vorhandenen Spurenstoffe gereinigt.

Zur Unterstützung der Versuche, zur ersten Abschätzung des Upscalings sowie zur Ableitung geeigneter Entwicklungsschritte wurden Prozesssimulationen und Strömungssimulationen mit Hilfe eines eigens entwickelten „**Pharmaqua-Solvers**“ durchgeführt. Zukünftige Entwicklungsschritte können somit von Simulationen begleitet werden, um die Anzahl der notwendigen realen Experimente und infolgedessen auch die Entwicklungskosten zu senken.

Anwendungsmöglichkeiten der kombinierten Membran/Adsorptionstechnologie ergeben sich sowohl in der Trinkwasseraufbereitung als auch in der Abwasserentsorgung. Zusammenfassend wird festgestellt, dass das Potential und die Entwicklungsmöglichkeiten der Membran- Adsorptionstechnik derzeit bei weitem noch nicht ausgeschöpft sind.

3 ABSTRACT

PHARMACEUTICALS AND OTHER HORMONALLY active substances can disturb fundamental biochemical processes already at low concentration levels. Thus, in the last years, wastewater streams contaminated with those substances were strongly discussed by experts to trigger an increase of various diseases and of infertility among animals, especially fish. However, present municipal wastewater treatment plants are not able to eliminate those trace substances.

Thus, aim of this project was laid on the development of an easy and economical system for the removal of trace substances from wastewater, which can be implemented retrospectively in existing wastewater treatment plants. Combining membrane and adsorption processes results in a multiple barrier system using the benefits of both single processes (e.g. retention of bacteria and microplastics by membranes, removal of trace substances by adsorption).

Adsorption properties of various types of activated carbon, gasifier coal and zeolites were tested within the project. Best results were obtained for **activated carbon**, although the results indicate that **gasifier coal** can act as alternative to activated carbon after appropriate activation. Results showed that **zeolites** are not suitable as alternatives to common activated carbon.

Based on the knowledge gained in lab, two approaches were distilled for the technical realization from various options tested in the project: **Embedded multichannel capillary membranes** and the **combination of inside-out (IO) microfiltration membrane with activated carbon**.

Experimental results with **embedded multichannel capillary membranes** show the general suitability of membranes embedded with powder activated carbon for the removal of trace substances. Further optimization of the production process is needed for enhancing the achievable retention.

During the project the **combination of inside-out (IO) microfiltration membrane with activated carbon** emerged as technical promising approach. Here, in the first separation step retention in the range of classical microfiltration is gained. In the second separation step, permeate of this membrane step gets in contact with the activated carbon within the membrane module for the removal of trace substances.

Process simulation and flow simulation were carried out for supporting the experiments, a first estimation of an upscaling as well as for the derivation of suitable development steps. Therefore, the so-called **Pharmaqua-Solver** was developed within the project. Thereby, future development steps can be supported by simulations for reducing the amount of needed experiments and thus, lowering the development costs.

Investigated combination of membrane and adsorption technology can be applied in the field of drinking water treatment as well as in the field of wastewater treatment. Summarizing, the project showed the high potential and big amount of possibilities for further developments of this combination.

4 EINLEITUNG

IN DEN LETZTEN JAHREN konnte ein Anstieg endokrin bedingter Funktionsstörungen und Krankheiten, wie Brust- und Hodenkrebs, verminderte Spermienqualität, verringerte Fruchtbarkeit bei Tieren und eine Verweiblichung der Männchen bei Tieren, insbesondere bei Fischen, beobachtet werden (Bergman, Heindel, Jobling, Kidd, & Zoeller, 2012). Als Ursache dafür werden immer wieder Umweltchemikalien mit hormoneller Wirkung, und hierbei vor allem Pharmazeutika, diskutiert (Stroh, 2005). Auch die EU hat mit der Veröffentlichung einer Watch-List anthropogene Spurenstoffe aufgeführt, die bezüglich ihrer Umweltrelevanz einer Evaluierung unterzogen werden sollen, und damit unterstrichen, dass es sich hierbei um ein Thema handelt, das von Relevanz ist. Das Thema erhielt auf EU-Ebene zusätzliche Brisanz, als einer entsprechenden Klage Schwedens folgend der Europäische Gerichtshof in einer Entscheidung im Dezember 2015 befand, dass die Kommission wegen Verzugs in der Behandlung der Fragestellung der endokrinen Disruptoren EU-Recht bricht.

Die derzeitigen kommunalen Abwasserreinigungsanlagen sind auf die Entfernung von Nährstoffen, abbaubaren organischen Stoffen und Feststoffen ausgelegt. In einer aktuellen, gemäß Stand der Technik ausgebauten Abwasserreinigungsanlage werden auch einige Mikroverunreinigungen gut eliminiert. Eine Vielzahl dieser potentiell schädlichen Stoffe wird biologisch aber nicht abgebaut oder nicht vollständig adsorptiv entfernt (Abegglen & Siegrist, 2012), sondern gelangen in die Umwelt, wo sie ihre Wirkung auf Gewässerorganismen, oder über den Kreislauf der Wassernutzung beim Menschen entfalten können.

Der Einsatz von Membrantechnologien zur Entfernung organischer Spurenstoffe aus dem Wasser wird bereits seit längerem untersucht. Membranen können ohne großen Aufwand in Abwasserreinigungsanlagen integriert werden und weisen Abtrennungseigenschaften auf, die von ihrer Porengröße (Cut-off) abhängen. Für die Entfernung von organischen Spurenstoffen sind sehr kleine Porenweiten (Nanofiltration) notwendig, wie sie auch in der Trinkwasseraufbereitung zum Einsatz kommen, wogegen Mikrofiltrationsmembranen keinen weitergehenden Rückhalt aufweisen (Clara *et al.* 2005). Hohes Optimierungspotential gibt es bei der Wirtschaftlichkeit. Der große Druckverlust beim Einsatz von Membranen mit geringem Cut-Off in der Abwassertechnik stellt hierbei eine große Herausforderung dar und verhinderte bis dato eine breitere Anwendung.

Ziel des gegenständlichen Projekts ist die Entwicklung eines Labormusters, bei dem durch die Kombination der Vorteile von Membranen („Size-Exclusion“) mit den adsorptiven Eigenschaften eines geeigneten Adsorbens ein innovativer Weg zur Entfernung von organischen Spurenstoffen getestet werden soll, der auf die selektive Abtrennung von anthropogenen Spurenstoffen sowie auf einen möglichst einfachen und kostengünstigen Einsatz abgestimmt ist.

5 ZIELSETZUNG

DAS GEGENSTÄNDLICHE PROJEKT basiert auf der Herstellung modifizierter Mikrofiltrationsmembranen, die in einer Anwendung zur weitergehenden Behandlung von Abwasser nach einer biologischen Stufe energetisch günstiger betrieben werden können, als Nanofiltrationsmembranen. Die Entfernung der organischen Spurenstoffe sollte primär durch den Einsatz von Zeolith, einer in Österreich vorhandenen natürlichen Ressource, adsorptiv erreicht werden, wobei der Membrankomponente der Rückhalt des Zeoliths aus dem behandelten Abwasserstrom zukommt. Alternativ zum Einsatz von Zeolith wurde auch granuläre Aktivkohle getestet und aus diesen beiden Adsorbens das entsprechend geeignetere Material für den Einsatz in der Membran-Adsorptions-Kombination ausgewählt. Die technische Umsetzung (auch im Zuge eines technischen Upscaling) kann sich deshalb an Mikrofiltrationsanlagen orientieren. Durch diesen Ansatz sollen die relevanten Stoffe bei gleichzeitig geringerem Energiebedarf zurückgehalten werden.

Die Projektziele können somit folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Entwicklung und Herstellung für den Systemansatz geeigneter, modifizierter Mikrofiltrationsmembranen
- Austesten der Adsorptionseigenschaften unterschiedlicher Sorptionsmaterialien (Zeolith-Spezialitäten, Aktivkohle) und Auswahl geeigneter Produkte im Sinne der Fragestellung (Zusammensetzung, Körnung)
- Kombination der beiden Einzelkomponenten: Mikrofiltrationsmembran und geeignete Sorptionsmaterialien zu einer funktionellen verfahrenstechnischen Einheit als Basis für eine Laboranlage
- Herstellung und Betrieb einer Anlage im Labormaßstab zur Demonstration der Eignung des Ansatzes zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus biologisch gereinigtem Abwasser
- Verfahrenstechnisches Rahmenkonzept für ein Upscaling unter Berücksichtigung der Regeneration von Membranen und Adsorbens.
- wirtschaftliche Abschätzungen (Betriebskosten und Investitionskosten).

6 ANWENDUNGSSZENARIOEN UND RAHMENBEDINGUNGEN

6.1 ERHEBUNG UND ANALYSE DES RECHTSRAHMENS

Der Begriff Mikroschadstoffe umfasst synthetische organische Substanzen, wie Arzneimittel, Röntgenkontrastmittel, Kosmetikprodukte, Haushaltschemikalien, Biozide und Pestizide sowie Industriechemikalien, die über verschiedene Eintragspfade in Gewässer gelangen (Hillenbrand, et al., 2014). Die Bezeichnung „Mikroschadstoff“ leitet sich vom typischen Konzentrationsbereich (ng/L bis µg/L), in welchem sie nachgewiesen werden, ab.

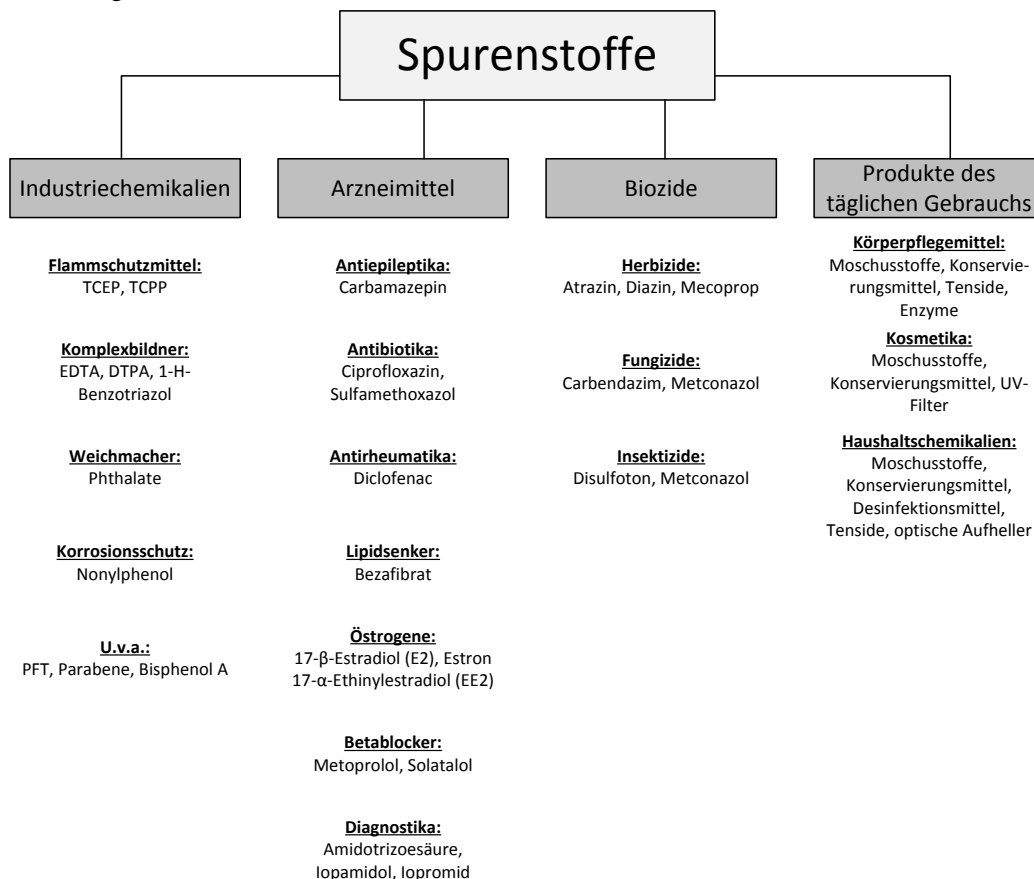


Abbildung 1 Übersicht Spurenstoffe nach Anwendungsgebieten (Pinnkamp, Mousel, Palmowski, & Beier, 2015)

Auf politisch-rechtlicher Ebene gibt es ein abgestuftes, vielschichtiges Akteurssystem, das von der stofflichen Regulierung (**REACH, Arzneimittelzulassung**) bis hin zur Gewässerbewirtschaftung, welches für rechtliche Rahmenbedingungen sowie Umsetzung und Monitoring der Einhaltung von Anforderungen zuständig ist, reicht.

Die Erfassung und Regulierung hormonell schädigender Chemikalien hat in den vergangenen Jahren stark an Priorität gewonnen. Im Rahmen der **Chemikaliengesetzgebung REACH** wurde begonnen, endokrin (= über das Hormonsystem) schädigende Chemikalien zu bewerten und zu regulieren.

Im **Pflanzenschutzmittel- und Biozidrecht** sind hormonschädigende Chemikalien bereits verankert. Allerdings besteht bei der Festlegung wissenschaftlicher Kriterien Handlungsbedarf: Ursprünglich hätten diese von der EU-Kommission bereits bis Ende 2013 festgelegt werden sollen. Zurzeit arbeitet sie jedoch noch an einer Folgenabschätzung von vier möglichen Ausgestaltungsoptionen.

Nach Stand der Regulierung von endokrin schädigenden Stoffen (September 2016) befinden sich zurzeit fünf Chemikalien wegen ihrer endokrin schädigenden Eigenschaften auf der Beobachtungsliste (Umweltbundesamt, 2016):

- 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol
- 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol, ethoxiliert
- 4-Nonylphenol, verzweigt und linear
- 4-Nonylphenol, verzweigt und linear, ethoxiliert
- Bis (2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

Der gesetzliche Ordnungsrahmen im Wasserrecht wird im Wesentlichen durch die **EU Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) 2000/60/EG** bestimmt. Es wurden Umweltziele festgelegt, aus denen auch die Erfordernisse zur Elimination organischer Spurenstoffe ableitbar sind. So ist unter Artikel 4, Absatz 1 unter anderem festgehalten, dass die Mitgliedsstaaten angehalten werden, „notwendige Maßnahmen zu setzen mit dem Ziel, die Verschmutzung durch prioritäre Stoffe schrittweise zu reduzieren und die Einleitung, Emissionen und Verluste prioritärer Stoffe zu beenden oder schrittweise einzustellen.“

6.1.1 EU-GESETZGEBUNG

In der Europäischen Union ist eine Reduktion der Belastungssituation mit gefährlichen Schadstoffen in Oberflächengewässern über die Wasserrahmenrichtlinie geregelt. Zum Erreichen der Ziele wurden Umweltqualitätsnormen (UQN) als maximal akzeptable Umweltkonzentration für einzelne Substanzen, welche ein Risiko für aquatische Organismen darstellen, eingeführt. Die **Richtlinie 2008/105/EG** des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik vom 16. Dezember 2008 (ABl. EG Nr. L 348 S.84) knüpft an Artikel 16 der WRRL über Strategien gegen Wasserverschmutzung an. Mit dieser am 13. Januar 2009 in Kraft getretenen Richtlinie werden für 33 prioritäre Stoffe harmonisierte Umweltqualitätsnormen aufgestellt. Zwischenzeitlich wurden mit Inkrafttreten der **Richtlinie 2013/39/EU** des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 erste Revisionen der Liste prioritärer Stoffe verlautbart. Die wichtigsten Änderungen umfassen:

- Aufnahme 12 neuer Stoffe bzw. Stoffgruppen in die Liste der prioritären Stoffe (Anhang X der RL 2000/60/EG), 6 der neuen Stoffe wurden als prioritäre gefährliche Stoffe eingestuft; somit sind nun insgesamt 45 Stoffe bzw. Stoffgruppen durch die Richtlinie geregelt;
- Änderungen der UQN für bestimmte Stoffe bzw. Stoffgruppen der bestehenden Liste prioritärer Stoffe, zwei Stoffe wurden als prioritär gefährliche Stoffe eingestuft;
- Mit der Änderung wurden vermehrt Biota-UQN für nun insgesamt 11 Stoffe bzw. Stoffgruppen festgelegt;
- Erweiterung der Liste von Stoffen, für die eine Trendüberwachung erforderlich ist;
- Einführung einer sogenannten Beobachtungsliste für Stoffe, die ein erhebliches Risiko für oder durch die aquatische Umwelt aufweisen und für die keine Überwachungsdaten vorliegen. In die erste Beobachtungsliste sind Diclofenac, 17 α -Ethinylöstradiol und 17 β -Östradiol aufgenommen;

- Verpflichtung der Europäischen Kommission zur Entwicklung eines strategischen Ansatzes gegen die Verschmutzung von Gewässern durch pharmazeutische Substanzen und gegebenenfalls zur Vorlage eines Vorschlags von Maßnahmen zur Verringerung mögliche Umweltauswirkungen von pharmazeutischen Stoffen bis zum 14.9.2017

Die Revision der Liste prioritärer Stoffe hat spätestens 4 Jahre nach Inkrafttreten dieser Richtlinie (2017) zu erfolgen, danach alle 6 Jahre (Hutter, 2015).

Wie erwähnt wurde mit der Richtlinie 2013/39/EU auch eine regelmäßig fortzuschreibende sogenannte Beobachtungsliste für Stoffe eingeführt, welche ein erhebliches Risiko für die aquatische Umwelt aufweisen und für die keine Überwachungsdaten vorliegen. Zur Sammlung von Überwachungsdaten wurden in die Beobachtungsliste Diclofenac, 17 α -Ethinylöstradiol und 17 β -Östradiol aufgenommen. Nach Aktualisierung (Anhang zum EU-Durchführungsbeschluss 2015/495) sind ergänzend Östron, Makrolid-Antibiotika (Erythromycin (CAS-Nummer 114-07-8, EU-Nummer 204-040-1), Clarithromycin (CAS-Nummer 81103-11-9), Azithromycin (CAS-Nummer 83905-01-5, EU-Nummer 617-500-5), vier Pflanzenschutzmittel (Oxadiazon, Triallat, Methiocarb, Neonicotinoide) sowie die Stoffe 2,6-Ditert-butyl-4methylphenol (Kosmetika) und 2-Ethylhexy-4-methoxycinnamat (Sonnencremes) aufgeführt.

6.1.2 NATIONALE GESETZGEBUNG

Auf nationaler Ebene wird die EU-WRRL unter anderen mit den Qualitätszielverordnungen Chemie Oberflächengewässer (QZV Chemie OG), Chemie Grundwasser (QZV Chemie GW) und Qualitätszielverordnung Ökologie Oberflächengewässer (QZV Ökologie OG) umgesetzt. Ziel der **QZV Chemie OG** ist die Festlegung eines Zielzustandes für Oberflächengewässer. Dies erfolgt durch Umweltqualitätsnormen zur Beschreibung des guten chemischen Zustandes und der chemischen Komponenten des guten ökologischen Zustandes für synthetische und nicht-synthetische Schadstoffe in Oberflächenwasserkörpern sowie durch Beschreibung der maßgeblichen Zustände für die Anwendung des Verschlechterungsverbots.

In der **QZV Chemie GW** werden der gute chemische Zustand durch Schwellenwerte für Schadstoffe bezeichnet und Kriterien zur Beurteilung des chemischen Zustands im Grundwasser festgelegt. Des Weiteren legt die Verordnung zum Schutz des Grundwassers vor Verschlechterung bzw. Verschmutzung Einbringungsverbote sowie -beschränkungen fest und bezeichnet Kriterien für die Ausweisung von Gebieten gemäß § 33f WRG 1959.

Mit der neuerlichen Änderung der QZV Chemie OG, BGBl. II Nr. 363/2016, welche am 6. Dezember 2016 in Kraft getreten ist, wurden die Regelungen der Richtlinie 2013/39/EU zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik umgesetzt.

In der QZV Ökologie Oberflächengewässer werden Werte für die biologischen, hydromorphologischen und allgemein physikalisch-chemischen Qualitätskomponenten des sehr guten, guten, mäßigen, unbefriedigenden und schlechten ökologischen Zustandes von Oberflächengewässern festgelegt. Die Festlegungen erfolgen typspezifisch, d.h. gesondert für Fließgewässertypen und Seentypen, die sich durch naturräumliche und biotische Faktoren zum Teil erheblich voneinander unterscheiden. Weiters enthält die Verordnung Festlegungen über den Umgang mit den Qualitätszielen im wasserrechtlichen Bewilligungsverfahren sowie darüber, welche Qualitätskomponenten bei welcher Art von Belastungen bzw. Einwirkungen zur Beurteilung des ökologischen Zustandes heranzuziehen sind.

6.2 DEFINITION SYSTEMRELEVANTER RAHMENBEDINGUNGEN UND ANFORDERUNGEN BEI EINSATZ DER ZU ENTWICKELNDEN TECHNOLOGIE IN BESTANDSANLAGEN

Wesentliche Einflussfaktoren auf die Effizienz und Wirtschaftlichkeit einer Membrananlage sind standortspezifische Rahmenbedingungen, die Qualitätsanforderungen, zu behandelnde Abwassermengen und daraus resultierende hydraulische Leistungsfähigkeiten. Die Höhe der Investitionskosten und Betriebskosten wird primär beeinflusst durch das Membranmaterial (cut off), der erforderlichen Membranfläche, der gewählten Modulform sowie der für den Betrieb erforderlichen Peripherie.

TABELLE 1 ÜBERBLICK ÜBER WESENTLICHE EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE EFFIZIENZ UND WIRTSCHAFTLICHKEIT EINER MEMBRANANLAGE

Standort	Technologie Membrantechnik	Wirtschaftlichkeit
Qualitätsanforderungen / Abwassermatrix	Membranfläche	Jahresbetriebszeit
Abwassermenge	Modulform	Energiekosten
Hydraulische Leistungsfähigkeit	Peripherie	Reinigung
Platzbedarf	Membranmaterial	Reinigungsmittel
Energie		Reinigungsintervall
Einbindung Verfahrenstechnik	Technologie Adsorptionstechnik	Membranersatz
	Standzeit (Bettvolumen)	Entsorgungskosten
	Filtergeschwindigkeit	Personal
	Kontaktzeit	Wartung
	Abwassermatrix	
	Restorganik im Zulauf	Betriebsweise
	Spurenstoffe	

6.2.1 STANDORT

Die Zusammensetzung von Abwasser ist im Einzelfall zu beurteilen, da es regional, saisonal oder durch temporäre Einzelereignisse (z.B. Starkregenerereignisse) zu deutlichen Schwankungen kommen kann. Die Zusammensetzung des Rohabwassers kann aufgrund natürlicher als auch anthropogener Einflüsse (Streusalz), stark variieren, wobei grundsätzlich in jedem Abwasser sowohl biologische (natürliche organische Substanzen wie Huminstoffe, Algen, Mikroorganismen), partikuläre/kolloidale (anorganisches Material, Belebtschlammflocken, Lipide, Fett- und Ölpartikel, sowie andere organische Partikel wie z.B. Proteine) als auch anorganische Substanzen (Spurenmetalle wie Eisen, Aluminium, Mangan, Kupfer, Zink, Chrom und Blei) vorzufinden sind (Wett, 2005).

Daher sollte jede standortspezifische Verfahrensauslegung auf einer empirischen Zustandsanalyse der qualitativen und quantitativen Belastungen mit Mikroverunreinigungen beruhen. Diese kann sowohl auf Basis chemisch-analytischer Untersuchungen als auch statistischen Bewertungsmethoden erfolgen. So haben dänische Gemeinden eine Methode zur Bewertung von Krankenhäuser hinsichtlich ihrer Wichtigkeit als punktuelle Schadstoffquelle entwickelt. Dieses Bewertungssystem berücksichtigt den gesamten Verbrauch an Pharmazeutika sowie den Verbrauch an Antibiotika des Krankenhauses im Verhältnis zum Verbrauch im restlichen Einzugsgebiet (Søholm & Nielsen, 2015/16). Der zu behandelnden Feedstrom sollte genau analysiert werden und die standortspezifischen Gegebenheiten sind zur fundierten Auslegung des angedachten Verfahrens zur Mikroschadstoffelimination unbedingt zu berücksichtigen.

6.2.1.1 ABWASSERMATRIX

Wichtige Kriterien bei der Verfahrenswahl sind:

- Feststoffe (AFS¹), pH-Wert, Salzkonzentration, DOC²-Konzentration, Stickstoffkomponenten, CSB³, Temperatur, natürliche Wasserinhaltsstoffe

Für die Wasseraufbereitung haben die Huminstoffe unter den NOM⁴ besondere Bedeutung. Sie können aufgrund ihrer Polyfunktionalität auf vielfältige Weise mit anderen Wasserinhaltsstoffen wechselwirken (Frimmel, Christman, & Bracewell, 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 & 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 (Zimmer, Brauch, & Sontheimer, 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. (Gorenflo, 2003)

6.2.1.2 WASSERMENGE

Eine wesentliche Einflussgröße für die Bemessung einer Anlage ist die zu behandelnde Wassermenge. Laut aktueller Statistik der Anzahl und Ausbaupkapazitäten österreichischer Kläranlagen liegen 321 Kläranlagen innerhalb einer Größenklasse von 5.001 bis 50.000 EW, dies entspricht einem Anschlussgrad von rund 30%. Die durchschnittlichen maximalen Trockenwetterabflüsse betragen rund 6.000 m³/d bzw. 250 m³/h. Tabelle 2 zeigt Anzahl und Ausbaupkapazität (EW) der Kläranlagen in Österreich.

TABELLE 2 ANZAHL UND AUSBAUKAPAZITÄT DER KLÄRANLAGEN IN ÖSTERREICH ENSTSPRECHEND DEM BRANCHENBILD DER ÖSTERREICHISCHEN ABWASSERWIRTSCHAFT 2016 (ASSMANN, ET AL., 2016)

Größenklasse nach Ausbaupkapazität	Anzahl der Kläranlagen	Ausbaupkapazität [Mio. EW]
Summe	15.942	~ 28,3
Kleinkläranlagen mit einer Ausbaupgröße ≤ 50 EW (Quelle: Kommunalkredit Public Consulting)		
≤ 50	13.836	0,14
Kommunale Kläranlagen laut 1. AEV kommunales Abwasser (Quelle: Ämter der Landesregierungen)		
51 – 500	923	0,16
501 – 5.000	531	1,15
5.001 – 50.000	321	6,13
> 50.000	61	13,40
Industrie- und Gewerbekläranlagen (Quelle: Ämter der Landesregierungen)		
Direkteinleiter	90	~ 7,3

¹ Abfiltrierbare Feststoffe

² Gelöster organisch gebundener Kohlenstoff

³ Chemischer Sauerstoffbedarf

⁴ Natürlicher organischer Substanzen

Da im Rahmen der Projektbearbeitung auch die Möglichkeiten der Anwendbarkeit der Aufbereitungstechnologie bei Trinkwasserversorgungsanlagen berücksichtigt werden sollten, zeigt sich eine gute Übereinstimmung des Abwasseranfalls bei Kläranlagen mit einer Ausbaustufe bis maximal 50.000 EW und den Fördermengen der 265 großen Wasserversorgungsanlagen in Österreich (Bundesministerium für Gesundheit (BMG), 2013). Durchschnittlich fördern diese Anlagen 4.800m³/d bzw. 200 m³/h.

TABELLE 3 STAND DER TRINKWASSERVERSORGUNG – JAHRESRÜCKBLICK 2013
(BUNDESMINISTERIUM FÜR GESUNDHEIT (BMG), 2013)

Bundesland	Zahl der WVA ⁵	Gesamtbevölkerung	Versorgte Bevölkerung	% der Gesamtbevölkerung	Wassermenge in m ³ pro Jahr	Ausnahmen gemäß TWV ⁶
Bgld.	7	289.983	250.460	87	22.143.455	0
Ktn.	17	555.589	286.860	52	20.348.750	0
NÖ	87	1.621.469	816.746	50	71.330.125	0
OÖ	41	1.421.939	894.491	63	65.687.000	2
Sbg.	17	532.902	317.000	59	25.360.200	0
Stmk.	39	1.212.502	800.000	66	54.585.750	0
T	33	718.379	400.000	56	30.000.000	1
Vbg.	23	373.870	255.025	68	23.880.000	0
W	1	1.753.597	1.753.597	100	145.667.130	0
AT ges.	265	8.477.230	5.774.179	68	459.002.410	3

Aufgrund der aufgezeigten Datenlage erscheint eine Festlegung der hydraulischen Leistungsgrenze in den angeführten Bereichen für die Verfahrensentwicklung sinnvoll und zielführend. So könnte die hydraulische Leistungsgrenze folgender Maßen festgelegt werden:

- ARA 5000-50.000 (n=321, 29%) 6.000m³/d bzw. 250m³/h

Die Werte decken sich auch mit den 265 Wasserversorgungsverbänden in Österreich die im Schnitt 4,800m³/d bzw. 200m³/h Wasser fördern.

Derzeit ist noch zu klären, ob eine Teil- oder eine Vollstrombehandlung realisiert wird.

6.2.1.3 VORBEHANDLUNG DES FEEDSTROMES

Eine standortspezifische, d. h. auf das Rohwasser abgestimmte Auslegung der Vorbehandlung ist von zentraler Bedeutung. Auch die Auswahl der Membran und die geplanten Maßnahmen zur Membranreinigung sind an die Vorbehandlung des Rohwassers gekoppelt. Die Vorbehandlung beinhaltet eine Vorreinigung und/oder Konditionierung des Rohwassers derart, dass die Anlage entsprechend der Planung wirtschaftlich betrieben werden kann. Voraussetzung dafür ist, dass einerseits die verwendete Membran und andere Teile der Anlage nicht unvorhergesehen geschädigt werden und andererseits ein möglichst reduzierter Instandhaltungsaufwand anfällt.

⁵Wasserversorgungsanlagen

⁶Trinkwasserverordnung

Der Feedstrom sollte durch nachfolgende Eigenschaften charakterisiert sein:

- geringer Gehalt an Partikeln und insgesamt gelösten Feststoffen;
- geringes Scaling-Potenzial;
- geringe biologische Aktivität;
- geringe Konzentration an Schwermetallen;
- Abwesenheit von Komponenten, die durch Oxidation Partikel bilden können.

Im Gegensatz zu Trinkwasserwerken oder Industrieanlagen weisen Kläranlagen eine große Variation des Feedstromes auf. Bei Regen sinkt zum Beispiel die Konzentration und der Zufluss steigt rasch an. Es ist daher zu empfehlen Anlagen, die den Zufluss zu Kläranlagen vereinheitlichen (wie z.B. Pufferbecken, Vorlagebehälter) vorzuschalten. Dadurch kann man das System mit nahezu gleichbleibender Abwassermenge beschicken.

Um der Problematik der Membranverblockung und den damit verbundenen Aufwendungen, so gut wie möglich vorzubeugen, können zusätzliche Vorbehandlungsschritte notwendig sein (Pinnekamp & Friedrich, 2003)

Hierzu bieten sich verschiedene Verfahren der Filtration, mittels Sand-, Tuch oder auch Scheibenfilter, aus unterschiedlichsten Materialien gut an. Insbesondere gilt es Partikel zu entfernen, um eine Verzopfung bzw. Verblockung von Membranmodulen zu unterbinden. In diesem Fall könnte man auch mittels eines Feinstdiebess mit einer Maschenweite von 0,75 mm genannte Störfaktoren zum Großteil entfernen (HUBER SE). Der Einsatz von Tuchfilter bewirkt überdies den positiven Nebeneffekt bis zu 97% an Mikroplastik zu filtern (Mikroplastik, 2016).

Eine weitere effiziente und preiswerte Variante stellt der Sandfilter in Kombination mit einer Flockung dar. Sandfilter sorgen außerdem, neben der Funktion als Filter, aufgrund der anearoben Zone im Inneren (wenn Sandschicht hoch genug) für eine zusätzliche biologische Zersetzung der Abfallprodukte. Außerdem können unter anderem Antiscalants dosiert werden, um eine restliche Stabilisierung des kolloidalen Systems zu ermöglichen (Hess; Ripperger, 2009).

Nachfolgende Tabellen 4 bis 7 geben auszugsweise einen Überblick über am Markt befindliche Filtrationstechnologien, die sich grundsätzlich zur Vorbehandlung des Feedstroms eignen würden.

TABELLE 4 SCHEIBENFILTER

Firma	Produkt	Maschenweite [µm]	Filterfläche je EH [m ²]	Durchsatz [m ³ /h]	Vorteile
Nordic Water	DynaDisc® Scheibenfilter	5-1000	bis zu 200	-	<ul style="list-style-type: none"> •geringe Anschaffungs- und Betriebskosten •geringer Grundflächenbedarf •geringer Energieverbrauch (0,5 – 4 W/m³ AW) •hohe Durchsatzleistung (Nordic Water GmbH, kein Datum)
Veolia Water	Scheibenfilter Berkal™	20-400	-	1-3000	<ul style="list-style-type: none"> •geringer Wartungsbedarf •geringer Platzbedarf •kontinuierlicher Filtratstrom
Veolia Water	Scheibenfilter Hydrotech (Serien)	10-100 (1700,2100,3100)	bis zu 228 (HSF 2600)	bis zu 3600	<ul style="list-style-type: none"> •Filtration läuft während Rückspülung •wasser- und energiesparend •je nach Serie untersch. (Veolia Water Technologies, 2017)
HUBER SE	HUBER Scheibenfilter RoDisc®	ab 10	-	bis zu 1500	<ul style="list-style-type: none"> •Grenzen im Ablauf sicher eingehalten •Senkung der Abwassergebühren •kontinuierliche Arbeitsweise (HUBER SE, 2017)
BOKELA	BOKELA Boozer Scheibenfilter	-	bis zu 184	-	<ul style="list-style-type: none"> •bis zu 100% mehr Durchsatz als konventionelle Scheibenfilter •einfache Wartung •100% Kuchenabnahme (BOKELA GmbH, 2011)
MECANA	Scheibenfilter	-	bis zu 90	max. 2400	<ul style="list-style-type: none"> •Filtrationsprozess nicht unterbrochen
	Aqua MegaDisk™	-	bis zu 240	2400 m ³ / (d+Filter- scheibe)	<ul style="list-style-type: none"> •für besonders hohe Volumenströme (Mecana Umwelttechnik GmbH, kein Datum)

TABELLE 5 TUCHFILTER

Firma	Produkt	Filterfläche [m ²]	Durchsatz [m ³ /h]	Vorteile
	Scheibenfilter	bis zu 90 je EH	max. 2400	<ul style="list-style-type: none"> • Filtrationsprozess nicht unterbrochen • Unempfindlich gegen Stoßbelastungen • geringer Wartungsbedarf • geringe Betriebskosten • hohe Betriebssicherheit
	Aqua MegaDisk™	bis zu 240 je EH	2400 m ³ / (Tag + Filterscheibe)	<ul style="list-style-type: none"> • für besonders hohe Volumenströme
	Mecana AquaDiamond™			<ul style="list-style-type: none"> • Unempfindlich gegen Stoßbelastungen • geringer Wartungsbedarf • geringe Betriebskosten • hohe Betriebssicherheit
Mecana	Trommelfilter		bis zu 90 pro EH	<ul style="list-style-type: none"> • Filtrationsprozess nicht unterbrochen • Unempfindlich gegen Stoßbelastungen • geringer Wartungsbedarf • geringe Betriebskosten • hohe Betriebssicherheit
	Drucktrommelfilter	0,5	bis über 30	<ul style="list-style-type: none"> • geringe Investitions- und Betriebskosten • Wartungsaufwand ca. zehn Stunden pro Jahr • keine Korrosionsprobleme • Geringer Platzbedarf (Mecana Umwelttechnik GmbH, kein Datum)

TABELLE 6 FEINSTSIEBE

Firma	Produkt	Maschenweite	Filterfläche je EH [m ²]	Durchsatz [m ³ /h]	Vorteile
Veolia	Hydrotech Trommelfilter	10-1000 µm	0,35-22,5	7,2 - < 3600	<ul style="list-style-type: none"> • modulares Design erleichtert Wartung & • ermöglicht flexible Anpassung des Trommelfilters an neue Leistungsanforderungen oder Durchsätze
HUER SEB	HUBER Trommelsieb LIQUID	0,2-0,75 mm		bis zu 10.000	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Durchsatzleistung bei bestmöglicher Abscheidung • Einfache Wartung • Geringe Betriebskosten • Einbau in Gerinne oder Behälter • Vielfältige Anwendung • Bester Korrosionsschutz durch Edelstahlbauweise und Passivierung im Beizvollbad
	HUBER Trommelsieb RoMesh®	0,2-1 mm			<ul style="list-style-type: none"> • Reduktion der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) um bis zu 60% • Durch Zugabe von Fällungs- und Flockungsmitteln ist eine Reduktion von bis zu 95 % bei den AFS, • Geschlossene und kompakte Bauweise • sehr hohe hydraulische Durchsatzleistung
	HUBER Membrane Screen ROTAMAT® RoMem liquid	ab 0,1 mm		bis zu 3500	<ul style="list-style-type: none"> • Weitgehende Reduktion der Summenparameter CSB/BSB • Höhere Siebgutentwässerungsgrade • Reduzierung von Entsorgungsstellen - Feinstsiebgut kann oberhalb der Geländeoberkante dem Grobsiebgut, dem Kläranlagenzulauf oder der Schlammbehandlung zugeführt werden • Ideal für den Einbau in bestehende Gerinne • Periodische Intensivreinigung (zweimal täglich) durch Hochdruck von 120 bar verhindert dauerhaft Ablagerungen am Siebkorb

HUBER Membrane Screen ROTAMAT® RoMem	0,5 bis 1,0 mm	bis zu 3500	<ul style="list-style-type: none"> • Steigerung der Betriebsstabilität nachgeschalteter Membranbelebungsreaktoren • Feinstsiebung großer Abwassermengen im Freispiegel, geringe hydraulische Verluste • Weitgehende Reduktion der Summenparameter CSB/BSB • Ideal für den Einbau in bestehende Gerinne • Periodische Intensivreinigung (zweimal täglich) durch Hochdruck von 120 bar verhindert dauerhaft Ablagerungen am Siebkorb (HUBER SE, 2017)
---	----------------	-------------	--

TABELLE 7 SANDFILTER

Firma	Produkt	Vorteile
Nordic Water	DynaSand® Sandfilter	<ul style="list-style-type: none"> • Kontinuierliche Betriebsweise • Geringe Energiekosten • Hohe Feststoffbelastungen möglich • Biofiltration mit hohen Abbauraten möglich • Bauweise passt sich dem Bedarfsfall an (Nordic Water GmbH, kein Datum)
HUBER SE	HUBER Sandfilter CONTIFLOW®	<ul style="list-style-type: none"> • Einfach und leicht zu wartender Systemaufbau • Wahlweise kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Sandwaschprozess bei gleichzeitig kontinuierlicher Filtration • Gleichmäßige Filtratqualität • Einfache Waschwasserbehandlung (HUBER SE, 2017)
Veolia Water	Contifilt® Sandfilter	<ul style="list-style-type: none"> • Geringer Wartungs- und Bedienaufwand • Keine Unterbrechung des Filtrationsbetriebes durch Rückspülungen • Konstant gleichbleibende Filtratqualität • Deutliche Energiekosteneinsparung • Hohe Feststoffbelastungen möglich • Durch minimalen Spülwasserbedarf ist die Spülung praktisch unabhängig vom Rohwasserzufluss • Zugabe von Reinigungs- oder Oxidationsmitteln im Spülwasserkreislauf möglich (Veolia Water Technologies, 2017)

Ergänzend zu den Filtrationsmethoden, können noch einige weitere Vorbehandlungsschritte notwendig sein, um einen wartungsarmen Betrieb von Membranen sicherzustellen. So lässt sich durch eine Absenkung des pH-Wertes die Gefahr des Ausfallens von Härtebildnern verringern (Ripperger, 2009; Lenntech, kein Datum) .

6.2.2 WIRTSCHAFTLICHKEIT

Von entscheidender Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit eines Membranprozesses sind die Eigenschaften Selektivität und Leistungsfähigkeit. Die Selektivität beschreibt die Fähigkeit einer Membran, zwischen den Komponenten einer Mischung zu unterscheiden und somit die eine Phase von der anderen zu trennen. Unter der Leistungsfähigkeit einer Membran ist der Fluss unter bestimmten Betriebsbedingungen zu verstehen wobei der Fluss als der auf die Fläche bezogene Volumenstrom definiert wird. Die Permeabilität ist für die Investitionen relevant während der Transmembrandruck, d.h. der Druckverlust über die Membran die Höhe der Betriebskosten beeinflusst.

Die spezifischen Investitionskosten werden im Wesentlichen beeinflusst durch die für den optimierten Betrieb erforderliche Membranfläche.

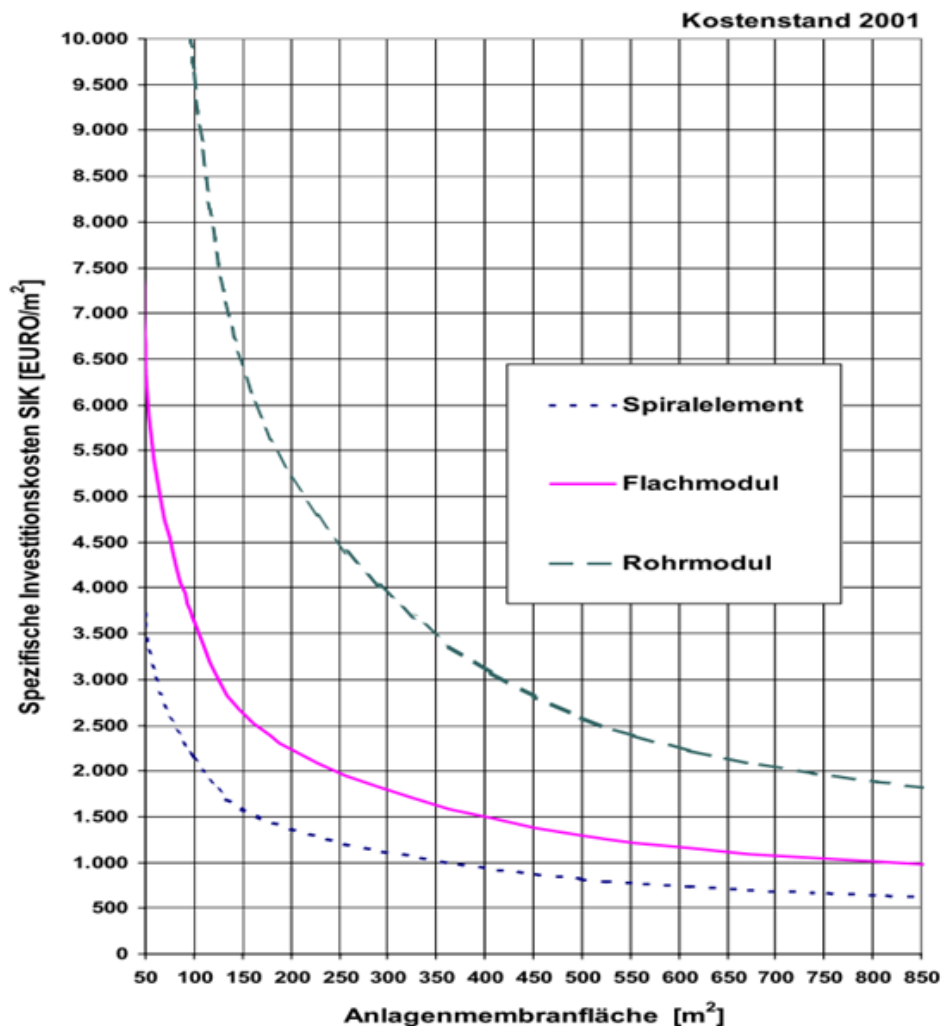


Abbildung 2 Spezifische Investitionskosten in Abhängigkeit der Anlagenmembranfläche (Samhaber, 2003)

Als Orientierung für die Wirtschaftlichkeit der gegenständlichen Verfahrensentwicklung müssen Erfahrungswerte bisheriger Projektumsetzungen herangezogen werden. Publierte Investitions- und Betriebskosten realisierter Pilotanwendungen weisen zum Teil einen erheblichen Schwankungsbereich auf, der auch durch örtliche Standortbedingungen beeinflusst wird.

Laufende Kosten der Spurenstoffentfernung (Ozon, PAK) in großtechnischen Anlagen liegen zwischen 0,05 – 0,15 €/m³. Das entspricht 2,50-7,50 € pro Einwohner und Jahr bei 50 m³/(EW·a) (Evers, 2016). Ein weiterer Kostenvergleich von Spurenstoffprojekten mit den Varianten Pulveraktivkohle mit Kontakt- und Absetzbecken, granuliert Aktivkohle in nachgeschalteten Druckkesseln, Ozonanlage sowie granuliert Aktivkohle im vorhandenen Filter ergab spezifische Jahreskosten von 0,03 – 0,13 €/m³. Ausgehend von einer Gesamtabwassermenge von 230 Mio. m³/ Jahr ergeben sich zusätzliche Kosten in der Größenordnung von jährlich 6-14 € pro Einwohner. (Alt, Heuner, & Barnscheidt, 2015).

Für Österreich liegen vergleichende Kostenangaben für nachgeschaltete Spurenstoffbehandlung mit Ozon und Aktivkohle aus dem Forschungsprojekt KOMOZAK (Kreuzinger, et al., 2015) für eine Kläranlage mit einer Ausbaugröße von 15.000 EW vor.

TABELLE 8 KOSTENVERGLEICH KOMOZAK (KREUZINGER, ET AL., 2015)

	Ozonung	Aktivkohle-Druckfilter
Investitionskosten	€ 736.785	€ 191.800
Betriebskosten [€/a]	52.090	76.688
Spezifisch [€/EW/a]	3,47	5,11
		63m ³ Aktivkohle und bei einem Durchbruch bei 6.000 BV

Die zusätzlichen Investitions- und Betriebskosten für eine zusätzliche Spurenstoffentfernung sollten in einem vertretbaren Rahmen gehalten werden. Im Abwasser-Benchmarking des ÖWAV werden die mittleren jährlichen Betriebskosten für Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von 5.000 bis 20.000 EW mit 33 Euro pro EW angeführt (Assmann et al. 2016).

Unter Heranziehung angeführter laufender Kosten zur Spurenstoffentfernung mit 2,5 €/EW bis 14 €/EW (Alt, Heuner, & Barnscheidt, 2015; Evers, 2016) aus der betrieblichen Praxis von Pilotanwendungen würden dies, im Vergleich zu den jährlichen Betriebskosten des Abwasser-Benchmarking des ÖWAV, jährliche Mehrkosten in einer Größenordnung bis zu 11% bis 42% bedeuten.

Die Verfahrensentwicklung „Hohlfasermembran + Adsorbentien“ muss sich jedenfalls hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit an den Erfahrungen bisher großtechnisch umgesetzter Verfahren, der Ozonung und der Behandlung mit Aktivkohle (pulverisiert oder granuliert), orientieren.

6.2.2.1 ENERGIE

Das zusätzliche Verfahren bewirkt einen Energiemehrverbrauch, der möglichst gering zu halten ist. Durch die periodischen Rückspülungen, die entsprechend automatisiert durchgeführt werden können, kann der Widerstand gesenkt und Energie gespart werden. Da eine ganzheitliche energetische Betrachtung geplant ist, fließen auch die Aufwendungen für die Herstellung oder Reaktivierung des Sorptionsmaterials und die unterschiedlichen Transportwege in die Betrachtungen mit ein.

Der Energiebedarf einer Spurenstoffentfernung für großtechnische Anlagen liegt bei 0,03-0,1 kWh/m³ oder 1,5-5,0 kWh pro Einwohner und Jahr (Evers, M & Wichern, M. 2016). Der Primärenergiebedarf steigt durch die Einführung der Spurenstoffelimination auf rund 250kWh/(EW*a).

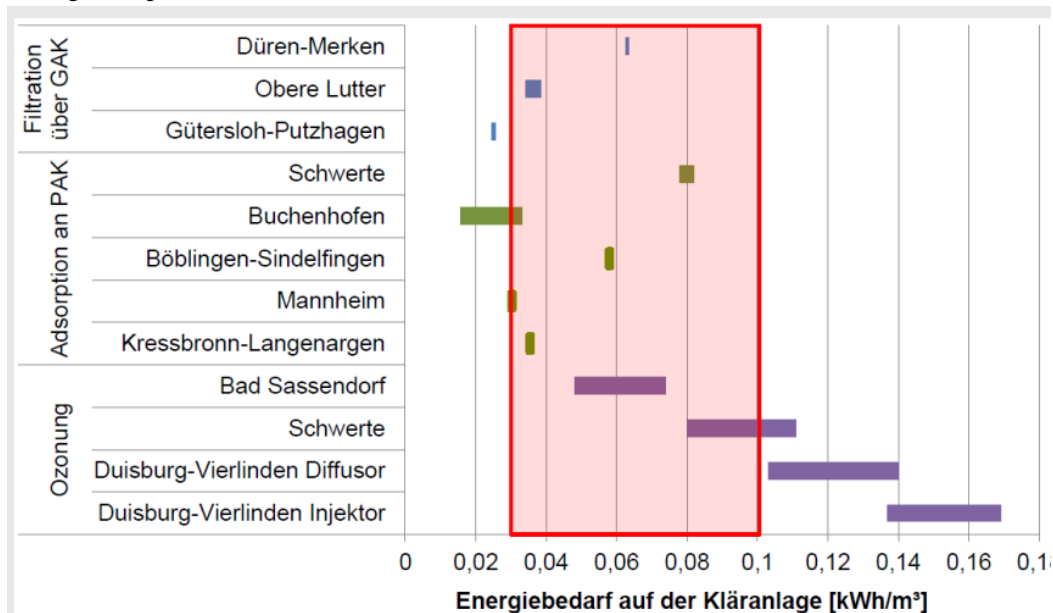


Abbildung 3 Energiebedarf der Mikroschadstoffentfernung (Pinnekamp, Mousel, Palmowski, & Beier, 2015)

6.2.2.2 ÖRTLICHE RANDBEDINGUNGEN

Bei der Auslegung der vierten Reinigungsstufe ist es notwendig die örtlichen Randbedingungen der Bestandsanlagen (z. B. Flächenverfügbarkeit) zu berücksichtigen. Es könnten beispielsweise bereits vorhandene Verfahrens- und Bautechnik, wie Filtrationsanlage oder freie Beckenkapazität, für das neue System genutzt werden. Der tatsächliche Flächenbedarf ist zum derzeitigen Planungsstand noch nicht definierbar. Die Membrananlage ist prinzipiell modular aufgebaut und in Abhängigkeit der erforderlichen Reinigungsleistung erweiterbar.

6.2.2.3 BETRIEBSSICHERHEIT

Die Sicherheit des neuen Verfahrens muss durch die Verfahrenswahl und den fachgerechten Betrieb gewährleistet sein. In der modernen Verfahrenstechnik ist der Einsatz von Membrantrennprozessen weit verbreitet, da sie Betriebssicherheit, Kompaktheit, Energieeffizienz und Betrieb ohne gefährliche Chemikalien gewährleisten können.

Anforderungen an das Betriebspersonal

- Im laufenden Betrieb wird von einer geringen Arbeitsbelastung ausgegangen.
- Rückspülzyklen sind automatisierbar.
- Personalbedarf entsteht bei der Reinigung der Membranen bzw. Membran-und/oder Adsorbens Austausch.

Bezüglich der Qualifikation wird von keiner zusätzlich erforderlichen Ausbildung für das bereits bestehende Personal (mit Einschulung) ausgegangen.

6.2.3 AUSLEGUNGSSCHRITTE DER ZU ENTWICKELNDEN TECHNOLOGIE

Folgende Schritte werden bei der Auslegung der zu entwickelnden Technologie empfohlen:

– Bestimmung der Randbedingungen:

Ist-Zustand des zu behandelnden Feedstromes: Volumenstrom, Feststoffgehalt, Adsorptivkonzentration, Konzentration an Fremdstoffen, pH-Wert, Salzkonzentration

Soll-Zustand definieren bzw. geforderte Grenzwerte bzw. Reinheiten festlegen

– Festlegung Membran und Adsorbens

Festlegung der Membrane durch vergleichende Laborversuche

Festlegung des Adsorbens durch vergleichende Laborversuche

– Festlegung der Regenerierungsmethode: Die Art der Regenerierung hängt von Art und Menge des eingesetzten Adsorbens ab.

Dimensionierung der Adsorptionsanlage:

– Bestimmung der benötigten Adsorbensmenge

Festlegung der Modulanzahl und des Höhen-Längen-Verhältnisses der Module

Entscheidung über die Verschaltung der Module

– Plausibilitätsstudie:

Überprüfung, ob die Laufzeiten der Module mit den Regenerierungszeiten kompatibel sind

Überprüfung, ob der Druckverlust nicht zu hoch ist (Schädigung des Adsorbens, energetische Gesichtspunkte)

– Auslegung und Festlegung der Peripherie: Pumpen, Ventile, Steuerungseinrichtungen, Vorbehandlungsstufen, vor- oder nachgeschaltete Behälter.

6.3 IDENTIFIKATION UND ANALYSE DER „BOTTLENECKS“

6.3.1 ALLGEMEINES

Aus bisher vorliegenden Ergebnissen von Forschungsprojekten zeigt sich die Problematik, dass eingesetzte Verfahren unterschiedlich in ihrer Effizienz zur Elimination von Spurenstoffen beurteilt werden. Bei oxidativen Verfahren ist noch nicht abschätzbar, welche Risikopotentiale die Reaktionsprodukte darstellen können.

Im Forschungsprojekt ASKURIS etwa konnten zu ca. 100 verschiedenen untersuchten Stoffen Technologien, Ressourcen- und Energieaufwand sowie die Wirtschaftlichkeit der Verfahren zugeordnet werden (Jekel, 2016). Es ist daher grundsätzlich sinnvoll zu behandelnde Leitsubstanzen zu spezifizieren und Emissionszielgrößen zu definieren, wobei das Erreichen absoluter Zielwerte nicht in allen Szenarien vergleichbar ist (Sperlich, 2015).

Neben der Effizienz und Betriebsstabilität sind für eine technische Umsetzung wirtschaftliche Faktoren ausschlaggebend. Interessant sind in diesem Zusammenhang allenfalls auch Verfahren in Kombination einer weitergehenden Nährstoffentfernung (z.B. Phosphor) mit einer Spurenstoffentfernung. Als Beispiel sei die Möglichkeit der Kombination der Flockungsfiltration mit der UV-Desinfektion und der Dosierung von Ozon und/oder Aktivkohle angeführt.

Auch der Einsatz kombinierter, dezentraler Verfahren, wie am Beispiel des Projekts -Pharmaceutical Input and Elimination from Local Sources- aufgezeigt, wurden erfolgreich umgesetzt (Probst & Dietl, 2014).

Im Allgemeinen bedarf es einer optimierten Steuer- und Regelungstechnik um z.B. etwaige Überdosierungen von Chemikalien zu verhindern.

6.3.2 MEMBRANTECHNIK

Aus der betrieblichen Praxis nachgeschalteter Membrananlagen kann als eine Hauptbeschränkung für die Anwendung dieser Technologie das Membranfouling, d.h. der Leistungsabfall durch steigenden Membranwiderstand mit fortschreitender Betriebszeit, angeführt werden.

Membranfouling wird im Wesentlichen bedingt durch erhöhte Partikelkonzentration des zu behandelten Abwasser sowie der Zusammensetzung gelöster Inhaltsstoffe. Die häufige Membranreinigung beeinflusst sowohl laufende Betriebskosten und die Lebensdauer der Membranen und führt bei chemischen Reinigungsschritten zum Anfall sekundärer Verunreinigungen. Folgende Punkte könnten bei einem großtechnischen Einsatz zu Problemen bzw. Einschränkungen führen.

6.3.2.1 LEISTUNGSMINDERNDE EFFEKTE

1. Fouling- und Scalingprozesse

Bei der Reinigung von Abwässern über eine Membran finden infolge der selektiven Wirkung eine Aufkonzentrierung der Inhaltsstoffe und eine Abscheidung der Partikel an der Membranoberfläche statt. Mit zunehmender Betriebsdauer kommt es zur Bildung einer Deckschicht. Diese Schicht kann zwar in einem bestimmten Maß zur Filtration genutzt werden, sind aber oft unerwünscht, da die Leistung der Membran dadurch vermindert wird.

In der Arbeit von Andreas Gorenflo 2003 (Gorenflo, 2003) wird zwischen folgenden Foulingprozessen unterschieden:

Es wird zwischen „abiotischem“ Fouling, das u.a. aus NOM (natürlichen organischen Substanzen) 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.

Fouling kann verursacht werden durch (Gorenflo, 2003):

- 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, treten 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 (Flemming, 1995) zu der Ausbildung eines Biofilms führt, in dem Mikroorganismen in extrazellulären polymeren Substanzen eingebettet sind.

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

Neben der Vermeidung der Konzentrationspolarisation können zusätzliche mechanische und chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Substanzen eingesetzt werden, die Fouling verursachen. Hier könnte sich der Zeolith als Voreinigung eignen.

In der Literatur wird die Zugabe von Inhibitoren empfohlen, Anti-scalants (Polyacrylate, Polyphosphate, Polyphosphonate), die die anorganischen Ausfällungen in Form von Scaling verhindern sollen. Auch eine chemische Reinigung könnte Abhilfe schaffen.

Vor allem die Kristallisation schwerlöslicher Salze auf der Membranoberfläche stellt ein großes Problem dar (Scaling). Zwar besteht hier die Möglichkeit der Anwendung eines Antiscalants als kristallwachstumsstörende Substanz einzusetzen, jedoch wird diese Antiscalant-Chemie zurzeit nicht für alle Stoffe ausreichend behandelt. Bekannt ist beispielsweise, dass Silikat-Ablagerungen ein Problem darstellen, weil diese in der Lage sind, metallische Stoffe, wie z.B. Aluminium, einzulagern, weil diese somit eine weitere Silikat-Kristallbildung katalysieren und die Membranoberfläche verblocken. Für diesen Fall ist aber bis dato nur ein einziger Antiscalant-Hersteller weltweit bekannt (Jacob, Bischofberger, & Lagref, 2014).

Die Reinigung erfolgt je nach Art der Verschmutzung z.B. mit

- Zitronensäure oder EDTA bei Calciumscaling, Metallhydroxiden oder anorganischen Kolloiden,
- anionischen Tensiden wie Natriumlaurylsulfat bei organischen Ablagerungen und Bakterien oder
- Formaldehyd bei synthetischen Membranen und Natriumhypochlorit bei Membranen auf Cellulosebasis zur Desinfektion (Rautenbach, 1997).

Auch eine mechanische Reinigung durch Injektion von Luftblasen wird in Einzelfällen angewendet.

2. Feststoffanteil - Abfiltrierbare Stoffe

In der Allgemeinen Abwasseremissionsverordnung ist als Grenzwert 30 mg/L bei Direkteinleitung angegeben, d.h. aus dieser Sicht ist eine Vorfiltration sicher sinnvoll. Am Beispiel der ARA Vorau wurden bei der Fremdüberwachung 2015 im Ablauf 11 mg AFS/L festgestellt. (Mit einem Durchfluss von 70m³/h ergibt das 18,5 kg AFS/d).

Maßnahmen zum Erhalt der Filtrationsleistung:

- Cross-Flow-Filtration mit ausreichender Strömungsgeschwindigkeit.
- Modulkonstruktion auf Basis der Wirksamkeit der angedachten Membran-Adsorption-Kombinationen (embedded, coating, lumenseitige Einbringung).
- Grundsätzlich wird davon ausgegangen dass eine Vorbehandlung (z.B. Vorfiltration) erforderlich ist.
- In Abhängigkeit der gewählten Membranmodulkonstruktion sind unterschiedliche Reinigungsmöglichkeiten gegeben. Rückspülung mit Permeat bzw. chemisch Rückspülung, chemische Reinigung.
- Die Art der Desorbierung/Regenerierung des Adsorbens in Abhängigkeit der Membranart (embedded, coating und lumenseitig).
 - Ersetzen der Adsorbentien
 - Chemische Regeneration (embedded und coating)
 - Ersatz der kompletten Membran

6.3.2.2 WIRTSCHAFTLICHKEIT

In der laufenden Diskussion über die Implementierung einer 4. Reinigungsstufe werden in der Argumentation für fehlende Umsetzungen auf nationalen Ebenen insbesondere die Rechtsgrundlagen sowie die Wirtschaftlichkeit zusätzlicher Aufbereitungstechnologien angeführt. Außerdem gibt es derzeit eine Vielzahl von Spurenstoffen, deren Verhalten und ökotoxisches Potential größtenteils noch unbekannt sind. Damit wird die Nachhaltigkeit einer derartigen Maßnahme hinterfragt. Entscheidend wird sein den Aufwand und die Kosten für eine zusätzliche Maßnahme in einem vertretbaren Rahmen eingrenzen zu können.

6.4 TECHNOLOGIESCREENING NACH SCHADSTOFFHERKUNFTSBEREICH UND EINTRAGSPFADEN

6.4.1 ANWENDUNGSBEREICHE VON MIKROSCHADSTOFFEN

Mikroschadstoffe können folgenden Anwendungsbereichen zugeordnet werden (DWA 2009; Evers & Wichern 2016) (ohne Anspruch auf Vollständigkeit):

- Pharmaka für Mensch und Tier,
- Endokrine Stoffe/hormonell wirksame Stoffe,
- Personal-Care-Produkte (Körperpflegeprodukte),
- Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM),
- Flammenschutzmittel,
- Desinfektionsmittel,
- Korrosionsschutzmittel,
- Lösungsmittel,
- hormonell wirksame Substanzen,
- Industriechemikalien,
- Tenside,
- Schwermetalle,
- Röntgenkontrastmittel,
- sowie Metabolite der obigen Stoffe.

6.4.2 EINTRAGSPFADE UND HANDLUNGSMÖGLICHKEITEN

Mikroschadstoffe gelangen über unterschiedliche Eintragspfade in die Gewässer (siehe Abbildung 4). Bei den Eintragspfaden kann zwischen Punktquellen und diffusen Quellen unterschieden werden. Bei Punktquellen erfolgt der Stoffeintrag an einer genau bestimmbarer Stelle, während bei diffusen Quellen der Stoffeintrag über größere Flächen erfolgt und die Eintragsquellen nicht eindeutig lokalisierbar sind (Evers & Wichern 2016).

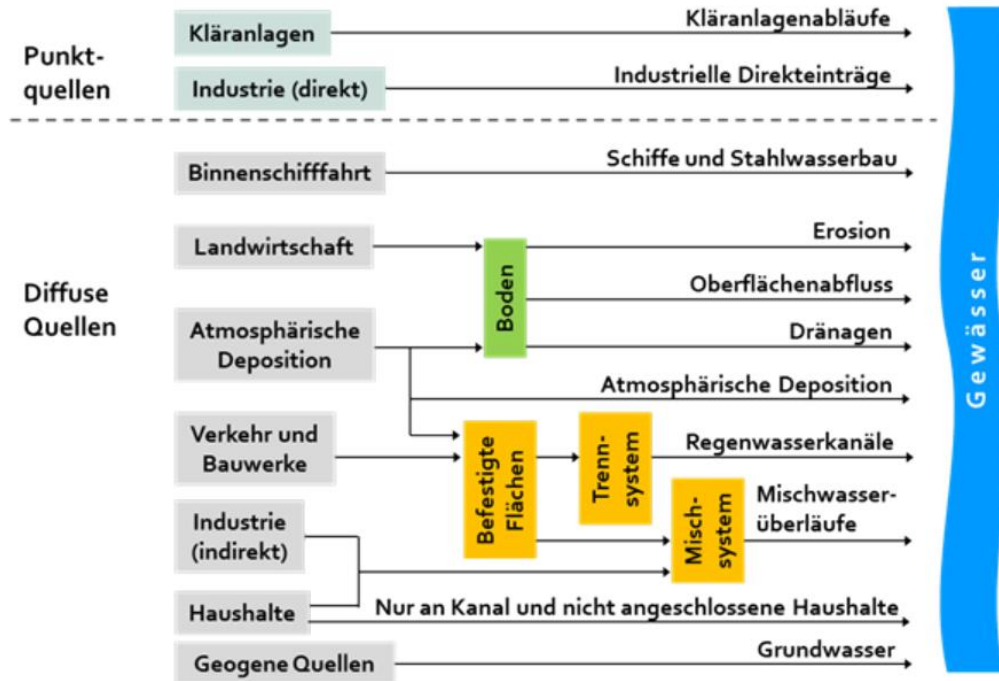


Abbildung 4 Eintragspfade von Mikroschadstoffen in Gewässer (Hillenbrand et al. 2015)

Für die Verringerung von Gewässerbelastungen mit Mikroschadstoffen gibt es unterschiedliche Handlungsfelder (Pinnekamp et al. 2015):

- Arzneimittelinnovation: Green Pharmacy, Abbaubarkeit von Arzneimitteln
- Gesundheitspolitik: Informationen für Ärzte/Pflegepersonal/Patienten/Apotheker, Rücknahmesysteme, Packungsgrößen...
- Emissionsmanagement: Maßnahmen an der Quelle (z.B. Krankenhäuser), weitergehende Maßnahmen auf Kläranlagen
- Maßnahmenkombination

Neben den kommunalen Kläranlagen stellen Direkteinleitungen von Industriebetrieben sowie Einträge aus diffusen Quellen, wie z.B. aus der Landwirtschaft, wichtige Ursachen für Mikroschadstoffbelastungen im Gewässer dar.

Zur Vermeidung und Verminderung von Mikroschadstoffen können quellenbezogene sowie nachgeschaltete Maßnahmen ergriffen werden. Quellenbezogene Maßnahmen setzen direkt an der Quelle an (z.B. Stoffvermeidung/produktionsintegrierter Umweltschutz), während nachgeschaltete Maßnahmen dem Emissionspfad nachgelagert sind (sog. „end-of-pipe“) (Hillenbrand et al. 2015).

Abbildung 5 zeigt Ansatzpunkte quellenorientierter, dezentraler oder „End-of-pipe“-Maßnahmen zur Emissionsvermeidung bzw. -verminderung.

Handlungsebene	Ansatzpunkte
Maßnahmen an der Quelle	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Änderung im Anwendungsbereich ▶ Produktveränderungen ▶ Stoff-Substitution / Ersatzstoffe ▶ geregelte Entsorgung
- Informationsmaßnahmen	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Informationskampagne für die Bevölkerung ▶ Weiterbildung / Information des anwendenden Fachpersonals
Dezentrale Maßnahmen	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Indirekteinleiter (Gewerbe, Gesundheitseinrichtungen) ▶ dezentrale Behandlung von Niederschlagswasser (Gebäude-, Quartiersebene)
Maßnahmen „End-of-pipe“	<ul style="list-style-type: none"> ▶ kommunale Kläranlage (4. Reinigungsstufe) ▶ Kanalnetz: <ul style="list-style-type: none"> - Behandlung Niederschlagswasser - Behandlung Mischwasser

Abbildung 5 Handlungsebenen und Ansatzpunkte zur Vermeidung bzw. Verminderung von Mikroschadstoffen (Hillenbrand et al. 2015)

Bei der Elimination von Mikroschadstoffen am Entstehungsort (dezentrale Maßnahmen) liegen diese weniger verdünnt im Abwasser vor und sind somit leichter entfernbar. Durch diese Maßnahmen gelangen die Mikroschadstoffe erst gar nicht in den Wasserkreislauf. Bei zentralen Maßnahmen liegen Mikroschadstoffe verdünnt in der gesamten Kläranlage vor und werden durch unterschiedliche Verfahren aus dem Kläranlagenablauf entfernt. Durch die Elimination von Mikroschadstoffen auf Kläranlagen gelangen diese in geringeren Mengen in den Wasserkreislauf (Evers & Wichern 2016).

6.4.3 VERFAHREN ZUR MIKROSCHADSTOFFELIMINATION

Konventionelle Kläranlagen, die Abwasser nach dem heutigen Stand der Technik (Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorentfernung) behandeln, sind nicht auf die gezielte Entfernung von Mikroschadstoffen ausgelegt. Viele Mikroschadstoffe werden durch die mechanisch-biologischen Reinigungsstufen nicht oder nur unvollständig aus dem Abwasser entfernt (Hillenbrand et al. 2015). Die Elimination der Mikroschadstoffe aus dem Abwasser erfolgt auf konventionellen Kläranlagen substanzspezifisch unterschiedlich und im Wesentlichen durch Ausstrippen, Sorption an Partikeln bzw. Flocken sowie durch biochemischen Abbau (u.a. Helmreich and Günthert (2012).

Für die gezielte Elimination von Mikroschadstoffen sind gesonderte Verfahrenstechniken (4. Reinigungsstufe) notwendig. Mit geeigneten technischen Verfahren kann ein breites Spektrum an Mikroschadstoffen gut bis sehr gut eliminiert werden (Hillenbrand et al. 2015). Die Verfahren können je nach Mechanismus (oxidativ, adsorptiv, physikalisch) wie folgt unterteilt werden (nach Mikroschadstoffe.NRW (2016)):

- Oxidativ: Ozonung, AOP (Advanced Oxidation Processes)
- Adsorptiv: Pulverisierte Aktivkohle, Granulierte Aktivkohle, sonstige Adsorbentien
- Physikalisch: Nanofiltration, Umkehrosmose

Der Einsatz von Maßnahmenkombinationen erscheint hinsichtlich der Multibarrierenwirkung sinnvoll. Weiters gibt es Mikroschadstoffe, die mit einzelnen Verfahrenstechniken nicht oder nur zu einem vergleichsweise geringen Umfang eliminiert werden; bei diesen Substanzen liefern Verfahrenskombinationen bessere Eliminationsleistungen.

Die Verfahren Ozonung und Aktivkohleadsorption haben sich für die gezielte Mikroschadstoffelimination aus Kläranlagenabläufen in diversen Pilotprojekten als praxistauglich erwiesen und sind bereits großtechnisch umgesetzt, z.B. Kläranlage Bachwis in Herisau (PAK, CH), Kläranlage Böblingen-Sindelfingen (PAK, D), Kläranlage Gütersloh-Putzhagen (GAK, D), Kläranlage Obere Lutter (GAK, D), ARA Neugut in Dübendorf (Ozon, CH), Kläranlage Bad Sassendorf (Ozon, D), Kläranlage Wien im Rahmen des Forschungsprojektes KomOzAk (OZON, GAK, A).

6.4.4 EIGNUNG MÖGLICHER VERFAHREN UND KRITERIEN ZUR VERFAHRENSWAHL

Die Eignung möglicher Verfahren ist in Abbildung 6 zusammenfassend dargestellt.

Verfahren	Eignung	Breitband-wirkung	Abfälle/ Neben- produkte	Anwend- barkeit	Kosten/ Nutzen
Ozon	+	+	0	+	+
PAK	+	+	0	+	+
GAK	+/F	+	0	+	F
Dichte Membranen (NF, RO)	-/F	+	-	?	-
AOP	-/F	+	0	?	-
Nachgeschaltete biol. Verfahren	-	-	0	+	0/+
Ferrat	F	0/+	0/-	F	F
Fällung/Flockung	-	-	0	+	+
Chlor/Chlordioxid	-	-	-	+	+
Photolyse	-	-	0/-	+/-	0
Ultraschall	F	F	0/-	?	?
Adsorptionsverfahren	-/F	-	0/-	+	+
Nanotechnologie	?/F	?	?	?	?

Abbildung 6 Einschätzung der Eignung möglicher Verfahren zur Mikroschadstoffelimination (Abegglen & Siegrist 2012) (+ gut geeignet, möglich; 0 neutral bzw. bei Abfälle/Produkte Problemlösung vorhanden; - ungenügend, problematisch, schwierig; ? unbekannt, nicht anwendbar; F weitere Forschung nötig)

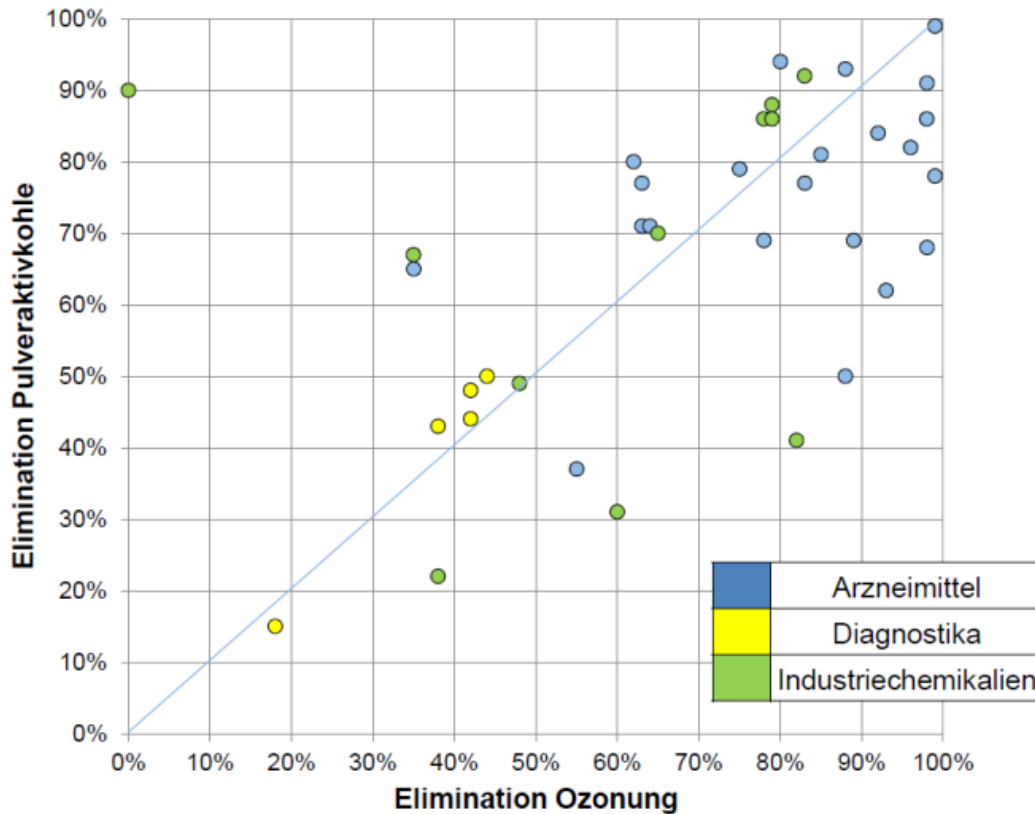


Abbildung 7 Leistung technischer Verfahren der Spurenelimination auf Kläranlagen (Hillenbrand, et al., 2014)

Bei der Auswahl von geeigneten Verfahren spielen folgende Kriterien eine wichtige Rolle (nach Mikroschadstoffe.NRW (2016)):

- Eliminationsgrade der Verfahren hinsichtlich relevanter Mikroschadstoffe
- Vorhandene nutzbare Verfahrens- und Bautechnik
- Platzbedarf und Flächenverfügbarkeit
- Bromatbildungspotential des Abwassers bei Berücksichtigung eines Ozonungsverfahrens
- Klärschlammentsorgungswege
- Verbesserung der Reinigungsleistung der Kläranlage (z.B. CSB, abfiltrierbare Stoffe, Gesamtphosphor, Entkeimung)
- Zusätzlicher Energieaufwand und ganzheitliche energetische Betrachtung
- Zusätzlicher Personalbedarf
- Investitions- und laufende Betriebskosten

6.4.5 MEMBRANPROZESSE ZUR SPURENSTOFFENTFERNUNG

Membranprozesse kommen u.a. bei der Aufbereitung von Trinkwasser und industriellem Wasser zum Einsatz und Untersuchungen zeigen, dass diese auch organische Spurenstoffe zurückhalten können (Snyder et al. 2007). Der aktuelle Stand der Wissenschaft zu Membranprozessen zur Entfernung von Arzneimittelwirkstoffen ist in der Arbeit von Taheran et al. (2016) beschrieben. Mittels dichter Membranen (Nanofiltration und Umkehrosmose) können Mikroschadstoffe eliminiert werden, allerdings ist deren Anwendung derzeit als nicht geeignet einzustufen (u.a. wegen dem hohen Energiebedarf) (ARGE Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW GbR s.a.).

6.4.5.1 KOMBINATION VON MEMBRAN- UND ADSORPTIONSPROZESSEN

Zur Lösung von komplexeren Aufgabenstellungen können Membranen mit anderen Verfahren kombiniert werden (Pinnekamp & Friedrich s.a.). Die Kombination von Membranen mit Aktivkohle wird z.B. von Taheran et al. (2016) empfohlen. Dadurch kann die Leistungsfähigkeit erhöht und Synergieeffekte können miteinander kombiniert werden. Poröse Membranen (Mikro- und Ultrafiltration) können in Kombination mit anderen Verfahren zur Spurenstoffelimination eingesetzt werden (ARGE Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW GbR s.a.). Durch die Kombination von Membran- und Adsorptionsprozessen ergibt sich ein Multibarrierensystem und es können positive Effekte beider Verfahren genutzt werden.

7 MEMBRANENTWICKLUNG UND BASIC ENGINEERING

7.1 KONZEPTENTWICKLUNG

7.1.1 AUSARBEITUNG DER KOMBINATIONSVARIANTEN

7.1.1.1 EMBEDDED-MEMBRANE

Ein mögliches Konzept, welches Gegenstand des vorliegenden Forschungsprojektes ist, ist die Einbettung von Substanzen mit adsorptiven Eigenschaften direkt in die Membranmatrix. Dabei werden die Adsorptionsmaterialien homogen in die Polymerlösung eingebracht und in weiterer Folge als Flachmembran über den Phaseninversionsprozess hergestellt. Als kritische Faktoren, welche im Rahmen des Projektes detailliert untersucht wurden, sind die gleichmäßige Verteilung und dauerhafte Einbettung der adsorptiven Substanzen in der Membran zu nennen. Ein Ausspülen der adsorptiven Substanzen mit fortschreitender Prozessdauer muss untersucht und in weiter Folge ausgeschlossen werden.

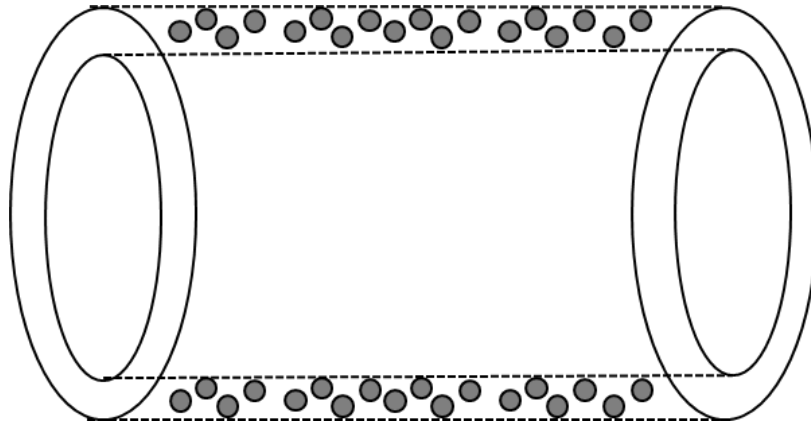


Abbildung 8 Schema embedded-Membrane

In Abbildung 8 ist schematisch eine embedded-Hohlfasermembran dargestellt. Im ersten Schritte wird die Möglichkeit der Realisierbarkeit und Wirksamkeit der embedded-Membranen als Flachmembranen hergestellt. Einflussgrößen, welche die Herstellung beeinflussen, sind:

- Wahl des Polymers, Lösungsmittel und Additive
- Polymerkonzentration und Art der Phasenseparation (Koagulatmedium und Koagulattemperatur)
- Adsorbiermaterial und Partikelgrößenverteilung
- Homogene Verteilung des Adsorbensmaterial

In Abhängigkeit der Herstellungsprozedur für Flachmembranen, werden die kritischen Einflussgrößen für die Weiterentwicklung für Nassspinnverfahren für Hohlfaser-/Kapillarmembranen verwendet. Darüber hinaus werden die Membrane rheologisch und morphologische charakterisiert. Grundsätzlich wären einige Polymere (Polyethersulfone PES, Polysulfone PS, Polypropylen PP, Polyvinylidenfluorid PVDF, etc) für diese spezifische Anwendung denkbar.

Für das gegenständliche Forschungsprojekt werden die Membranen mit dem Polymer PES hergestellt. PES lässt sich über den Phaseninversionsprozess herstellen und ist verhältnismäßig günstiger und aufwendiger in der Herstellung wie beispielweise PVDF. PVDF ist im Gegensatz zu PES chemisch stabiler, allerdings ist PES im definierten Anwendungsbereich chemisch und thermisch ausreichend stabil und weniger anfällig für Membranfouling.

Vor der Untersuchung der embedded-Flachmembranen auf deren Wirksamkeit, werden diese mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) morphologisch charakterisiert um Aussagen hinsichtlich poröser Polymerstruktur und Verteilung des Adsorbensmaterial ableiten zu können.

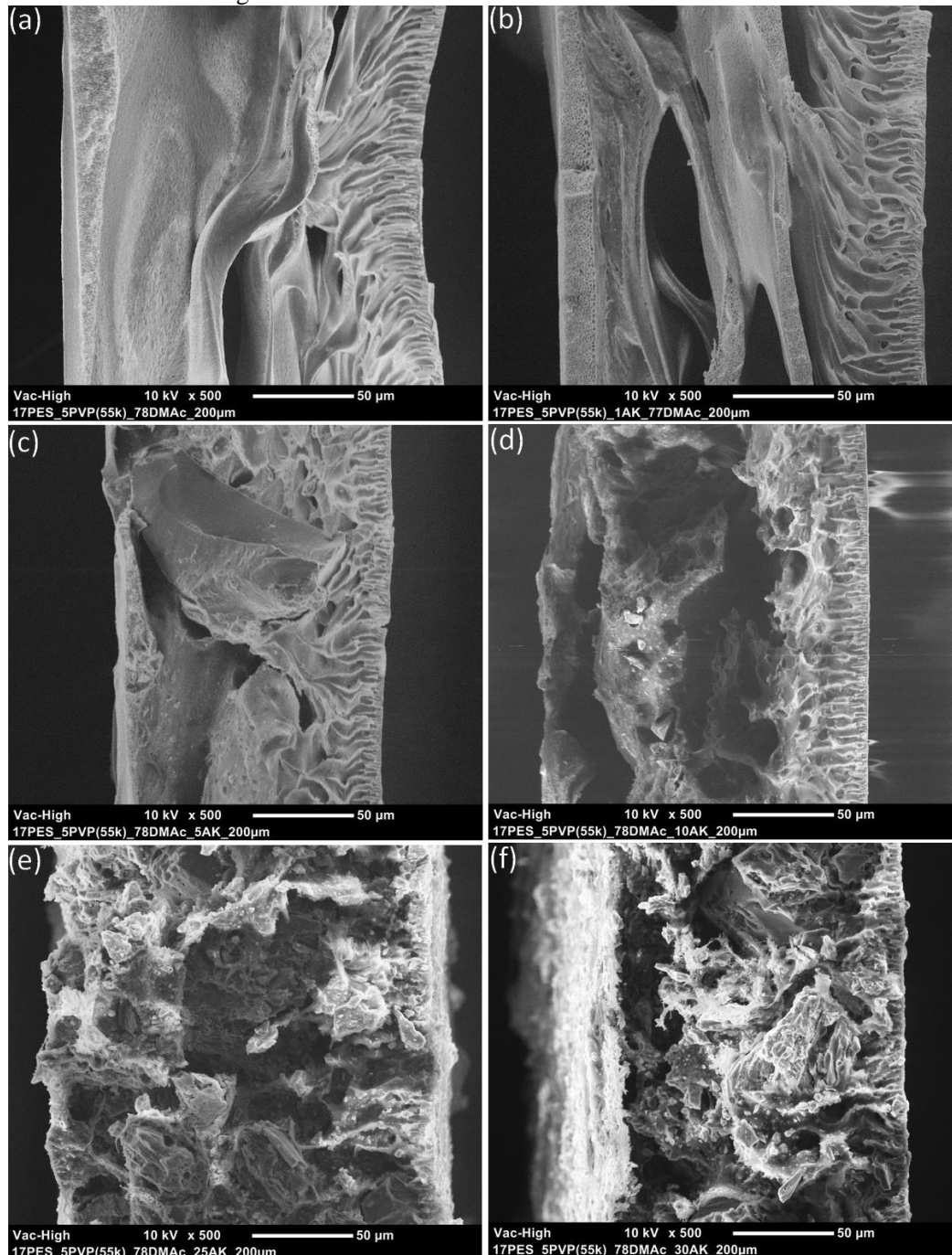


Abbildung 9 Morphologische Charakterisierung (Membranquerschnitt) in Abhängigkeit der Beladung an Adsorbens; (a) 0 m% Adsorbens, (b) 1 m% Adsorbens, (c) 5 m% Adsorbens, (d) 10 m% Adsorbens, (e) 25 m% Adsorbens, (f) 30 m% Adsorbens

Die Grundzusammensetzung der in Abbildung 9 dargestellten Membranen bildet 17 m% PES, 5 m% PVP(55k) und 78 m% DMAc. Das Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) dient bei der Membranherstellung als Porenbildner. Als Lösungsmittel wurde *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) verwendet. Die Gießlösungen wurden jeweils mit der entsprechenden Menge an Adsorbens versetzt und die homogene Lösung mittels Phaseninversionsverfahren zu Flachmembranen verarbeitet. Die REM Untersuchung zeigt eine deutliche Veränderung der Membranstruktur.

Die Bildung der für asymmetrische Membranen charakteristischen Fingerstrukturen wird durch die Zugabe von Adsorbensmaterial zunehmend unterdrückt. Zudem ist erkennbar, dass die Membranporosität mit steigender Beladung abnimmt. Hinsichtlich der mechanischen Stabilität lässt die REM-Analyse für Membranen mit Adsorbensbeladungen von über 25 m% eine Verringerung vermuten. Im Zuge weiterführender Untersuchungen (Zugversuche) werden die mechanischen Membraneigenschaften analysiert. Für die erste Performance-Evaluierung werden die hergestellten embedded-Flachmembranen mit dem ausgewählten anthropogenen Spurenstoff Diclofenac als Referenzsubstanz untersucht. In weiterer Folge werden aus den Erkenntnissen der Vorversuche die embedded-Flachmembranen auf deren Wirksamkeit auf Basis der für dieses Forschungsprojekt definierten Spurenstoffe ermittelt. Tabelle 9 zeigt den Rückhalt an Diclofenac in Abhängigkeit der Menge an eingebetteten Adsorbentmaterial in die Polymermatrix. Die Versuchsreihen wurden bei 20 °C und 25°C und einem pH-Wert von 7,2 mit pulverisierter Aktivkohle (Epidon A – Donau Chemie AG) realisiert. Die Leistungs-Evaluierung erfolgt in einer Membrananlage der Firma OSMO –Membrane System GmbH (Memcell Classic) mit einer effektiven Membranfläche von 80 cm². Ferner lässt sich aus den Versuchsreihen eine signifikante Rückhalt-Tendenz als Funktion der Adsorbentmenge ableiten. Bei Membran EM_EA7 konnte bei einem Flux von 570 L m⁻² h⁻¹ ein Rückhalt an Diclofenac von ca. 43 % erzielt werden.

Für die erste Performance-Evaluierung werden die hergestellten embedded-Flachmembranen mit dem ausgewählten anthropogenen Spurenstoff Diclofenac als Referenzsubstanz untersucht. In weiterer Folge werden aus den Erkenntnissen der Vorversuche die embedded-Flachmembranen auf deren Wirksamkeit auf Basis der für dieses Forschungsprojekt definierten Spurenstoffe ermittelt. Tabelle 9 zeigt den Rückhalt an Diclofenac in Abhängigkeit der Menge an eingebetteten Adsorbentmaterial in die Polymermatrix. Die Versuchsreihen wurden bei 20 °C und 25°C und einem pH-Wert von 7,2 mit pulverisierter Aktivkohle (Epibon A – Donau Chemie AG) realisiert. Die Leistungs-Evaluierung erfolgt in einer Membrananlage der Firma OSMO –Membrane System GmbH (Memcell Classic) mit einer effektiven Membranfläche von 80 cm². Ferner lässt sich aus den Versuchsreihen eine signifikante Rückhalt-Tendenz als Funktion der Adsorbentmenge ableiten.

TABELLE 9 FLUX UND DICLOFENAC-RÜCKHALT DER EMBEDDED-MEMBRANEN IN ABHÄNGIGKEIT DER ADSORBERMENGE (AKTIVKOHLE EPIBON A) BEI EINEM TMP VON 0,5 BAR

EM No.	m% AK-EA	T [°C]	MPermeat [g]	Flux [L m ⁻² h ⁻¹]	R(Diclofenac) [%]
EM_EA1	1	25	40,5	304	1,50
EM_EA2	5	25	47,1	353	14,8
EM_EA3	10	25	49,5	371	29,7
EM_EA4	10	20	45,5	341	17,8
EM_EA5	10	20	55,5	416	29,4
EM_EA6	15	20	86,2	647	38,0
EM_EA7	15	20	75,8	569	42,8

Aufgrund der signifikanten Abhängigkeit der eingebetteten Adsorbentmenge in Bezug auf Rückhalt an Diclofenac, werden weitere Versuchsreihen zur Ermittlung der Limitierung von Adsorbentmaterial in Polymermatrix angestrebt. Bei der Herstellung der embedded-Flachmembranen kann es ab 15 m% an Adsorbent aufgrund der Korngrößenverteilung vermehrt zur Fehlstellenbildung kommen.

Dies resultiert aus der zu großen Korngröße (d_{90} von ca. $150 \mu\text{m}$) in Bezug auf die Membranstärke von ca. $120 \mu\text{m}$. Für die Versuchsreihen werden die Adsorbermaterialien (Epibon A – Donau Chemie AG und Vergaserkohle – Demonstrationsanlage MCI) in einer Trockensiebung klassiert und der Siebdurchgang von definierten Intervallen ($0-45 \mu\text{m}$ / $45-63 \mu\text{m}$ / $0-80 \mu\text{m}$) in die Polymerlösung eingebettet, umso möglicherweise die Fehlstellen während der Herstellung zu vermeiden und darüber hinaus die Abbauraten in Abhängigkeit der Korngrößenverteilung und die daraus resultierten Permeabilitäten zu evaluieren.

Die Morphologie der embedded-Flachmembranen mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Aktivkohle unterscheidet sich stark von der Referenzmembran ohne Adsorbermaterial. Ferner erhalten wir eine ähnliche Morphologie wie in Abbildung 9 zu sehen bei Verwendung definierter Intervalle der Korngrößenverteilung.

PERMEABILITÄTEN

Darüber hinaus umfassen die Experimente Messungen der Permeabilitäten der hergestellten Membranen. Aus diesen Versuchsreihen können Aussagen hinsichtlich Leistung und mechanischer Stabilität abgeleitet werden. Bei allen Messungen wird ein transmembraner Druck von 1 bar verwendet. Während der Experimente haben Flüsse und Permeabilitäten die gleichen numerischen Werte und daher werden nur die Permeabilitäten veranschaulicht.

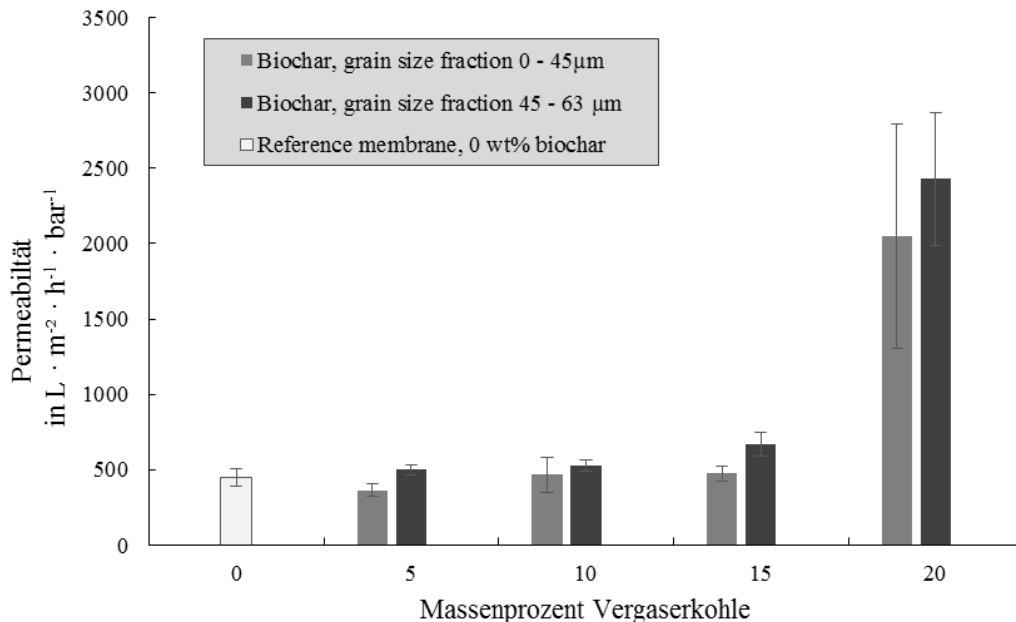


Abbildung 10 Permeabilitäten in Abhängigkeit der eingebetteten Menge an Adsorbermaterial

In Abbildung 10 sind die Permeabilitäten in Abhängigkeit der Menge an Pulveraktivkohle, welche in die Polymermatrix eingebettet wurden. Obiges Balkendiagramm zeigt (weisser Balken) Referenzmembran und (grauer/schwarzer Balken) unterschiedliche Korngrößenverteilungen und Mengenverhältnisse an Adsorbermaterial (Vergaserkohle Demonstrationsanlage Hatlerdorf - VK).

Tabelle 10 zeigt die durchschnittlichen Permeabilitäten in Abhängigkeit der jeweiligen Korngrößenverteilung, Menge und Art des Adsorbermaterials. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Menge und Größe des gewählten Korngrößenintervalls grundsätzlich höhere Permeabilitäten liefert. Ferner haben die Versuchsreihen gezeigt das Pulveraktivkohle gegenüber der Vergaserkohle bei gleichem Korngrößenintervall signifikant höhere Permeabilitäten ausweist. Bei den durchgeführten Versuchen hat sich ferner eine Limitierung der eingebetteten Adsorbermaterialien von 20 Massenprozent ergeben.

Dies resultiert daraus, dass bei Überschreitung dieser Menge die mechanische Stabilität der Membran abnimmt. Darüber hinaus resultieren aus diesen zu hohen Permeabilitäten geringere Abbauraten aufgrund der reduzierten Verweilzeiten.

TABELLE 10: DURCHSCHNITTliche PERMEABILITÄTEN IN ABHÄNGIGKEIT DER MENGE UND ART DER EINGEBETTETEN ADSORBERMATERIALIEN

Korngröße / μm	m% Adsorbermaterial	Adsorbermaterial	Permeabilität / $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Referenzmembran	0	-	447,7 \pm 56,3
0-45	5	VK	363,9 \pm 39,5
0-45	10	VK	467,2 \pm 117,7
0-45	15	VK	474,2 \pm 48,3
0-45	20	VK	2048,6 \pm 746,1
45-63	5	VK	500,0 \pm 31,8
45-63	10	VK	529,8 \pm 35,9
45-63	15	VK	670,2 \pm 79,8
45-63	20	VK	2427,3 \pm 441,5
0-80	15	VK	679,7 \pm 37,3
0-80	15	AK	738,2 \pm 67,1

RÜCKHALT

Die Wirksamkeit dieser embedded-Flachmembranen werden auf deren Rückhalt von Diclofenac als definierte Leitsubstanz evaluiert. Dabei wurden zum Einen die gewählten Adsorbermaterialien in Abhängigkeit der Menge und verwendete Korngrößenverteilung evaluiert. Bezugnehmend auf das geringer BET-Volumen und Porösität weist die Vergaserkohle vergleichbare Rückhalte an Diclofenac.

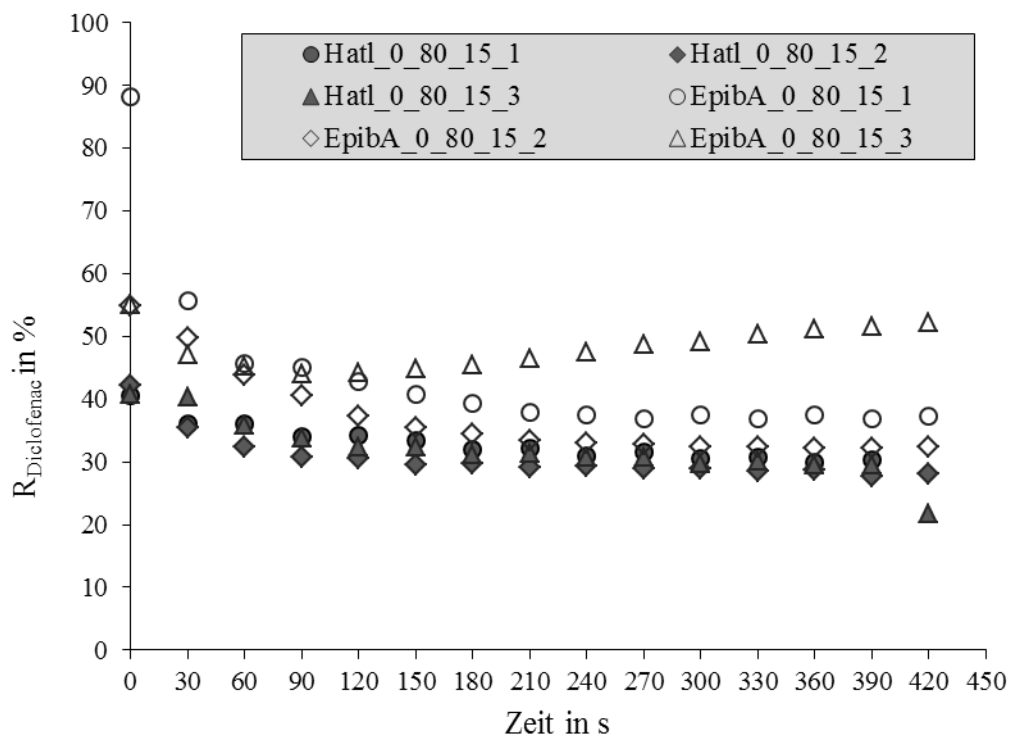


Abbildung 11: Gegenüberstellung der Diclofenac-Rückhalte der eingesetzten Adsorbermaterialien und gleichen Korngrößenverteilung

7.1.1.2 EMBEDDED-MULTICHANNEL-MEMBRANE

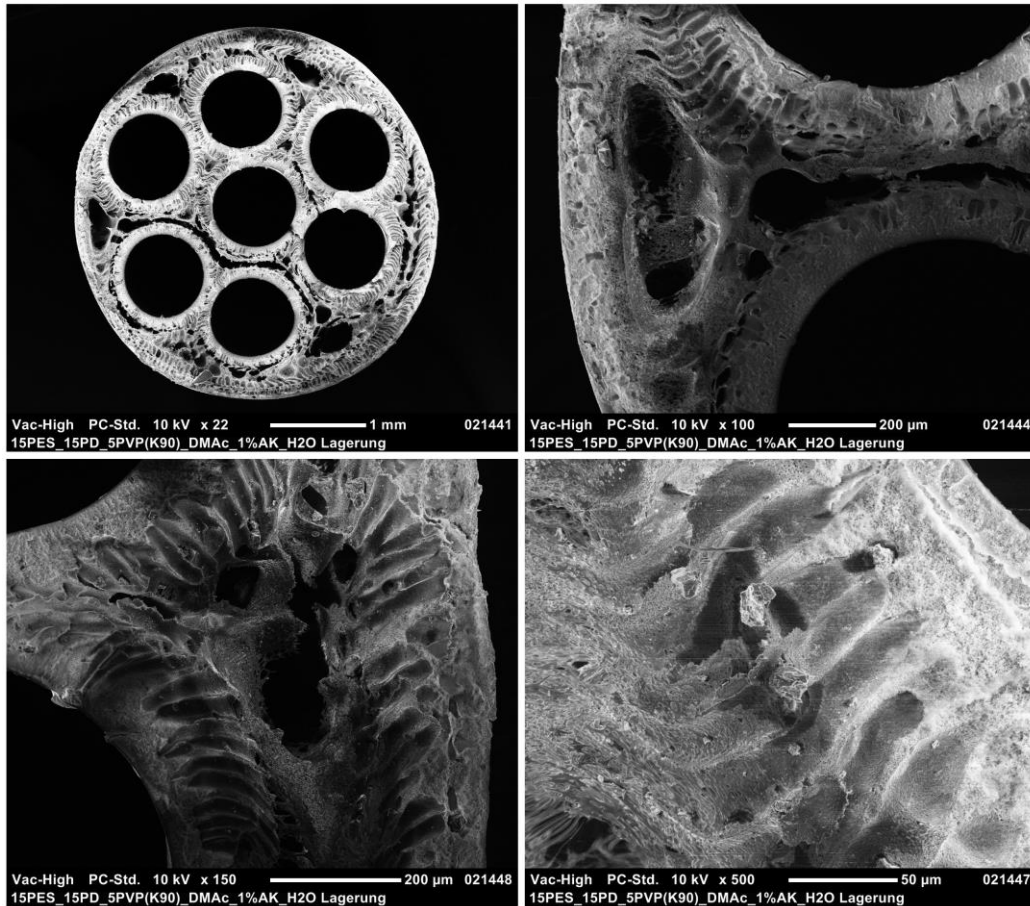


Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer embedded Multi-channel-Kapillarmembran aus Polyethersulfon mit 1m% Pulveraktivkohle

Eine Möglichkeit das Embedded-System weiterzuentwickeln stellt die Herstellung von Multi-channel-Kapillarmembranen mit eingebettetem Adsorbermaterial dar. Kapillarmembranen zeichnen sich durch eine hohe Packungsdichte aus. Durch das Mehrkanal-Design wird im Vergleich zur klassischen Einkanal-Kapillarmembran die mechanische Stabilität verbessert. Abbildung 12 zeigt Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen einer Polyethersulfon Multi-channel-Kapillarmembrane in welche 1m% Pulveraktivkohle in die Spinnlösung eingebracht wurde. Es ist ersichtlich, dass sich die Aktivkohlepartikel homogen in der Membranmatrix verteilen. Darüber hinaus zeigen die REM, dass die maximale Beladung der Membranstruktur noch nicht erreicht ist und die Möglichkeit zur Erhöhung der eingebetteten Adsorbermaterialmenge gegeben ist. Hinsichtlich mechanischer Stabilität wurde in den Laborversuchen keine signifikante Beeinträchtigung im Vergleich zur Referenzmembran ohne Aktivkohleeinbettung ermittelt.

RÜCKHALT

Abbildung 13 zeigt das Ergebnis der Rückhaltsversuche von einer embedded-Multi-channel-Kapillarmembran mit 1m% Pulveraktivkohle (PAK) sowie der Referenzmembran ohne eingebettetes Adsorbermaterial. Die Masse der Pulveraktivkohle ist dabei auf die Gesamtmasse des Membranspinnversuchs bezogen. Als Feedkonzentration wurden jeweils 15 mg/L Diclofenac verwendet. Es ist ersichtlich, dass sowohl die embedded-Membran als auch die Referenzmembran zu Beginn des Versuchs einen Rückhalt für Diclofenac aufweisen. Der Rückhalt der Polyethersulfon-Referenzmembran von 13,2 % kann durch Wechselwirkungen des Membran- und Hilfspolymers (Polyvinylpyrrolidon) erklärt werden. Die embedded-Kapillarmembran zeigt mit 52,2 % einen deutlich erhöhten Diclofenac-Rückhalt. Dieser Unterschied ist durch das zusätzliche Adsorbermaterial erklärbar und zeigt, dass Einbettung von Pulveraktivkohle zur einer Spurenstoffabtrennung führt. Im weiteren Versuchsverlauf sinkt der Diclofenac-Rückhalt bei der Referenzmembran ohne PAK auf 0 % ab. Die Ergebnisse zeigen, dass die Beladungskapazität für das Material der reinen Polymermembran innerhalb von wenigen Minuten erreicht wird. Im Gegensatz dazu zeigt die embedded-Multi-channel-Kapillarmembran über den gesamten Versuchszeitraum eine Diclofenac-Abtrennung. Die Ergebnisse zeigen, dass Mehrkanal-Kapillarmembranen mit eingebetteter Pulveraktivkohle in der Lage sind Spurenstoffe aus wässrigen Lösungen abzutrennen. Hinsichtlich einer Optimierung der Membran in Bezug auf eine Steigerung des erzielbaren Rückhalts sind weitere Versuche erforderlich. Dabei sollen unter anderem der Aktivkohleanteil erhöht und die Polymerzusammensetzung untersucht werden.

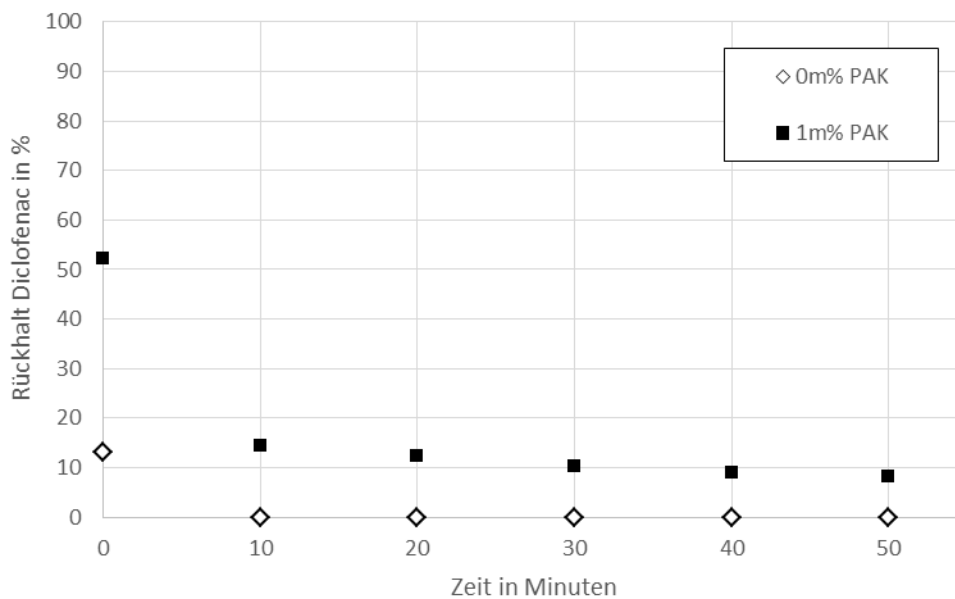


Abbildung 13 Rückhaltsversuche mit 15 mg/L Diclofenac mit Multi-channel-Kapillarmembranen

7.1.1.3 ROHRMODUL-ADSORPTIONS-KOMBINATION

Eine technisch vielversprechende Prozessvariante stellt die Kombination von rohrförmigen Membranen (Rohrmodulen) mit Adsorptionsmaterialien dar. Die Aktivkohle wird dabei nicht in das Membranmaterial integriert und der Trennprozess zweistufig ausgeführt. In der ersten Trennstufe (Membran) erfolgt der Rückhalt im klassischen Mikro-/Ultrafiltrationsbereich der verwendeten Membran. Das Permeat der klassischen Membranfiltration wird im zweiten Trennschritt noch innerhalb des Rohrmodulmoduls mit der Aktivkohle kontaktiert und hinsichtlich der vorhandenen Spurenstoffe abgereinigt. Dabei werden Parameter wie Verweilzeitverhalten (Kontaktzeit), Partikelgröße der Granulate in Abhängigkeit des Adsorptionsverhalten sowie notwendige Regenerationszyklen näher untersucht.

Eine Skizze des geplanten Moduls ist in Abbildung 11 dargestellt. Hinsichtlich der Strömungsführung sind zwei Varianten durchführbar. Bei der Inside-out-Filtration-Variante 1 (Abbildung 14) wird der Feedstrom in die Kanäle der Rohrmembran gepumpt. Das Permeat passiert die Membrantrennschicht und wird im äußeren der Rohrmembran mit den Adsorptionsmaterialien in Kontakt gebracht. Der Feedvolumenstrom erfährt dabei durch die zusätzlich verwendete Aktivkohle keinen Druckverlust. Relevante Kriterien bei dieser Strömungsführung ist die im Membranmodul untergebrachte Aktivkohlemenge, die Verweilzeit des Permeat im mit Adsorptionsmaterial gefüllten Raum sowie der durch die Aktivkohlepackung hervorgerufene Druckverlust.

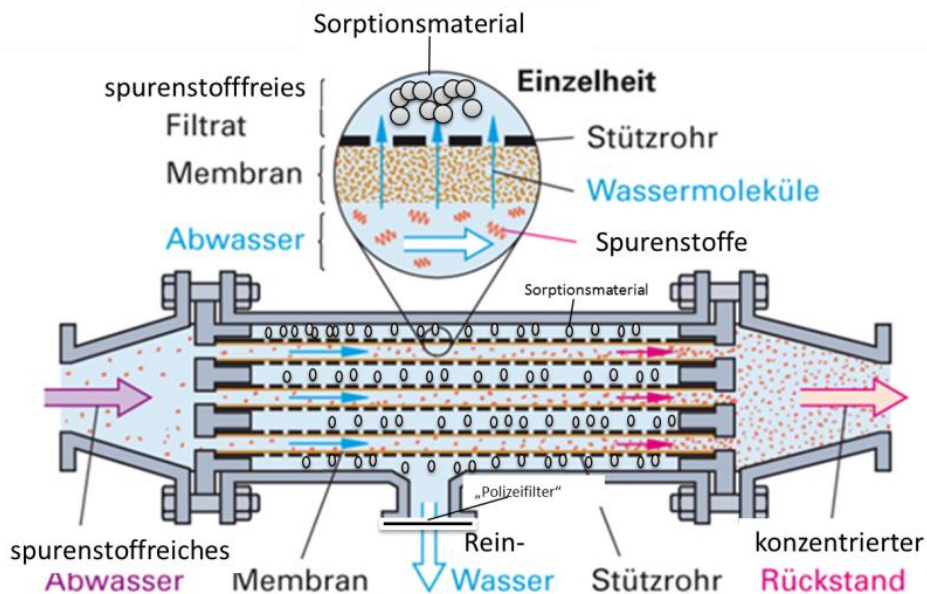


Abbildung 14 Schema der Rohrmodul-Adsorption-Kombination (Ao.Prof.Dr.techn.Gamse, 2013)

Eine weitere Variante der Inside-Out-Filtration (Abbildung 15b) stellt die Integration des Adsorptionsmaterials in das Innere der Rohrmembran (lumenseitig) dar. Nachteilig bei dieser Prozessvariante ist, dass die Aktivkohlepackung mit dem unfiltrierten Feed kontaktiert wird, wodurch eine deutliche Reduktion der Standzeit des Adsorptionsmaterials erwartet wird. Aus genanntem Grund wurde diese Variante in den durchgeführten Versuchsreihen nicht weiterverfolgt.

Um ein effizientes Befüllen der Membran zu erreichen werden selbsttragende Membranen z.B. aus Keramik verwendet. Dieses Membranmaterial zeichnet sich im Vergleich zu Polymermaterialien durch eine höhere mechanische, chemische und thermische Beständigkeit aus. Einerseits wird durch die Kombination aus Filtration und Aktivkohlepartikeln eine zusätzliche mechanische Belastung (Abrieb) der Membran erwartet, andererseits eröffnen keramische Materialien die Möglichkeit einer thermischen Regeneration der Membran.

Eine mögliche und im Rahmen des vorliegenden Projekts untersuchte Prozessvariante hinsichtlich der Strömungsführung stellt die sogenannte Outside-in-Filtration dar. Bei einer Outside-in-Filtration werden die rohrförmigen Membranen auf der Außenseite vom Feed umströmt. Die aktive Trennschicht der Membran befindet sich auf der Membranaußenseite. Die Adsorptionsmaterialien werden lumenseitig in die selbsttragende Membrangeometrie eingebracht.

Der Filtratstrom durch die Membran kann hierbei entweder durch Anlegen eines Unterdrucks auf der Permeatseite, oder durch Anlegen eines Überdrucks auf der Feedseite erzeugt werden.

Bei den allen beschriebenen Varianten ist es die Aufgabe die Verblockungsgefahr und den resultierenden Druckverlust möglichst zu reduzieren. Zudem sollen möglichst hohe Packungsdichten und in weiterer Folge geringe Energiekosten im laufenden Betrieb erzielbar sein.

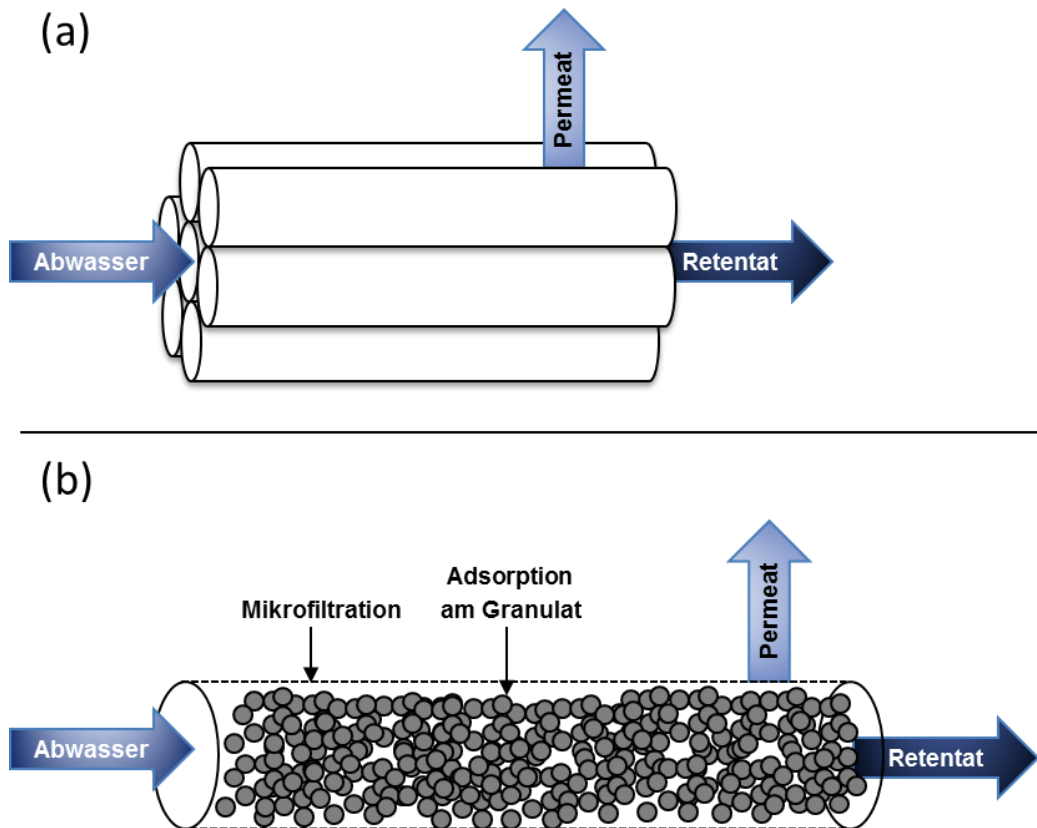


Abbildung 15 Schema der geplanten Rohrmodul-Adsorptions-Kombination; (a) klassische Betriebsweise Inside-Out-Filtration (b) Betriebsweise Inside-Out-Filtration mit einer mit Adsorptionsmaterial gefüllten Kapillarmembran

Abbildung 16 zeigt ein keramisches Rohrmodul, das mit Aktivkohle der Größenfraktion zwischen 1 und 3 mm befüllt wurde. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Aktivkohle durch den Füllvorgang verkleinert wird. Darüber hinaus wurde deutlich, dass die Packungsdichte der Kapillarmembranen reduziert werden muss um eine gleichmäßige Befüllung mit Adsorptionsmaterial auf der Außenseite der Rohrmembranen zu erreichen. Wie aus den in Abbildung 16 dargestellten Befüllungsversuchen hervorgeht, ergeben sich für den Betrieb einer Rohrmodul-Adsorptions-Kombination unterschiedliche Fragestellungen.



Abbildung 16 mit Aktivkohle (1-3 mm) gefülltes keramisches Rohrmodul (Membrangeometrie 1 3/6)

Hinsichtlich des Membranmaterials wurden im Rahmen dieser Versuchsreihen keramische Membranen aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) der Herstellers *atech innovations gmbh* eingesetzt. Dieses Material zeichnet sich durch geeignete Filtrationseigenschaften im Ultra- und Mikrofiltrationsbereich aus. Die keramischen Rohrmodulen können in verschiedenen Dimensionen und Längen hergestellt werden.

Im Rahmen dieser Versuchsreihen wurden Al_2O_3 Mikrofiltrationsmembranen mit einer nominellen Porengröße von $0,2 \mu\text{m}$ und einer Rohrlänge von 200 mm verwendet. Hinsichtlich der Innen- bzw. Außendurchmesser der Rohrmodule wurden zwei verschiedene Membrangeometrien verwendet. Membrangeometrie 1 mit einem Innendurchmesser von 3 mm und eine Außendurchmesser von 6 mm (3/6) zeigte bei den Filtrationsexperimenten nachteilige Ergebnisse hinsichtlich Befüllung, Entleerung, Verblockung und Druckverlust und wurde in weiterer Folge durch Membrangeometrie 2 ersetzt. Diese weist einen Innendurchmesser von 6 mm und einen Außendurchmesser von 10 mm auf (6/10).

Wie in Abbildung 17 dargestellt wurden vier keramische Monokanäle durch eine stirnseitige Verklebung (Potting) mittels Epoxidharz zu einem Testmodul verbaut, welche im passenden Druckmodul eingebaut und hinsichtlich ihrer Filtrationsleistung charakterisiert werden konnten.



Abbildung 17: Herstellung keramisches Rohrmodul aus vier Monokanälen (Membrangeometrie 2 6/10)

Abbildung 18 zeigt eine schematische Darstellung des zusammengebauten Testmoduls, bestehend aus vier keramischen Monokanälen und dem Gehäuse aus nicht rostendem Stahl. Bei der klassischen Inside-out-Filtration wird das Modul stirnseitig mit der Feedlösung beschickt. Das Permeat durchdringt die Membran und tritt in den mit Aktivkohle gefüllten Zwischenraum (Membran-Gehäuse) ein.

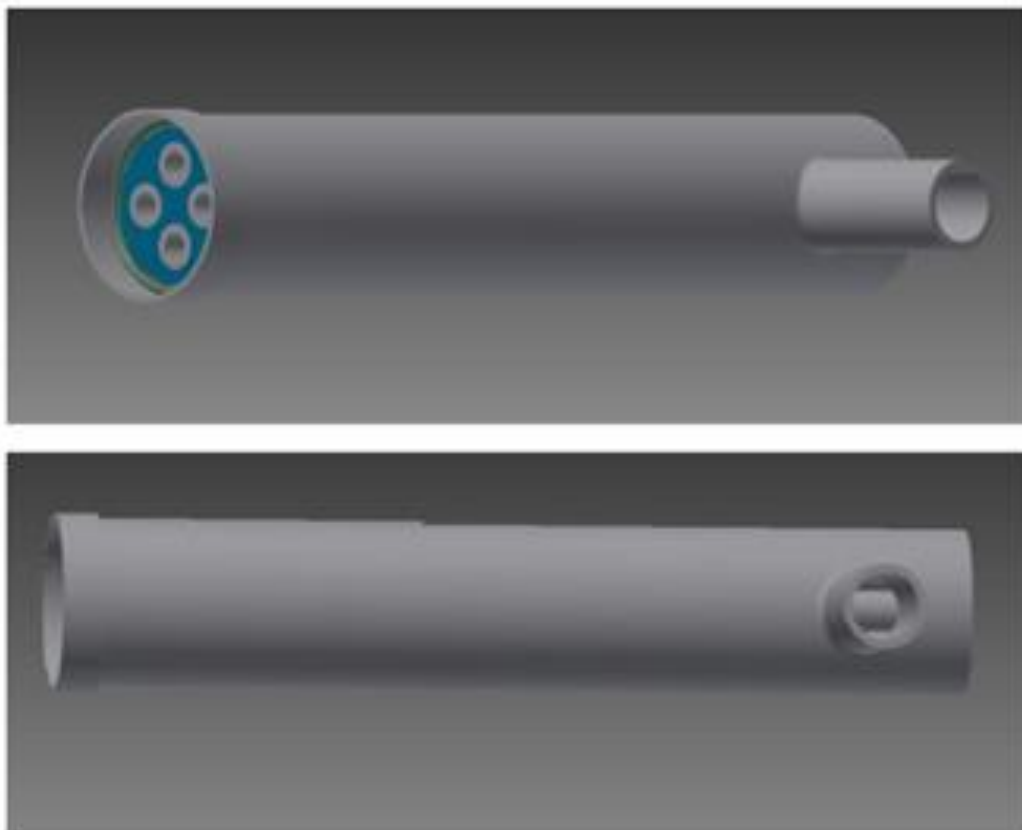


Abbildung 18: Schematische Darstellung der keramischen Rohrmembran im Testmodul

Eine zentrale Fragestellung ist die Kapazität des Adsorbermaterials innerhalb der Rohrmodul-Einheit. Abhängig von der Betriebsweise (Inside-out- gegenüber Outside-in-Filtration) sowie der verwendeten Aktivkohle zeigten sich deutliche Unterschiede in Bezug auf die maximal einzubringende Adsorbermenge (siehe Tabelle 11). Des Weiteren ist die Größenverteilung der verwendeten Aktivkohle ein zentraler Faktor für die eingebrachte Menge an Adsorbermaterial. Wie aus den Befüllungsversuchen hervorgeht, unterscheiden sich die möglichen eingebrachten Aktivkohlemengen zwischen der Outside-in- und Inside-out-Filtration um bis zu dem 6-fachen. Hinsichtlich der verwendbaren Adsorbermenge innerhalb der Rohrmodul-Adsorptions-Kombination ist die Inside-out Prozessführung dementsprechend zu bevorzugen.

TABELLE 11: KAPAZITÄT DER ADSORBERMATERIALIEN IM ROHRMODUL (VIER 6/10 MONOKANÄLE), GAK = GRANULIERTE AKTIVKOHLE

Prozessführung	Adsorbermaterial	Masse
Outside-in-Filtration	GAK Epibon A 8x40	5,7 g
Inside-out-Filtration	GAK Epibon A 8x40	33,2 – 35,8 g
Inside-out-Filtration	GAK Epibon A 8x30	33,7 g
Inside-out-Filtration	Vergaserkohle Hatlerdorf (0,8-1,2 mm)	16,3 – 17,4 g

Die Prozessführung der Outside-in-Filtration zeigte bei den Laborversuchen darüber hinaus deutliche Nachteile bei der Befüllung und Entleerung der Aktivkohle sowie dem resultierenden Permeat-Volumenstrom. Im Rahmen von Befüllungsversuchen zur Outside-in-Filtration wurde erkennbar, dass 3/6-Keramikmembranen aufgrund des geringen Innendurchmessers von 3 mm nicht geeignet sind. Eine Befüllung ist technisch nur mit Pulveraktivkohle (PAK) umsetzbar, wodurch allerdings folgende Nachteile auftreten. Eine Problematik ist das Entleeren der lumenseitig mit Aktivkohle gefüllten Rohrmembranen. Innerhalb des Filtrationsbetriebs bildet sich eine dichte Packung der Aktivkohle, wodurch eine Entleerung, welche für eine Regeneration des Adsorbermaterials erforderlich ist, nur mittels erhöhtem Arbeits- und Zeitaufwand realisiert werden kann. Für den technischen Betrieb erscheint diese Methode daher problematisch.

Ein weiterer Nachteil der Outside-in-Filtration ist der Druckverlust, welcher durch die Aktivkohlepackung permeatseitig hervorgerufen wird. Um die Adsorbermaterialien nicht aus dem Rohrmodul auszuspülen, sind stirnseitig Metallsiebe mit Maschenweiten zwischen 20 und 200 μm eingesetzt. Die Maschenweite richtet sich dabei nach der Partikelgröße der verwendeten Aktivkohle. Innerhalb des Filtrationsbetriebs wurde bei allen durchgeführten Experimenten eine Verblockung der Rückhaltesiebe festgestellt. Diese führt zu einem Anstieg des permeatseitigen Druckverlusts und einer deutlichen Reduzierung des Filtrationsstroms. Auf Basis der diskutierten Problemstellungen wurde die Rohrmodul-Adsorptions-Kombination in der Prozessführung der Outside-in-Filtration als technisch schwer realisierbar eingestuft. Der Hauptteil der durchgeführten Experimente im Bereich der Rohrmodul-Adsorptions-Kombination basiert in weiterer Folge auf einer Prozessführung im klassischen Inside-out-Modus.

Um die Leistungsfähigkeit der Rohrmodul-Adsorptions-Kombination in Bezug auf den Spurenstoffabbau zu ermitteln wurden verschiedene Laborexperimente mit unterschiedlichen Versuchsdauern durchgeführt. Als Spurenstoff-Referenzsubstanz wurde Diclofenac mit Feedkonzentrationen im Bereich von 8,5 bis 30 mg/L verwendet. Diese Konzentrationen entsprechen einem Vielfachen der in kommunalen Abwasser auftretenden Diclofenacmenge. Durch die erhöhte Konzentration soll es möglich sein Aussagen über die Beladungsfähigkeit der Aktivkohle zu treffen.

Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen den experimentellen labortechnischen Versuchsaufbau zur Leistungscharakterisierung Rohrmodul-Adsorptions-Kombination. Die verwendeten Kombinationsmodule wurden hinsichtlich ihrer Reinwasserpermeabilität (Leitungswasser mit $T=25^\circ\text{C}$) sowie ihrer Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Eliminierung von Diclofenac untersucht.

Die Versuchsanlage beinhaltet als relevante Hauptkomponenten eine Membranpumpe zur Umwälzung des Feedstroms, Drucksensoren zur Überwachung und Regulierung der transmembranen Druckdifferenz (TMP) mittels Regelventil, Durchflusssensoren für den Feedstrom und eine Steuerungseinheit.



Abbildung 19: Versuchsaufbau zur Leistungscharakterisierung der Rohrmodul-Adsorptions-Kombination



Abbildung 20: Versuchsaufbau für Langzeitversuche (LV) zur Charakterisierung der Rohrmodul-Adsorptions-Kombination

Abbildung 22 zeigt die Ergebnisse von drei Langzeitversuchen an drei aufeinanderfolgenden Tagen zur Eliminierung von Diclofenac mittels Inside-Out-Filtration. Die dabei eingesetzten Keramikmembranen mit 6/10 Geometrie wurden vor der Versuchsdurchführung nicht mit Aktivkohle in Kontakt gebracht, wodurch eine Porenverblockung ausgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass die Permeabilität innerhalb der ersten acht Stunden deutlich absinkt. Der Diclofenac-Rückhalt liegt am Beginn des Filtrationszyklus bei rund 30 %. Der Einbruch der Permeabilität von anfänglich rund 1000 L/(m² h bar) auf ca. 250 L/(m² h bar) wird auf eine Verblockung der Membranporen mit Aktivkohlepartikeln geringer Größe zurückgeführt. Die Analyse des eingesetzten Adsorbermaterials zeigte, dass die mittlere Partikelgröße innerhalb des Versuchs in Richtung kleinerer Durchmesser verändert wurde, möglicherweise durch Abrieb oder Desintegration von Aktivkohle. Aktivkohlepartikel im Mikrometermaßstab können in die Membranstruktur eindringen und zu einer Porenverblockung führen.

Abbildung 21 zeigt dahingehend die Auswirkungen der Filtration in einem mit GAK Epibon A 8x4 gefüllten Modul auf die Keramikmembranen.



Abbildung 21: Keramikmembranen vor- und nach der Filtration in einer GAK Epibon A 8x40 Rohrmodul-Adsorptions-Kombinationseinheit, oben unbenutzte Membran, unten Membran nach Langzeitversuch

Die erkennbare Verfärbung der Membran ist auf das Eindringen von Aktivkohlepartikeln in die Membran zurückzuführen und kann durch eine mechanische Oberflächenbehandlung nicht entfernt werden. Die Prozessführung ist dabei nur von untergeordneter Bedeutung – auch bei Rohrmembranen welche im Outside-in-Modus (Aktivkohle lumenseitig) betrieben wurden konnte die in Abbildung 21 dargestellte dauerhafte Verfärbung an der Membranaußenseite beobachtet werden. In Bezug auf die im Rahmen der Langzeitversuche durchgeführte Inside-out-Filtration lässt sich ableiten, dass Aktivkohlepartikel im Mikrometerbereich entgegen dem Permeatfluss in die Membran eindringen können und zu einer Porenverblockung sowie in weiterer Konsequenz zu einer Reduzierung der Permeabilität führen.

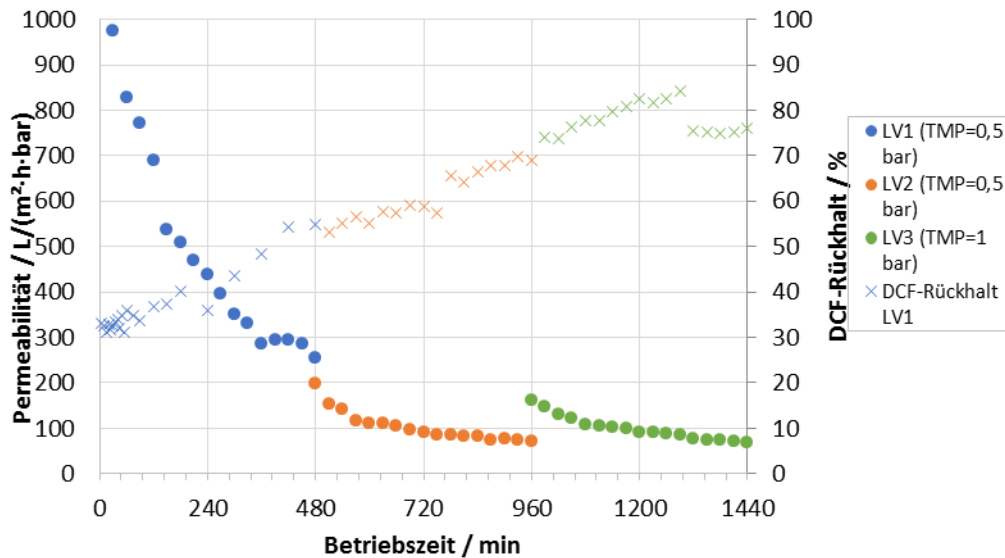


Abbildung 22: Leistungscharakterisierung der Rohrmodul-Adsorptions-Kombination mittels Langzeitversuche, mittlere Diclofenac (DCF) Konzentration im Feed von 11 mg/L, Inside-out-Filtration mit GAK Epibon A 8x40

Die Leistungscharakterisierung zeigt, dass dem Absinken der Permeabilität ein Anstieg des Diclofenac-Rückhalts gegenübersteht. Innerhalb der durchgeführten Betriebszeit wurde eine Erhöhung des DCF-Rückhalts von rund 30 auf über 80 % ermittelt. Dieser Anstieg kann auf eine höhere Verweilzeit des Permeats in der Aktivkohlepackung zurückgeführt werden, da ein Absinken der Permeabilität einen Anstieg der Verweilzeit in der Aktivkohlepackung zur Folge hat.

Die Ergebnisse in Abbildung 22 zeigen, dass sich der Trend hinsichtlich der einem Absinken der Permeabilität bei den Langzeitversuchen 2 und 3 fortsetzt, wobei ein Abflachen der Kurve und eine Stabilisierung bei rund 80 L/(m² h bar) erkennbar ist. Die Erhöhung der verwendeten transmembranen Druckdifferenz (TMP) von 0,5 auf 1 bar zwischen den Langzeitversuchen 2 und 3 führte nur zu einem kurzzeitigen Anstieg der Permeabilität, wobei anschließend wieder eine Stabilisierung bei rund 80 L/(m² h bar) ermittelt werden konnte.

Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse der Leistungscharakterisierung einer Rohrmodul-Adsorptions-Kombination im Inside-out-Betrieb bestehend aus 6/10 Keramikmembranen und GAK Epibon A 8x30. Die mittlere transmembrane Druckdifferenz beträgt 0,44 bar. Die keramischen Rohrmodule wurden vor der dargestellten Versuchsreihe nicht regeneriert, wodurch sich aufgrund bereits durchgeführter Versuche ein geringerer Startwert für die Permeabilität erklärt. Die Ergebnisse zeigen, dass die verwendete GAK-Aktivkohle einen deutlichen Einfluss auf die Leistungscharakteristik der Rohrmodul-Adsorptions-Kombination besitzt. Im direkten Vergleich zur GAK Epibon A 8x40 (Abbildung 22) erzielt das Kombinationsmodul mit GAK Epibon A 8x30 einen höheren Diclofenac-Rückhalt von rund 90 % und erreicht eine Stabilisierung der Filtratmenge bei rund 200-300 L/(m² h bar). Des Weiteren ist erkennbar, dass sowohl die Permeabilität als auch der Diclofenac-Rückhalt während des Versuchszeitraums annähernd gleichbleiben.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Partikelgröße der im Inside-out-Kombinationsmodul verwendeten Aktivkohle einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungscharakteristik besitzt. Eine Verringerung von 8x40 auf 8x30 resultiert in einer größeren aktiven Oberfläche pro Aktivkohlevolumen, wodurch sich der erhöhte Diclofenac-Rückhalt begründet. Eine weitere Verkleinerung der Aktivkohle in Richtung Pulveraktivkohle (PAK) wurde im Rahmen der Laborexperimente untersucht. Analog zu den bereits diskutierten Outside-in-Filtrationsversuchen resultiert die PAK in einer Verblockung der Aktivkohle-Rückhaltesiebe und daraus folgend in einem stark steigenden permeatseitigen Druckverlust was gegen eine technische Umsetzung spricht. Zudem wurde aufgrund der geringen Partikelgröße ein deutlich verstärktes Verblocken der Membranporen und dementsprechend eine Reduzierung der Permeabilität festgestellt.

Aus den durchgeführten Experimenten mit drei verschiedenen Aktivkohlegrößen kann gefolgert werden, dass mittels GAK Epibon A 8x30 die vielversprechendsten Ergebnisse hinsichtlich Permeabilität und Diclofenac-Rückhalt erreicht werden können. Bei allen Experimenten mit dem Rohrmodul-Adsorptions-Kombinationsmodul konnte ein ausgeprägtes Absinken der Permeabilität innerhalb der ersten Betriebsstunden beobachtet werden. In weiterer Konsequenz erfolgte eine Stabilisierung der Permeabilität, welche von der verwendeten Aktivkohlegröße beeinflusst wird.

Relevante Punkte beim Betrieb einer keramischen Rohrmodul-Adsorptions-Kombination ist die Regenerierbarkeit der Aktivkohle sowie der Rohrmembranen. Eine thermische Regenerierung der beladenen Aktivkohle ist möglich, sofern die Kohle aus dem Modul entfernt wird. Bei Modulen, die mit der Inside-out-Prozessführung betrieben werden, ist das Entfernen der Aktivkohle mit einem vertretbaren Aufwand realisierbar. Für eine Regenerierung der keramischen Rohrmembran sind prinzipiell verschiedene Möglichkeiten verfügbar. Ein in der Membrantechnik häufig angewendetes Prinzip, die Rückspülung, wurde für verschiedene Aktivkohlegrößen untersucht. Beim Rückspülen wird die Filtrationsrichtung für einen definierten Zeitraum gewechselt. Die Membran wird von der Permeatseite entweder mit Permeat oder Frischwasser durchströmt. Damit ist es häufig möglich eine Deckschicht von der aktiven Membranoberfläche zu entfernen. Durch die Entfernung dieses sogenannten reversiblen Foulings erhöht sich im anschließenden Filtrationsprozess die Permeatleistung der Membran. Das Prinzip des Rückspülens wurde für das Rohrmodul-Adsorptions-Kombinationsmodul untersucht.

Dabei wurden unterschiedliche Herangehensweisen gewählt:

- Klassische Rückspülung im laufenden Prozess: Die Filtrationsrichtung wird gewechselt und Permeat mit einem Druck von 2 bar durch die Membran gepumpt. Nachteilig für diese Variante ist die Tatsache, dass das Rückspülmedium die Aktivkohlepackung durchströmt und Mikropartikel in die poröse Membranstruktur eindringen können. Dieser Prozess wird zudem dadurch verstärkt, als dass asymmetrische Inside-out-Keramikmembranen auf der Außenseite eine porösere Struktur und damit eine vergrößerte Porengröße aufweisen. Die Ergebnisse weisen auf keine signifikante Erhöhung der Membranpermeabilität durch diese Rückspülvariante hin.
- Rückspülung der Membran nach entfernter Aktivkohlepackung: Um die Problematik der zuvor diskutierten Rückspülvariante zu reduzieren wurden die Keramikmembranen rückgespült nachdem die Aktivkohlepackung entfernt wurde. Analog zur ersten Rückspültechnik wurde Permeat mit einem Druck von 2 bar von der Außenseite durch die Membran gepumpt. Die Ergebnisse zeigen, dass auch mit dieser Prozessvariante keine signifikante Steigerung der Permeabilität erfolgt. Dies zeigt, dass das Prinzip der Rückspülung wenig geeignet ist, um Aktivkohlepartikel aus der asymmetrischen Membranstruktur zu entfernen.

- Überströmung der Membran mit Frischwasser: eine weitere Möglichkeit die Membran zu reinigen stellt die Überströmung mit Frischwasser bzw. die Filtration mit Frischwasser ohne Aktivkohlepackung dar. Dabei wird im Unterschied zu den beiden zuvor beschriebenen Prozessvarianten die Filtrationsrichtung nicht umgekehrt. Damit können bei einem erhöhten Feedvolumenstrom beispielsweise oberflächliche Membranverschmutzungen durch die resultierenden Scherkräfte entfernt und Porenverblockungen reduziert werden. Die Untersuchungsergebnisse zeigen allerdings auch für diese Reinigungsvariante keine signifikante Erhöhung der Permeabilität.

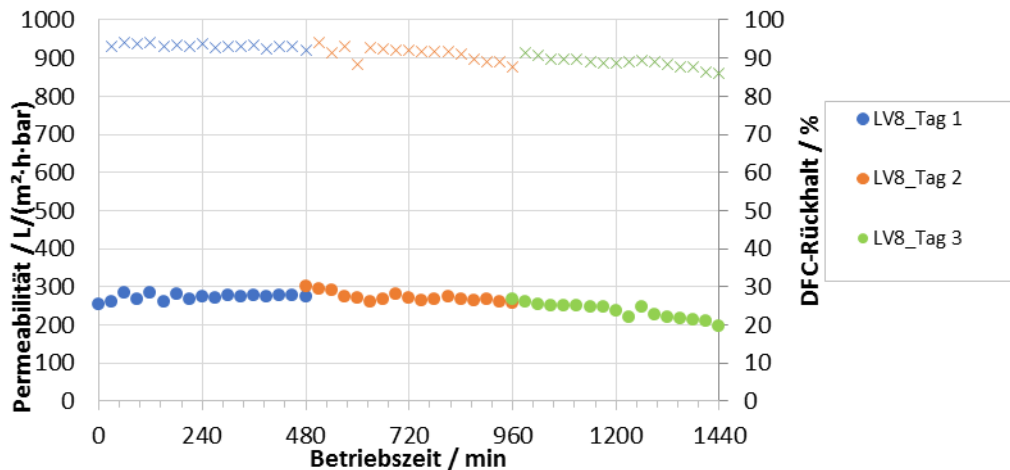


Abbildung 23: Leistungscharakterisierung der Rohrmodul-Adsorptions-Kombination mittels Langzeitversuche, mittlere Diclofenac (DCF) Konzentration im Feed von 19,7 mg/L, Inside-out-Filtration mit GAK Epibon A 8x30

Durch die Verwendung von keramischen Rohrmodulen ergibt sich im Gegensatz zu Polymermembranen die Möglichkeit einer thermischen Regenerierung. Dabei wird die in der Membranstruktur eingelagerte Aktivkohle thermisch zersetzt und damit entfernt. Abbildung 24 zeigt die thermische Behandlung eines Keramikmembranmoduls für mehrere Stunden bei 550 °C im Muffelofen. Nachteilig für die thermische Regenerierung ist die Zerstörung des Membranpottings, da bei diesen Temperaturen das verwendete Epoxidharz ebenfalls verascht wird (siehe Abbildung 24, rechts).



Abbildung 24: Thermische Behandlung des Keramikmembranmoduls im Muffelofen

Wie aus Abbildung 25 optisch hervorgeht, konnten die Aktivkohlepartikel von der Membranoberfläche entfernt werden. Durch die thermische Behandlung kann davon ausgegangen werden, dass auch Aktivkohlepartikel innerhalb der porösen Membranstruktur verascht und entfernt werden konnten. Allerdings erfordert die thermische Regenerierung einen mehrstufigen Prozess, denn wie in Abbildung 25 ersichtlich führen in der Aktivkohle enthaltenen Eisenverbindungen zur Bildung von Eisenoxid-Rückständen auf der Membranoberfläche. Diese können durch eine Behandlung mit Salzsäure anschließend entfernt werden. Für den durchgeführten thermischen Regenerierungsprozess wurden die keramischen Rohrmembranen für 48 Stunden in eine 6M Salzsäurelösung eingelegt und die Eisenoxid-Rückstände entfernt. Die gereinigten und regenerierten Keramikmembranen können anschließend wieder mittels Epoxidharz-Potting zu einem Membranmodul verarbeitet werden.

Experimentelle Untersuchungen in Bezug auf die thermische Regenerierung der keramischen Rohrmembranen haben gezeigt, dass Porenverblockung mit dem diskutierten Verfahren entfernt werden kann. Regenerierte Module zeigen eine vergleichbare Permeabilität zu unbenutzten neuwertigen Membranen desselben Typs.



Abbildung 25: Keramikmembranen nach erfolgter thermischer Behandlung bei 550 °C

Die Ergebnisse zeigen, dass keramische Rohrmodul-Adsorptions-Kombinationen prinzipiell regeneriert werden können. Dies ist im technischen Einsatz allerdings mit einem erhöhten Aufwand verbunden, da einerseits die Aktivkohlepackung und die Membranen getrennt voneinander regeneriert werden müssen und andererseits für die Membranregenerierung mehrere Arbeitsschritte erforderlich sind. Daraus abgeleitet gilt es die Möglichkeit einer zentralen Regenerierung der Membran-Adsorptions-Kombinationsmodule zu überprüfen, wodurch der Aufwand für das Betriebspersonal im technischen Betrieb auf ein Minimum reduziert werden könnte.

7.1.2 EVALUIERUNG MÖGLICHER VORREINUNGSSCHRITTE

Die Möglichen Vorreinigungsschritte wurden im Kapitel 6.2.1.3 beschreiben.

7.1.3 MÖGLICHKEITEN FÜR DIE REGENERATION FÜR DER BELADENEN ADSORBERMATERIALIEN IM PROZESS

Die Möglichkeiten der Regeneration richten sich in erster Linie nach dem eingesetzten Konzept. Für die Membran-Adsorbens-Kombination, kann das beladene Adsorbensmaterial entleert, regeneriert und wieder befüllt werden. Diese Art der Desorbierung ist grundsätzlich für beide Arten der Strömungsführung (inside-out für die Außen Befüllung und outside-in für die Lumenseite) denkbar. Für das Konzept der embedded-Membrane wird eine mögliche Regeneration der beladenen Kompositmembranen über thermogravimetrische Analyse, dynamische Differenzkalorimetrie und Solvent-Desorbierung untersucht.

7.2 MATERIALFINDUNG MEMBRAN

7.2.1 SCREENING VON POLYMEREN MEMBRANMATERIALIEN

In der Membrantechnik finden sowohl organische als auch anorganische Stoffe Verwendung als Membranmaterial. Organische Materialien (Polymere) zeichnen sich dabei speziell durch ihre große Vielfalt und kostengünstige Herstellung aus. Typische Vertreter von anorganischen Membranwerkstoffen sind Keramiken, welche sich durch eine hohe Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit auszeichnen. Nachteilig ist jedoch der deutlich höhere Preis.

Materialanforderungen:

- chemische und bakterielle Beständigkeit
- mechanische Festigkeit bei Montage, Transport und Lagerung
- Temperaturbeständigkeit
- Widerstandsfähigkeit bei der Reinigung (pH-Wert)
- Konstantes Betriebsverhalten
- Geringe Kosten

Klassische organische Membranmaterialien:

- PSU – Polysulfone
- PES – Polyethersulfone
- PVDF – Polyvinylidenfluorid
- PP – Polypropylen
- PA – Polyamid

Anorganische Membranmaterialien:

- Keramiken (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2)
- Metalle

Im Gegensatz zu den porösen Membranen werden die Stoffe nicht nur durch Größenausschluss, sondern auch durch elektrostatische Wechselwirkungen zurückgehalten. Eine Eigenschaft der Filtrationsmembranen ist zudem ihre Ionenselektivität. So können einwertige Ionen (z.B. Chlorid, Natrium) die Membran je nach Membrantyp meist passieren, während mehrwertige Ionen (z.B. Calcium, Magnesium, Sulfate) besser zurückgehalten werden. Der Rückhalt hängt dabei von der gewählten Membran, den Betriebsbedingungen sowie der Rohwasserqualität ab. Leistungsmindernde Effekte führen in der Praxis mehr oder weniger zu einer so genannten Verblockung der Membran und können dadurch die Effizienz von Membrantrennprozessen auf ein unwirtschaftliches Maß reduzieren. Diese Effekte wie beispielsweise Fouling sind abhängig von dem aufzubereitenden Rohwasser. Sind im Rohwasser suspendierte oder kolloidal gelöste Stoffe vorhanden, so führt dies zu einer Deckschichtbildung und somit zu einem zusätzlichen Widerstand der permeierenden Komponenten. Diese Art der Wechselwirkungen der Membran und Adsorptionsmaterialien werden für alle angedachten Konzepte über Langzeitversuche ermittelt.

7.3 MATERIALFINDUNG ADSORPTION

Für die Auswahl eines geeigneten Adsorptionsmittels zur Entwicklung des Membran-Adsorptions-Moduls wurde das Adsorptionsvermögen von unterschiedlichen Adsorbentien in Laborversuchen ermittelt. Nachfolgend sind die untersuchten Adsorptionsmittel und Spurenstoffe sowie die Versuchsmethodik und -ergebnisse beschrieben.

7.3.1 AUSWAHL DER UNTERSUCHTEN ADSORPTIONSMITTEL

Es wurden unterschiedliche Adsorptionsmittel auf ihre Eignung zur Entfernung von organischen Spurenstoffen untersucht. Diese sind in Tabelle 12 angeführt.

TABELLE 12 UNTERSUCHTE ADSORPTIONSMITTEL

Adsorptionsmittel	Bezeichnung	Beschreibung
Aktivkohle (Frischkohle)	Epibon A pulverisiert Epibon A granuliert	Braunkohle-Aktivkohle
Aktivkohle (Frischkohle)	Hydraffin CC pulverisiert	Kokosnussschale-Aktivkohle
Aktivkohle (Reaktivat)	Epibon A pulverisiert	Reaktivierte Braunkohle-Aktivkohle
Vergaserkohle (Kohle aus Biomassevergasung)	Vergaserkohle Hatlerdorf	Kohle aus Biokohle-Holzvergasungsanlage in Hatlerdorf
Vergaserkohle (Kohle aus Biomassevergasung)	Vergaserkohle Vorau	Kohle aus Holzverstromungsanlage in Wenigzell
Zeolith	inzeo mono 80 (feinkörnig) inzeo mono 0,5/1,0 (grobkörnig)	Natürlicher Zeolith
Zeolith	inzeo duo 15/5 H4	Modifizierter natürlicher Zeolith
Zeolith	Köstrolith® 13XBFK	Synthetischer Zeolith

Gemäß Projektbeschreibung waren beim Screening der Adsorptionsmittel Aktivkohle, Zeolithe und Metal Organic Frameworks (MOFs) angedacht. Da Vergaserkohle jedoch ein potentiell höheres Adsorptionsvermögen für organische Spurenstoffe im Vergleich zu MOFs aufweist und die Wiederverwendung von heimischer Vergaserkohle im Sinne der Regionalität und Kreislaufwirtschaft erstrebenswert ist, wurde im Zuge des Projekts die Eignung von Vergaserkohle als potentielle Alternative zu herkömmlicher Aktivkohle untersucht. Durch die Nutzung von Vergaserkohle als Low-Cost-Adsorbent können Abfälle vermieden und somit Ressourcen geschont werden. Da die Adsorptionskapazität von Vergaserkohle vermutlich von der zugrundeliegenden Verfahrenstechnik (und damit vom organischen Gehalt) abhängt und unterschiedliche Anlagen unterschiedliche Qualitäten liefern, wurden Vergaserkohlen von drei unterschiedlichen Anlagen untersucht. Durch die Untersuchung der verschiedenen Vergaserkohlen konnten auch die Versuchsergebnisse abgesichert werden.

Granulierte Aktivkohle kann nach dem Einsatz im Adsorptionsprozess thermisch reaktiviert und als Adsorbens wiederverwendet werden. Reaktivate stellen eine kostengünstige und somit wirtschaftliche Alternative zu vergleichbaren Frischkohlen dar, speziell da bei Anwendung im Abwasserbereich auch ursprünglich im Trinkwasserbereich eingesetzte Kohlen verwendet werden können.

Um die Auswirkungen der Reaktivierung (Desorption und neuerliche Wasserdampfaktivierung) von Aktivkohle auf das Spurenstoffadsorptionsvermögen darzustellen, wurde die Aktivkohle Epibon A als Frischkohle und Reaktivat untersucht. Der Vergleich soll zeigen, ob durch den Prozess der Reaktivierung das ursprüngliche Adsorptionsvermögen der Aktivkohle wiederhergestellt werden kann.

Auch bei den Zeolithen wurden unterschiedliche Arten untersucht. Es wurde die Adsorptionskapazität von einem natürlichen, einem modifiziert natürlichen und einem synthetischen Zeolith ermittelt.

Um den Einfluss der Korngröße auf das Adsorptionsvermögen darzustellen, wurde die Aktivkohle Epibon A in granulierter und pulverisierter Form untersucht. Weiters wurde der natürliche Zeolith (inzeo mono) in zwei unterschiedlichen Korngrößen untersucht.

7.3.2 AUSWAHL UND ANALYSE DER UNTERSUCHTEN SPURENSTOFFE

Die Charakterisierung der Adsorptionsmittel erfolgte anhand von vier Indikatorsubstanzen, die auf Grundlage des Leitfadens Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf – Ergebnisse des RiSKWa-Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“ (Jekel & Dott 2013) ausgewählt wurden. Tabelle 13 stellt die auf Basis ihrer Adsorbierbarkeit an Aktivkohle ausgewählten Indikatorsubstanzen tabellarisch dar. Im Zuge des Projekts wurden als Vertreter der sehr gut bis gut adsorbierbaren Prozessindikatoren Benzotriazol und Carbamazepin sowie als Vertreter von Substanzen mit mittlerer bis schlechter Adsorbierbarkeit an Aktivkohle Acesulfam K und Sulfamethoxazol untersucht.

TABELLE 13 INDIKATORSUBSTANZEN FÜR DIE ADSORBIERBARKEIT AN AKTIVKOHLE

Adsorbierbarkeit an Aktivkohle *)	Indikatorsubstanz	Beschreibung
Sehr gut bis gut	Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel
Sehr gut bis gut	Carbamazepin	Antiepileptikum
Mittel bis schlecht	Acesulfam K	Süßstoff
Mittel bis schlecht	Sulfamethoxazol	Antibiotikum

*) gemäß Jekel and Dott (2013)

7.3.3 SPURENSTOFFANALYTIK

Für die Bestimmung der Spurenstoffe wurde eine LC/MS-Methode mit Online-SPE verwendet. Dafür wurden 10 mL-Proben in einer Online-Kartusche angereichert, mit Lösungsmittel eluiert, in der chromatographischen Säule getrennt und mittels Massenspektrometer detektiert.

Die LC/MS-Parameter für die Bestimmung der Spurenstoffe sind nachfolgend angeführt:

– Online SPE-Kartusche:

Strata-X Mercury;
Phenomenex;
25 µm Porengröße;
20 x 2,0 mm

– Chromatographische Trennsäule:

Luna Reversed Phase;
5 µm C18;
150 x 3,0 mm

– Eluent:

A: 0,1% (v/v) Essigsäure in H₂O
B: 0,1% (v/v) Essigsäure in Acetonitril

– Eluentprogramm:

Fließgeschwindigkeit: 0,80 mL/min
Injektionsvolumen: 10 mL
Druck: ca. 130 bar

Zum Detektieren wurde ein Massenspektrometer von „ab sciex“ (QTRAP 3200) im ESI-Modus verwendet:

– Temperatur bei der Ionisierung: 500 °C

– Ion-Spray: -4500 (5500) V

– Messzeit: ca. 18 min

Abbildung 26 zeigt ein Beispiel-Chromatogramm für die Bestimmung der Spurenstoffe im positiven Ionisationsmodus.

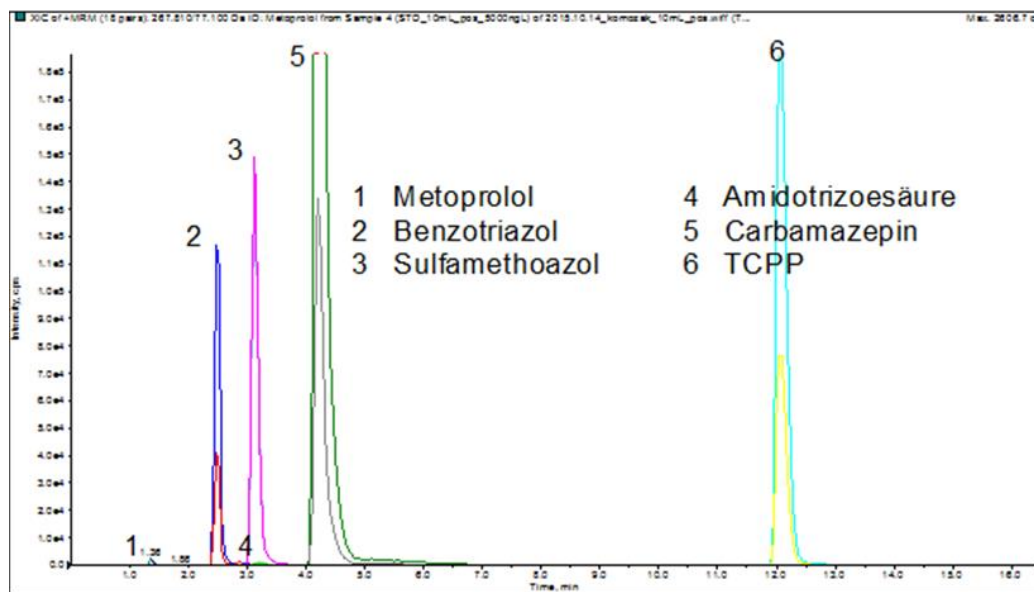


Abbildung 26 Beispiel-Chromatogramm für die Spurenstoffbestimmung im ESI-Modus (positiver Ionisationsmodus)

Die nach DIN 32645 errechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (LOD = limit of detection, LOQ = limit of quantification) der im Projekt analysierten Spurenstoffe sind in Tabelle 14 angeführt. Der Tabelle kann auch der Ionisationsmodus, die Retentionszeit (t_R), die spezifischen Massenübergänge sowie das Signal-to-Noise-Verhältnis entnommen werden. Es muss angemerkt werden, dass die angeführten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen noch niedriger liegen, wenn man das in der Chromatographie übliche Signal-to-Noise-Verhältnis (S/N) betrachtet (Kromidas 2011).

TABELLE 14 IONISATIONSMODUS, RETENTIONSZEIT (T_R), SPEZIFISCHE MASSENÜBERGÄNGE ($Q1/Q3$), NACHWEIS- (LOD) UND BESTIMMUNGSGRENZEN (LOQ) SOWIE SIGNAL-TO-NOISE-VERHÄLTNIS (S/N)

Spurenstoff	Ionisationsmodus	t_R [min]	$Q1/Q3$	LOD [ng/L]	LOQ [ng/L]	S/N [40 ng/L]
Benzotriazol	positiv	2,2	120,1/92,2	88	166	499
Carbamazepin	positiv	3,1	237,2/193,3	112	211	1540
Sulfamethoxazol	positiv	2,4	254,1/156,2	147	274	3230
Acesulfam K	negativ	6,3	161,8/81,9	112	210	10

7.3.4 VERSUCHSMETHODIK

Für die Ermittlung des Spurenstoffadsorptionsvermögens der zuvor beschriebenen Adsorptionsmittel (siehe Tabelle 12) wurden im Labor Batchversuche (Schüttelversuche) mit Leitungswasser und Kläranlagenablauf unter Zugabe von den in Tabelle 14 angeführten Indikatorsubstanzen (Einzelstoffspiking) durchgeführt.

Bei den Versuchen wurden unterschiedliche Mengen an Adsorptionsmittel mit einer konstanten Anfangskonzentration des zu untersuchenden Spurenstoffs versetzt. Die Adsorbensmengen (siehe Tabelle 15) wurden in Abhängigkeit des zu erwarteten Adsorptionsvermögens, das vom jeweiligen Adsorptionsmittel und Spurenstoff abhängt, gewählt.

Die unterschiedlichen Mengen des zu untersuchenden Adsorbens wurden mittels Präzisionswaage in gereinigte Glaskolben (Erlenmeyerkolben) eingewogen und mit einem definierten Volumen des zu untersuchenden Mediums (Leitungswasser, Kläranlagenablauf) vermischt. Aus Redundanzgründen und für die Identifizierung von Ausreißern wurden je Adsorbensmenge drei parallele Wiederholungen durchgeführt. Den Aktivkohle-Wasser-Suspensionen wurden die ausgewählten Spurenstoffe zudosiert (Zielkonzentration 1 mg/L, Einzelstoffspiking).

Danach wurden die Kolben mittels Parafilm zur Vermeidung von Verdunstung verschlossen. Die Suspensionen wurden auf einem Horizontalschüttler (150 U/min) bis zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichts (18 h) bei Raumtemperatur (ca. 25 °C) kontinuierlich geschüttelt. Nach der Schüttelzeit wurden Proben entnommen und zur Abtrennung der Aktivkohle mittels Papierfilter (Porengröße 11 µm) filtriert. Die Spurenstoffrestkonzentrationen, mit denen die Aktivkohlebeladungen berechnet werden können, wurden mittels LC/MS-Methode mit Online-SPE (siehe Kapitel 7.3.2) analysiert. Die ermittelten Restkonzentrationen wurden in Abhängigkeit von den untersuchten Adsorbensmengen dargestellt. Die Versuche wurden mit Leitungswasser und kommunalem Kläranlagenablauf durchgeführt, da dadurch auch der konkurrierende Einfluss der organischen Hintergrundmatrix im Kläranlagenablauf auf das Spurenstoffadsorptionsvermögen ermittelt werden kann.

TABELLE 15 UNTERSUCHTE ADSORBENSMENGEN (IN MG/L)

Adsorbens	Medium	Leitungswasser, gespiked	Kläranlagenablauf, gespiked
Aktivkohle Epibon A (Frischkohle), pulverisiert		0/10/20/50*)	0/10/20/50*)
Aktivkohle Epibon A (Frischkohle), granuliert		0/20/50/100/250	-
Aktivkohle Epibon A (Reaktivat), pulverisiert		0/10/20/50*)	0/10/20/50*)
Aktivkohle Hydrarffin CC (Frischkohle), pulverisiert		0/10/20/50*)	0/10/20/50*)
Vergaserkohle Hatlerdorf		0/10/20/50*)	-
Vergaserkohle Vorau		0/10/20/50*)	-
Zeolith inzeo mono, feinkörnig		0/10/20/50/100/250/500	0/10/20/50/100/250/500
Zeolith inzeo mono, grobkörnig		0/10/20/50/100/250/500/1000	-
Zeolith inzeo duo		0/10/50/100	-
Zeolith Köstrolith®		0/10/50/100	-

*) 0/20/50/100 mg/L für Acesulfam K

7.3.5 VERSUCHSERGEBNISSE

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Schüttelversuche zur Bestimmung der Adsorptionseigenschaften beschrieben. Die Abbildungen zeigen die Restkonzentrationen der untersuchten Spurenstoffe in Abhängigkeit der unterschiedlichen Adsorbensmengen.

Abbildung 27 zeigt die Versuchsergebnisse der beiden untersuchten **Aktivkohlen** (Epibon A und Hydr Raffin CC) in Leitungswasser, in Abbildung 28 sind die Ergebnisse im Kläranlagenablauf dargestellt. Wie beschrieben, wurde Epibon A als Frischkohle und als Reaktivat untersucht. Die Abbildungen zeigen, dass sowohl im Leitungswasser als auch im Kläranlagenablauf für die sehr gut bis gut adsorbierbaren Indikatorsubstanzen (Benzotriazol und Carbamazepin) im Vergleich zu den Spurenstoffen, die eine mittlere bis schlechte Adsorbierbarkeit an Aktivkohle aufweisen (Acesulfam K und Sulfamethoxazol), geringere Restkonzentrationen erreicht werden. Der Vergleich der Versuchsergebnisse in Leitungswasser und Kläranlagenablauf zeigt, dass die Restkonzentrationen der untersuchten Spurenstoffe im Kläranlagenablauf höher liegen, was auf die Verringerung des Spurenstoffadsorptionsvermögens durch die DOC-Konkurrenz im Kläranlagenablauf zurückzuführen ist. Durch die im Kläranlagenablauf vorhandene organische Hintergrundmatrix kommt es zu einer Verringerung der für die Spurenstoffe verfügbaren Adsorptionsplätze.

Die Abbildungen zeigen, dass mit den beiden untersuchten Aktivkohlen ähnliche Restkonzentrationen erreicht werden und diese somit ein ähnliches Adsorptionsvermögen aufweisen. Substanzabhängig kann es jedoch zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen, so wurden beispielsweise für Sulfamethoxazol mit Hydr Raffin CC im Vergleich zu Epibon A in Leitungswasser geringere Restkonzentrationen erreicht.

Der Vergleich des **Aktivkohlereaktivats** mit der Frischkohle zeigt auch ähnliche Restkonzentrationen, wobei es auch hier substanzabhängig zu unterschiedlichen Ergebnissen kam (z.B. Sulfamethoxazol in Leitungswasser oder Benzotriazol in Leitungswasser/Kläranlagenablauf). Es ist somit davon auszugehen, dass durch eine Reaktivierung das ursprüngliche Adsorptionspotential fast vollständig wiederhergestellt werden kann und reaktivierte Aktivkohle somit eine geeignete Alternative zu Frischkohle darstellt, wobei die Versuchsergebnisse mit weiteren Vergleichsuntersuchungen von anderen Frischkohlen und Reaktivaten abgesichert werden sollten.

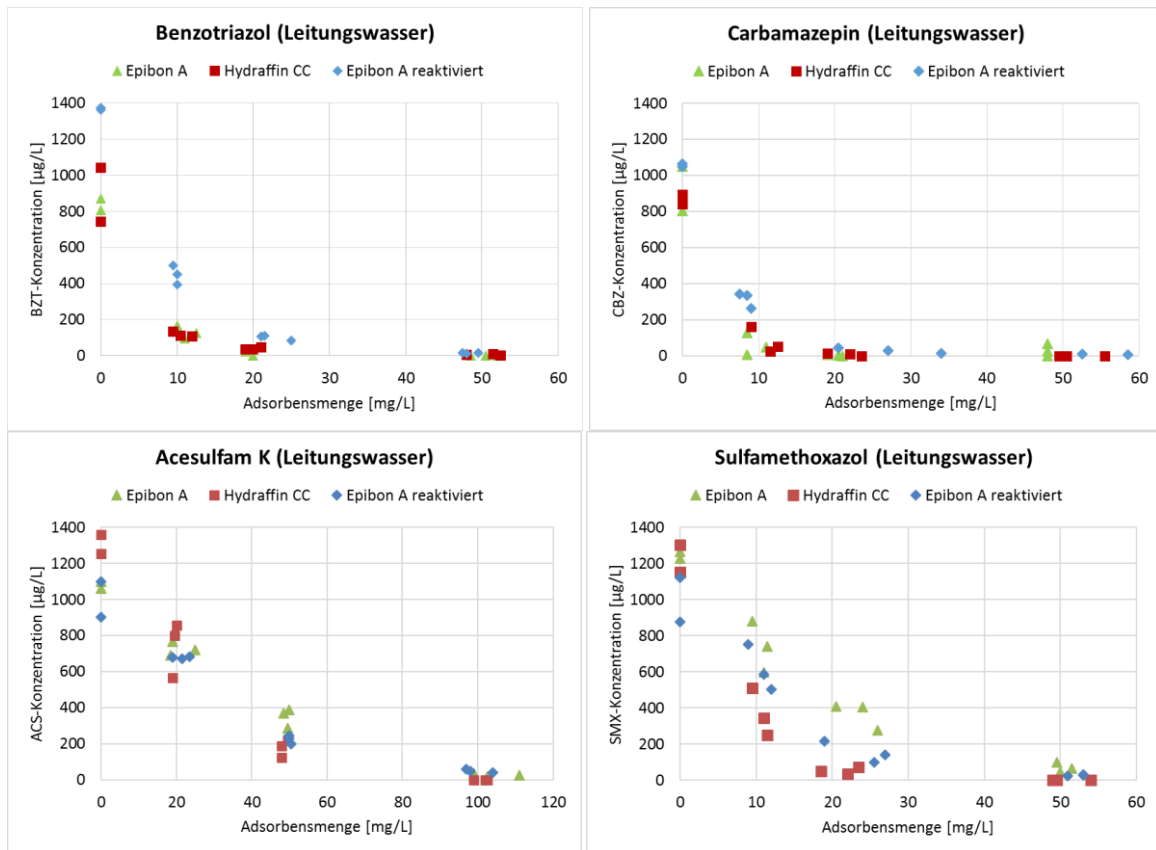


Abbildung 27 Spurenstoffadsorptionsvermögen von Aktivkohle in Leitungswasser (Hinweis: unterschiedliche x-Achsen bei Acesulfam K)

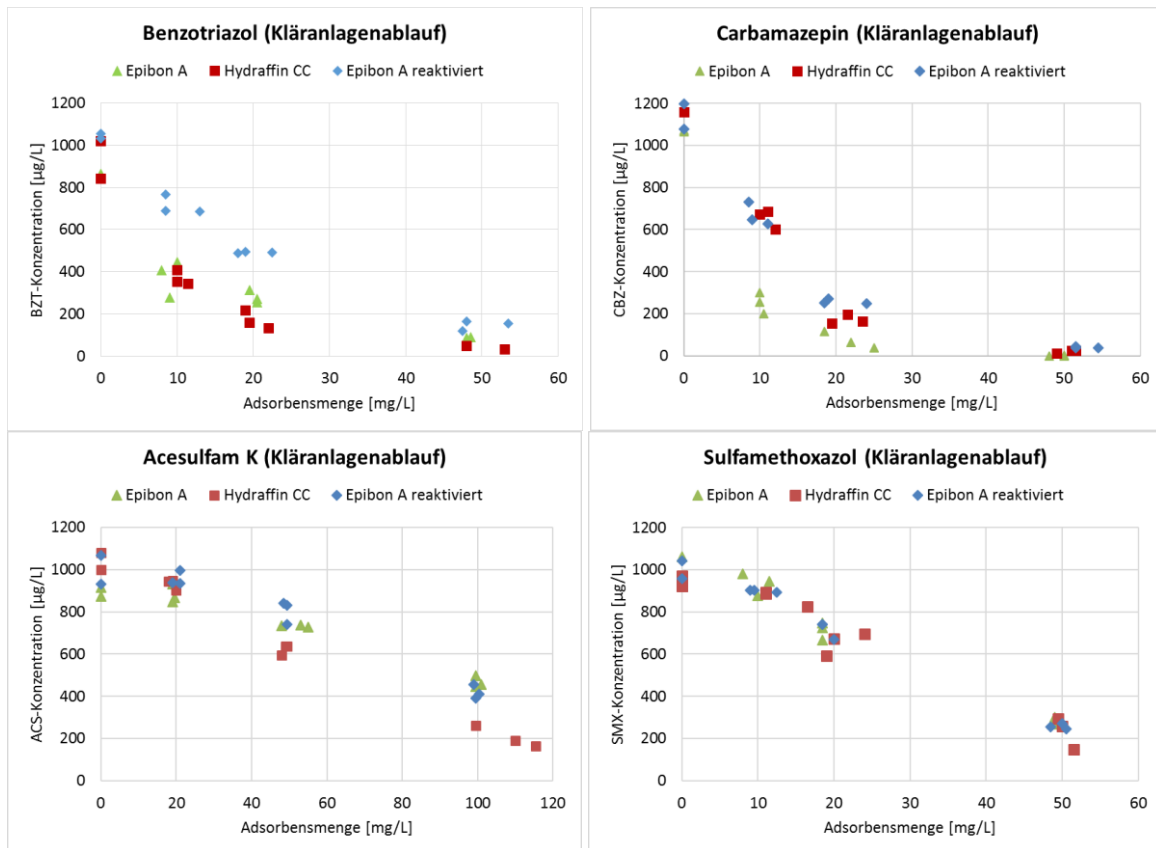


Abbildung 28 Spurenstoffadsorptionsvermögen von Aktivkohle in Kläranlagenablauf (Hinweis: unterschiedliche x-Achsen bei Acesulfam K)

Abbildung 29 zeigt die Restkonzentrationen in Abhängigkeit von der Adsorbensmenge für die untersuchten **Vergaserkohlen** im Vergleich zur Aktivkohle Epibon A in Leitungswasser. Die Ergebnisse zeigen, dass die untersuchten Vergaserkohlen im Vergleich zur Aktivkohle kein bzw. ein deutlich geringeres Adsorptionsvermögen der untersuchten Spurenstoffe aufweisen. Während die Vergaserkohle „Vorau“, die aus einer Holzverstromungsanlage stammt, für Benzotriazol, Acesulfam K und Sulfamethoxazol keine adsorptive Entfernung zeigte, lag die adsorptive Entfernung für Carbamazepin bei einer Adsorbensmenge von 50 mg/L bei ca. 80%. Da die ermittelten Entfernungsgrade bereits in Leitungswasser vergleichsweise gering waren, wurden die Vergaserkohlen in Kläranlagenablauf nicht getestet.

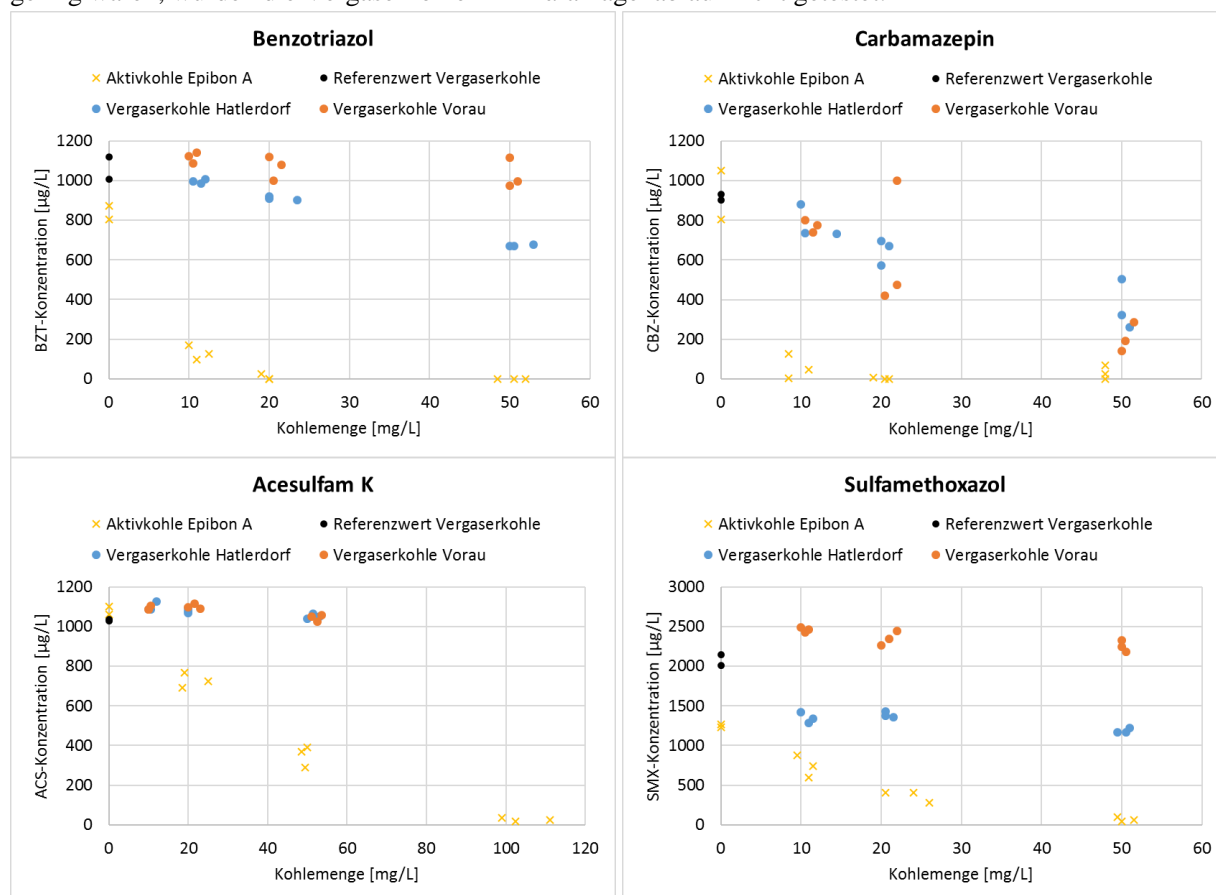


Abbildung 29 Spurenstoffadsorptionsvermögen von Vergaserkohle im Vergleich zu Aktivkohle in Leitungswasser (Hinweis: unterschiedliche x-Achsen bei Acesulfam K und unterschiedliche y-Achsen bei Sulfamethoxazol)

In Abbildung 30 sind die Restkonzentrationen der untersuchten Spurenstoffe in Abhängigkeit von den untersuchten Zeolithmengen in Leitungswasser dargestellt. Das Adsorptionsvermögen des natürlichen Zeoliths (inzeo mono) wurde anhand der Spurenstoffe Carbamazepin und Acesulfam K beurteilt, während für die beiden anderen Zeolithe (inzeo duo und Köstrolith) die Restkonzentrationen für die in Tabelle 13 angeführten Indikatorsubstanzen ermittelt wurde. Die Abbildungen zeigen, dass selbst bei den vergleichsweise hohen Mengen (100 mg/L) der untersuchten Zeolithe keine Entfernung von den untersuchten Spurenstoffen stattfand. Basierend auf diesen Ergebnissen ist Zeolith in Hinblick auf die Entfernung von organischen Spurenstoffen keine geeignete Alternative zu herkömmlicher Aktivkohle.

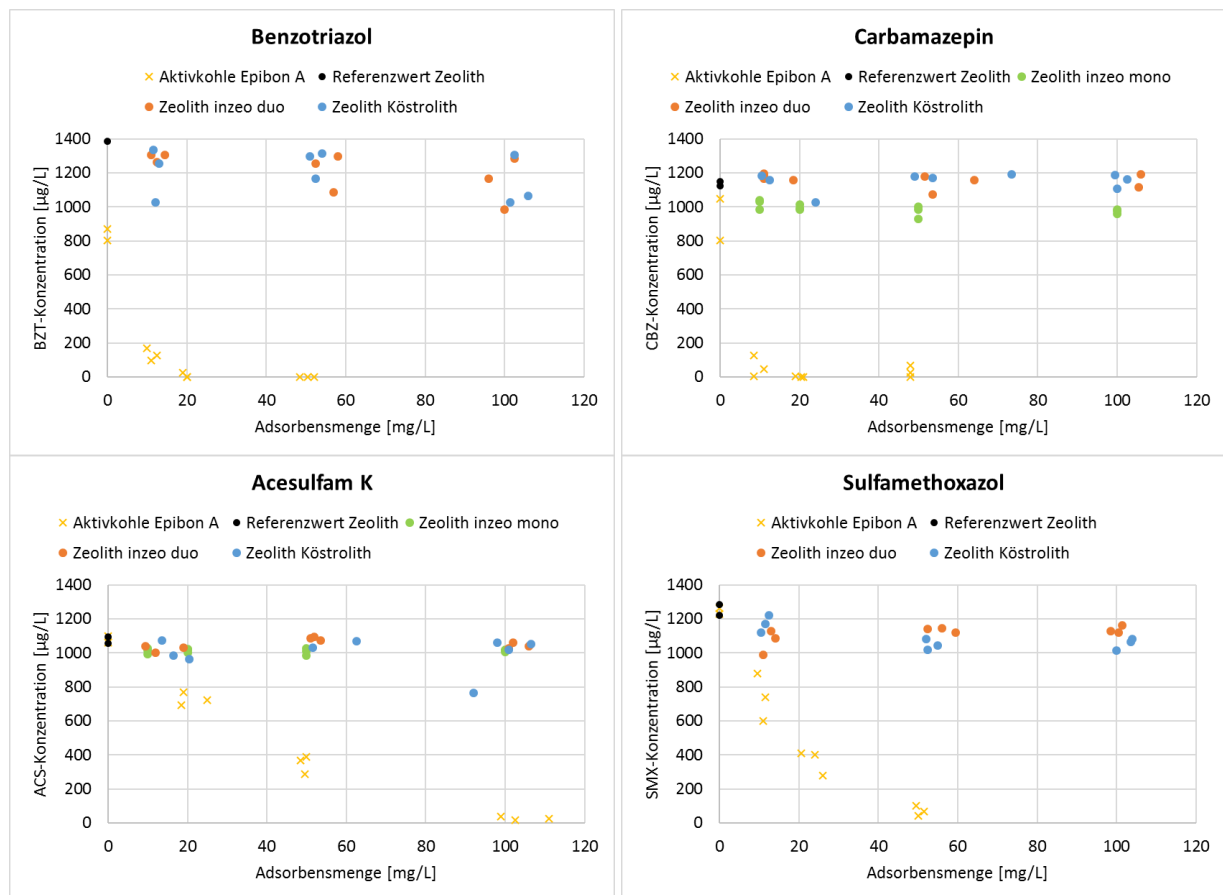


Abbildung 30 Spurenstoffadsorptionsvermögen von Zeolithen im Vergleich zu Aktivkohle in Leitungswasser (Hinweis: unterschiedliche x-Achsen bei Acesulfam K)

7.3.6 UNTERSUCHUNG DER AUSWIRKUNG VERSCHIEDENER KORNGRÖßEN AUF DAS ADSORPTIONSVERHALTEN

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Schüttelversuche, mittels derer der **Einfluss der Partikelgröße** auf das Adsorptionsvermögen untersucht wurde, dargestellt. Die Korngröße ist aus zwei Gründen für die Entwicklung des Membran-Adsorptions-Moduls von Bedeutung. Erstens hat die Korngröße einen Einfluss auf die Adsorptionskinetik und somit auf das Adsorptionsverhalten, da die Adsorptionsgeschwindigkeit mit sinkender Partikelgröße steigt und das Adsorptionsgleichgewicht somit schneller erreicht wird. Weiters hat die Partikelgröße auch einen Einfluss auf den Partikelrückhalt. Durch den Einsatz von geringeren Korngrößen steigt der Rückhalt von Partikeln aus dem Abwasser, es kann zur hydraulischen Verblockung führen. Eine feinere Körnung bewirkt prinzipiell eine schnellere Verblockung als eine gröbere, d.h. es sind beim Einsatz von feineren Körnungen auch häufigere Rückspülungen notwendig. Beide Kriterien – optimale Adsorption und Feststoffelimination – müssen bei der Entwicklung des Moduls gegeneinander abgewogen werden.

Der Einfluss der Korngröße auf das Adsorptionsverhalten wurde an unterschiedlichen Adsorptionsmitteln getestet, es wurde eine Aktivkohle (Epibon A) und ein Zeolith (inzeo mono) in unterschiedlichen Korngrößen untersucht. Die Versuche wurden in Leitungswasser durchgeführt.

Die Ergebnisse der Versuche mit Aktivkohle sind in Abbildung 31 dargestellt. Die untersuchte Aktivkohle (Epibon A, Fa. Donau Carbon) weist in granulierter Form eine Soll-Körnung von 8 x 30 mesh auf, was einer Soll-Korngröße von 0,6-2,36 mm entspricht. Nach Angaben des Herstellers liegt der mittlere Korndurchmesser gemäß Siebanalyse bei 1,45 mm. Die pulverisierte Form der Aktivkohle wurde vom Hersteller mittels Labormühle erzeugt.

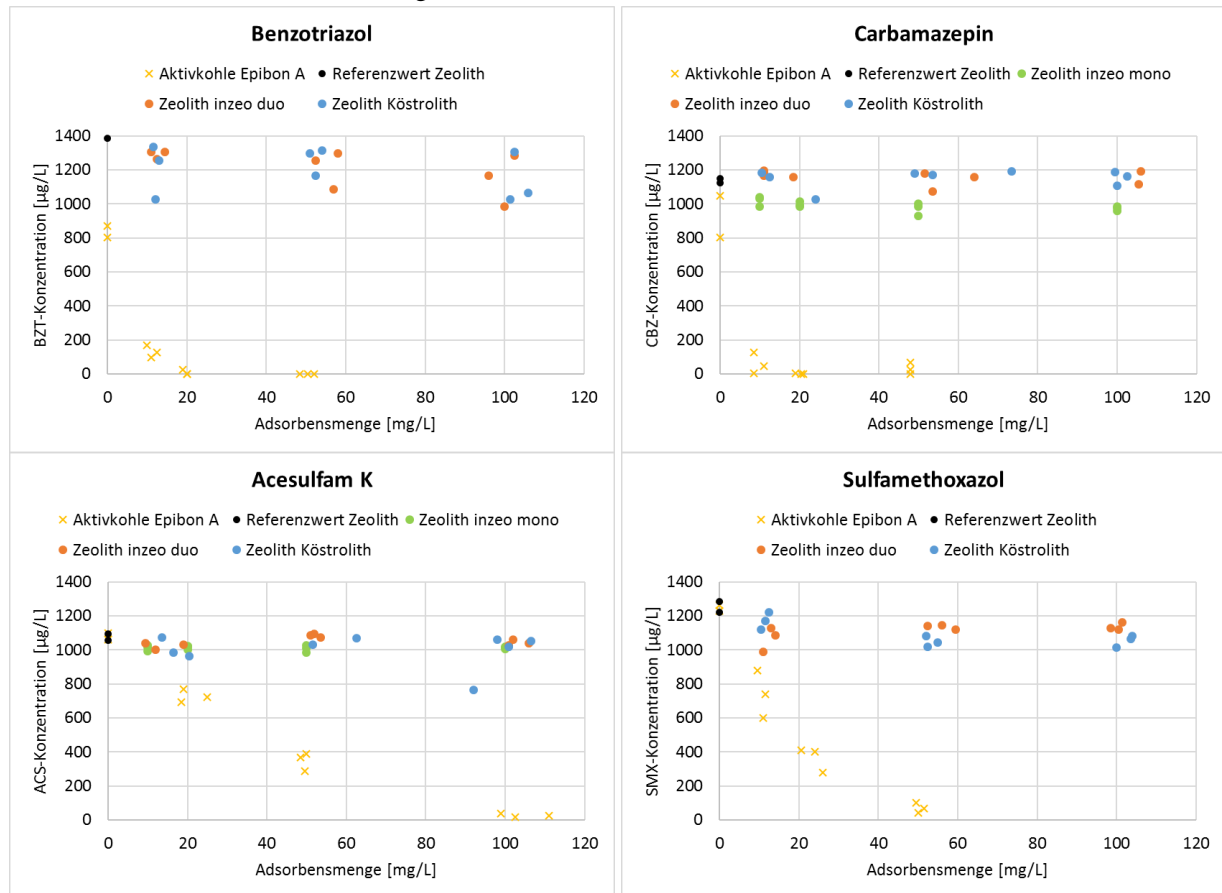


Abbildung 31 Spurenstoffadsorptionsvermögen von Zeolithen im Vergleich zu Aktivkohle in Leitungswasser (Hinweis: unterschiedliche x-Achsen bei Acesulfam K)

Tabelle 16 zeigt die Korngrößenverteilung der im Projekt verwendeten Sorptionsmaterialien.

TABELLE 16 PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

Sample Name:	Particle size distribution		
	d_{10} / μm	d_{50} / μm	d_{90} / μm
P_1 Vergaserkohle	10	40	155
P_2 PyrolysekohleVoraus	8	42	190
P_3 Zeolith KöstroLith 13 XBF +US	1,6	6	35
P_4 Zeolith_inzeo duo +US	1,4	5	13
P_5 Zeolith mono 80 +US	2,3	16	83
P_8 AK Epibon A gemahlen	6,5	5,7	150
P_9 AK Hydraffin CC gemahlen	2,7	11	170

Die Ergebnisse zeigen, dass nach 18 Stunden Equilibrierungszeit mit der Aktivkohle in pulverisierter Form geringere Restkonzentrationen der untersuchten Spurenstoffe als mit der Aktivkohle in granulierter Form erreicht wurden.

Basierend auf den Versuchsergebnissen ist davon auszugehen, dass Aktivkohle mit geringerer Korngröße ein höheres Adsorptionsvermögen aufweist und die Korngröße einen wesentlichen Einflussparameter auf die Adsorption hat. Es muss jedoch angemerkt werden, dass das Adsorptionsgleichgewicht bei granulärer Aktivkohle nach 18 Stunden vermutlich noch nicht erreicht wird und bei höheren Equilibrierungszeiten möglicherweise geringere Restkonzentrationen erreicht werden können.

Der Einfluss der Korngröße auf die Adsorptionsgeschwindigkeit kann in entsprechenden Kinetikversuchen untersucht werden. Da dies jedoch nicht Gegenstand des vorliegenden Projekts ist, wurden im Zuge dessen nur Untersuchungen zur Ermittlung der Equilibrierungszeit durchgeführt, mittels derer die Zeit, die für die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts notwendig ist, ermittelt wurde. Die Versuche mit pulverisierter Aktivkohle (Epibon A) zeigen, dass das Adsorptionsgleichgewicht, das sich zwischen der Konzentration des Adsorbats an der Oberfläche des Adsorbens und der Konzentration in dem umgebenden Medium einstellt, innerhalb von 18 Stunden erreicht wird.

Für die CFD Simulation mussten die Kinetik Daten ermittelt werden. Dafür wurden Schüttelversuche laut Beschreibung aufgesetzt und an mehreren Zeitpunkten Proben entnommen. Ebenfalls wurde die Freundlich Isotherme für Diclofenac in deionisiertem Leitungswasser ermittelt.

In Abbildung 32 ist ersichtlich, dass eine höhere Konzentration an Aktivkohle in Lösung zu einer schnelleren Adsorption von Diclofenac führt. Bereits mit einer Konzentration von 300 mg/l Aktivkohle konnten 1100 µg/l Diclofenac in 28 Stunden restlos entfernt werden. Die Freundlich Isotherme ist in Abbildung 33 abgebildet.

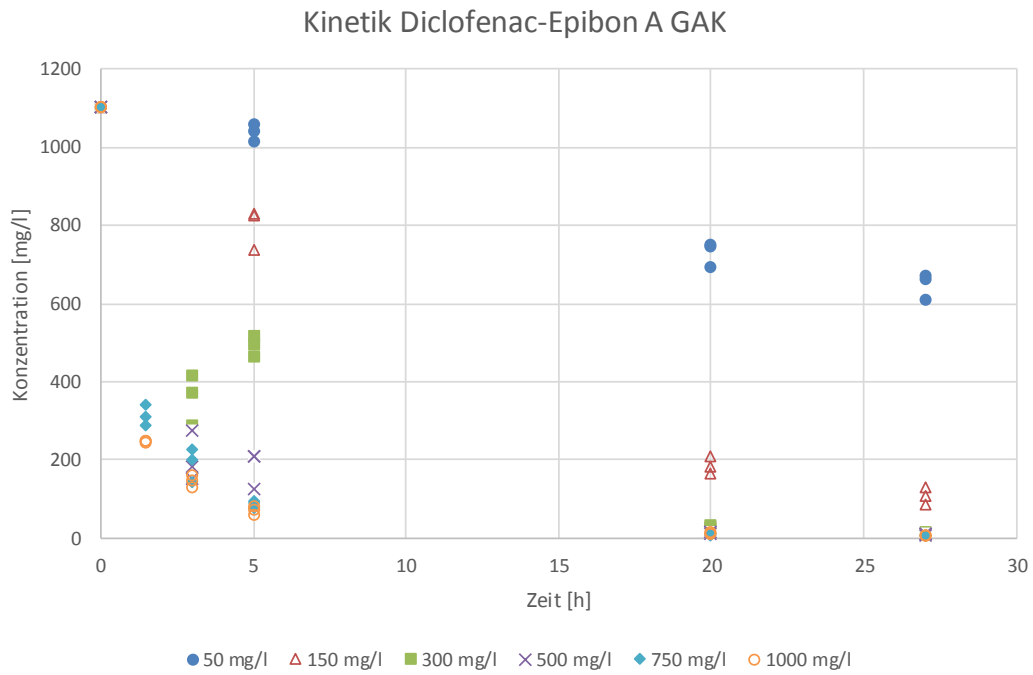


Abbildung 32: Abnahme der Konzentration von Diclofenac in deionisiertem Trinkwasser in Abhängigkeit von der Konzentration an Aktivkohle in der Lösung

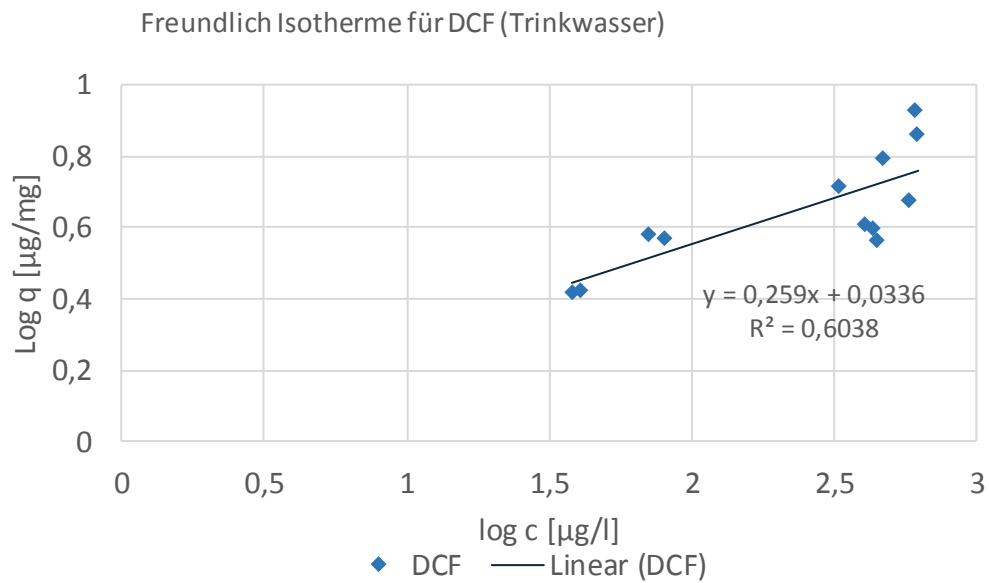


Abbildung 33: Abbildung der Freundlich Isotherme von Diclofenac an Epibon A- GAK

7.4 BASIC ENGINEERING UND PROZESSSIMULATION

Das Basic Engineering und die Prozesssimulation erfolgten im Projekt für das skizzierte Labormuster eines Membran-Adsorptions-Moduls, in der das Adsorptionsmaterial zwischen Membranen und Außenhülle des Moduls eingefüllt wurde. Im Basic Engineering wurde eine Abwasserreinigung mittels hybridem Membran-Adsorptionsprozess modelliert. Aufbauend auf den Eigenschaften des Ablaufs aus der dritten Reinigungsstufe wurden notwendige Vorreinigungsschritte definiert und mögliche Varianten auf ihre Eignung hin bewertet. Davon wurde eine geeignete Variante in das Modell der vierten Reinigungsstufe miteinbezogen.

Der Prozess wurde mithilfe einer Prozesssimulation untersucht, um Parameter wie die Energiebilanz der gesamten vierten Reinigungsstufe inkl. Vorreinigungsschritte sowie die benötigte Membranfläche und Adsorbensmenge abschätzen zu können. Dafür wurden insbesondere die vom iwr und MCI durchgeführten Versuche herangezogen. Die in der Prozesssimulation ermittelten Werte wurden zur Ableitung der Scale-up Kriterien und Abschätzung der Betriebs- und Investmentkosten verwendet.

7.4.1 BASIC ENGINEERING

7.4.1.1 BASIC ENGINEERING - LABORVERSUCHE

Grundsätzlich werden drei prinzipielle Konzepte im Bereich Basic Engineering – Membranentwicklung (Kapitel 7.1) untersucht. Neben der Membranbeschichtung wird die direkte Einbettung des Adsorbentmaterials in der Polymermatrix angestrebt. Dabei wird im ersten Schritt die Polymerlösung bestehend aus Hauptpolymer, Zusatzpolymer (zur Porenbildung) und Lösungsmittel hergestellt. Die Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile richtet sich in erster Linie an die Membrangeometrie, welche durch das rheologische Verhalten beeinflusst wird. Für die erste Evaluierung der Wirksamkeit werden die Membranen als Flachmembrane hergestellt. Hierfür wird die Polymerlösung mit definierten Mengen an Adsorbentmaterial versetzt und homogenisiert. Anschließend wird die mit dem Adsorbent versetzte Polymerlösung durch Ausstreichen auf beispielsweise einer Glasplatte in die Membranform überführt. Beim Kontakt mit einem Nichtlösungsmittel (Bspw. Wasser bei 20°C) kommt es zur gewünschten Phasentrennung und es bildet sich die typische asymmetrische Struktur.

Ausgehend aus den gewonnenen Erkenntnissen der Flachmembranherstellung können diese auf die Herstellung der Hohlfaser- und Kapillarmembranen adaptiert werden. Für das in 7.4 angedachte Labormuster der Membran-Adsorptions-Kombination werden grundsätzlich zwei unterschiedliche Strömungsführungen näher untersucht. Die beiden Verfahrenskonzepte werden aufgrund der angestrebten Durchsatzleistung, Packungsdichte von Membranen und Adsorbent, mechanischer Stabilität, und einfacherer Desorbierungsmöglichkeit als Rohrmembranen realisiert. Dabei wird zum einen für die inside-out-Filtration das Adsorbent in die Lumenseite und zum anderen für die outside-in-Filtration an der Außenhülle eingebracht. Ferner wird die Wirksamkeit als Funktion der Strömungsführung der ausgewählten anthropogenen Spurenstoffe beider Konzepte evaluiert. Für die Vergleichbarkeit der angestrebten Verfahren wird das Eliminierungspotenzial in Abhängigkeit der effektiven Membranfläche und Adsorbentmenge bezogen. Aus den ersten Versuchsreihen kann abgeleitet werden, dass für die Beschickung des Adsorbent die Partikelgrößenverteilung eine signifikante Rolle einnimmt.

Die ersten Beschickungsversuche wurden mit Aktivkohle mit einer Partikelgröße von 1-3 mm und einem Edelstahlmodulgehäuse mit keramischen Rohrmembranen durchgeführt. Aufgrund der hohen Kompaktheit der Rohrmembranen konnte noch keine homogene Verteilung des Adsorbentmaterial erreicht werden.

Für die weiteren Versuchsreihen sind folgende Vorgehensweisen geplant:

- Evaluierung der Beschickung des Adsorbiermaterials in Abhängigkeit der Partikelgröße und Packungsdichte der Rohrmembranen
- Evaluierung der Performance (Durchsatz, Eliminierung) in Abhängigkeit der Partikelgröße und Packungsdichte
- Bewertung der Wirksamkeit hinsichtlich Strömungsführung (inside-out- und outside-in Filtration) bezogen auf effektive Membranfläche und Adsorbiermenge

7.4.1.2 BASIC ENGINEERING FÜR PROZESSSIMULATION

Im Basic Engineering wurde ein Prozessablauf entwickelt, bei dem die Membran des Membran-Adsorptions-Moduls nicht zu stark durch Hintergrundmatrix belastet wird, ein Austrag der beladenen Partikel in den Vorfluter vermieden wird und gleichzeitig durch Nutzung von Synergien bzw. geeigneter Systemkomponenten ein platzsparendes System entsteht, welches auch zur nachträglichen Implementierung geeignet ist. Da der Großteil der Anlagen in Österreich in den Bereich 5.000 – 50.000 EW fällt, wurden für die Untersuchung mittels Prozesssimulation zu Beginn drei Anlagengrößen (5.000, 10.000 und 15.000 EW) in diesem Bereich definiert, wobei der Fokus bei der Auslegung auf eine Anlage mit 15.000 EW gelegt wurde. Die Konzentrationen der gewählten Substanzen wurden anhand einer EU-weiten Studie über die Zusammensetzung europäischer Kläranlagenabläufe (Loos, et al., 2012) definiert (siehe Tabelle 17). Für die Prozesssimulation wurden zwei gut adsorbierbare Modellsubstanzen (Diclofenac, Carbamazepin) sowie eine schlecht bis mittel adsorbierbare Modellsubstanz (Sulfamethoxazol) gewählt. Huminsäuren (HA) wurden wie in den Laborversuchen als Modellsubstanz für die Hintergrundmatrix verwendet.

TABELLE 17 KONZENTRATION DER MODELLSUBSTANZEN IM FEED.

Zusammensetzung Feed		
HA	mg/L	30
DOC	mg/L	13
Diclofenac	ng/L	1200
Sulfamethoxazol	ng/L	25
Carbamazepin	ng/L	430

Obwohl die Entfernung der Spurenstoffe als vierte Reinigungsstufe im Anschluss an die drei klassischen Stufen einer Kläranlage geplant und dadurch die Schmutzfracht durch die vorangegangenen Schritte bereits wesentlich reduziert ist, enthält das Abwasser noch einen gewissen Anteil an Hintergrundmatrix. Der Membranschritt des Moduls wird durch diese Substanzen belastet, da sie sowohl reversibles als auch irreversibles Fouling auf der Membran drastisch verstärken, was sowohl höhere Rückspülintervalle als auch einen häufigeren Tausch der Module bedeutet. In der Vorfiltration wurde daher eine Reduktion des DOC um bis zu 85 % angestrebt.

Für die Abtrennung der Hintergrundmatrix eignen sich verschiedene unter 6.2.1.3 aufgelistete Verfahren. Ein klassisches Verfahren stellen die bereits lange eingesetzten Sandfilter da. Großer Nachteil ist der hohe Platzbedarf bei älteren System mit abwechselnden betriebenen Filtern bzw. der zusätzliche Energiebedarf bei neueren Konzepten, bei denen der Sand kontinuierlich gereinigt wird. Mittlerweile erreichen auch andere Filtrationsmethoden hohe Abscheideleistungen bei gleichzeitig großem hydraulischem Durchsatz und langen Rückspülintervallen. Dazu zählen vor allem Tuch- bzw. Scheibenfilter. Im Basic Engineering wurde daher ein Scheibenfilter mit einer Maschenweite von ca. 20 µm eingeplant, da diese einen deutlich geringeren Platz- und Energiebedarf aufweisen.

Nach der Vorfiltration wird das Abwasser mithilfe einer Pumpe auf die Membranmodule geleitet. Im Basic Engineering wurde eine Kreiselpumpe gewählt, da diese sehr stabil im Betrieb sind, kostengünstig in der Herstellung und insbesondere auch sehr gut für Schmutzwasser geeignet sind. Die Pumpe wurde so gewählt, dass sie sowohl für den Normalbetrieb, als auch den Spülbetrieb herangezogen werden kann.

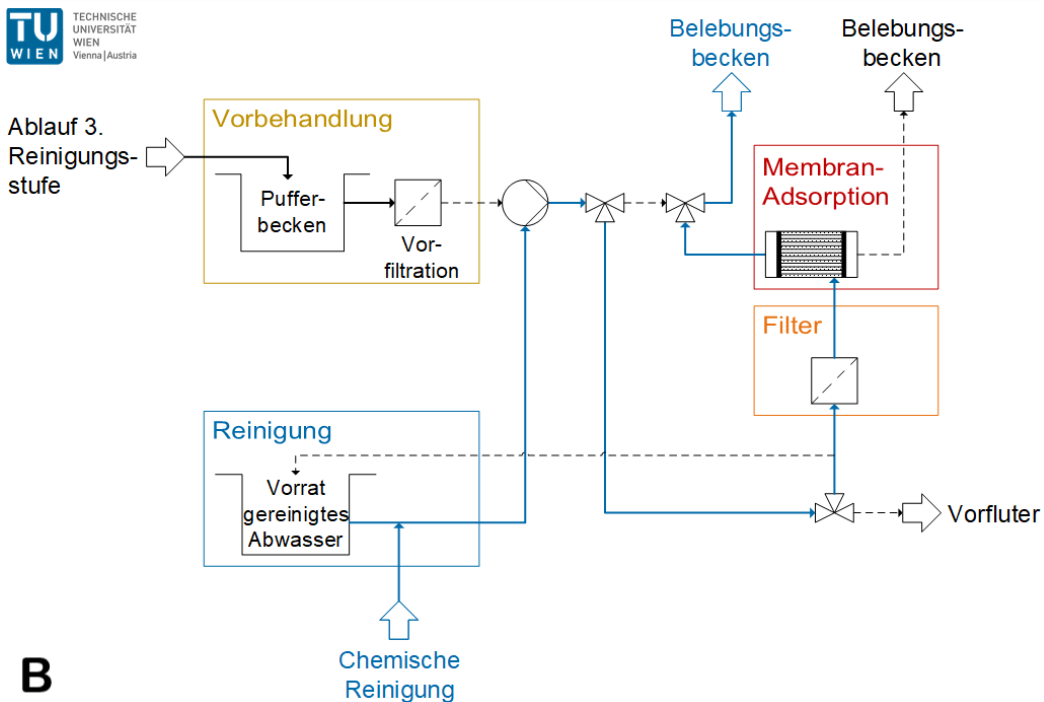
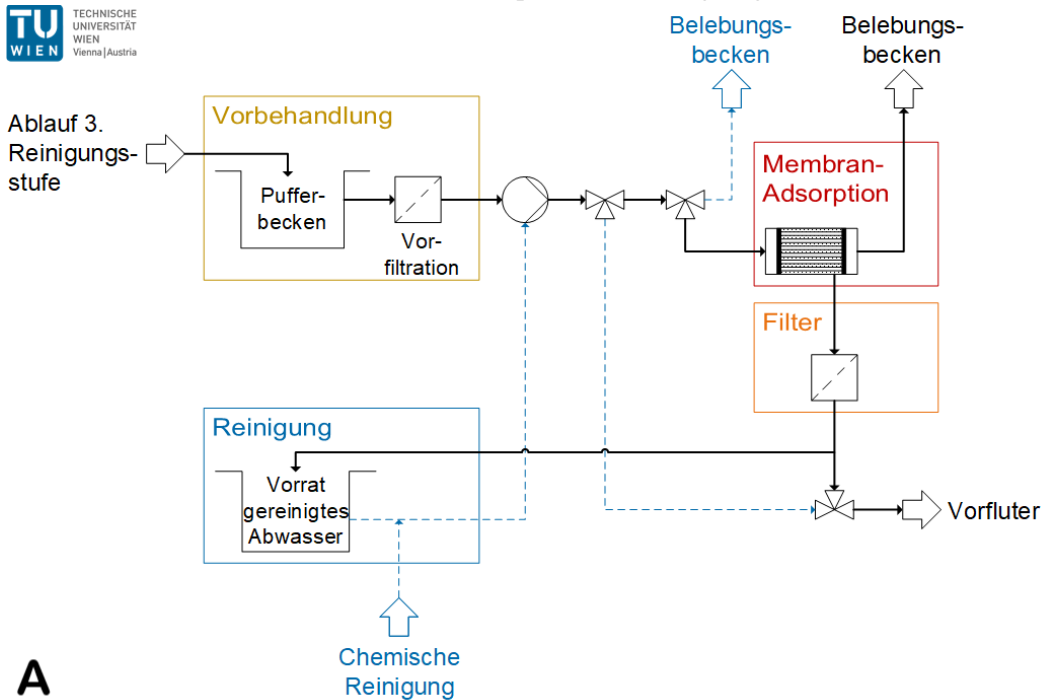


Abbildung 34 Fließbild der vierten Reinigungsstufe, bestehend aus Membrantrennung und Adsorption, mit einer Vorbehandlung zur Entfernung von Trübstoffen. (A) Normalbetrieb, (B) Spülbetrieb.

Die Membranstufe dient hauptsächlich der Entfernung von Mikroorganismen und in der Vorfiltration nicht entfernter Hintergrundmatrix. Daneben werden auch geringe Mengen an anthropogenen Spurenstoffen rückgehalten. Die im Projekt verwendeten Membranen mit einer Porengröße von 200 nm liegen im Grenzbereich zwischen Mikro- und Ultrafiltration. Das Basic Engineering wurde für ein Cross-Flow-Modul durchgeführt, wobei aufbauend auf die Laboregebnisse eine Inside-Out Filtration gewählt wurde.

Um insbesondere das irreversible Fouling soweit wie möglich zu reduzieren, ist eine gewisse Mindestanströmungsgeschwindigkeit notwendig, welche auf 3 m/s festgelegt⁷ wurde.

Das durch die Membranen tretende Permeat trifft auf das Adsorbensbett aus Aktivkohle, welches die anthropogenen Spurenstoffe adsorbiert. Aufbauend auf den Laborergebnissen wurde Epibon A als Aktivkohle festgelegt. Beim Durchfluss des Abwassers durch das Adsorbensbett kann es zu Abrieb von Aktivkohle kommen, weshalb ein Filter zum Rückhalt des Abriebs nachgeschaltet werden muss. Dieser kann je nach Gestaltung des Moduls direkt am Permeatausgang integriert werden.

Das gereinigte Abwasser wird in den Vorfluter geleitet. Mithilfe eines Splits kann ein Teil davon in einen Vorratsbehälter umgeleitet werden, um Wasser für die Rückspülung der Membranstufe zu speichern. Zusätzlich wurde eine chemische Reinigung der Membranstufe eingeplant, um das Fouling entsprechend gering zu halten. Die chemische Reinigung wurde als Chlorreinigung geplant, um eine Rückführung ins Belebungsbecken zu ermöglichen und damit Kosten für die externe Entsorgung zu vermeiden.

7.4.2 PROZESSSIMULATION

Zu Beginn wurde eine Analyse verfügbarer Simulationsprogramme durchgeführt. Die Verwendung kommerzieller Simulationsprogramme erwies sich aufgrund ihrer Schwierigkeiten bei der Simulation von Feststoff-Flüssigkeits-Gemischen als nicht zielführend. Ein weiteres Problem war das Fehlen der notwendigen Stoffdaten für charakteristische Stoffe der Hintergrundmatrix sowie der abzutrennenden Mikroorganismen. Die Prozesssimulation erfolgte daher durch in Excel® erstellte Modelle durchgeführt. Die Berechnung der Pumpleistung wurde zu Beginn mit Aspen Plus® überprüft, da entsprechende Modelle für Kreiselpumpen in Aspen Plus® implementiert sind. Da sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der Excelberechnung zeigte, wurde im Folgenden mit Excel® weitergerechnet.

7.4.2.1 MEMBRANTRENNUNG

Da man sich mit einer Porengröße der Membranen von 200 nm im Überschneidungsbereich zwischen Ultra- und Mikrofiltration befand, wurden zwei Modelle (Deckschichtmodell, Modell nach Hagen-Poiseuille) betrachtet, welche eher für die Mikrofiltration geeignet sind, sowie ein Diffusionsmodell, welches üblicherweise zur Modellierung der Ultrafiltration zur Anwendung kommt. Die ersten beiden Modelle sind druckgetriebene Modelle, während beim Diffusionsmodell die Sättigungskonzentration der gelösten Stoffe die wesentliche Triebkraft darstellt. Mithilfe dieser drei Modelle wurde versucht die Versuchsdaten der IOF-Versuche mit Leitungswasser, das mit 25 mg/L HA und 4 mg/L HA gespickt wurde, nachzurechnen und daraus die notwendigen Parameter für die Prozesssimulation zu ermitteln. Dafür wurde ein konstanter TMP von 1,5 bar angenommen.

⁷ Information laut persönlichem Gespräch mit CUT Membranes, 2018

Deckschichtmodell (DSM)

DSM gehen von einem Zusammenhang zwischen Filtratfluss und den Strömungswiderständen in Deckschicht und Membran aus:

$$J = \frac{\Delta p}{\eta_p (R_M + R_{DS})} = \frac{\Delta p}{\eta_p * R}$$

Formel 1

wobei J der transmembrane Flux, Δp die Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite, η_p die dynamische Viskosität des Permeats und R_M und R_{DS} der Strömungswiderstand der Membran bzw. Deckschicht sind. Die beiden Widerstände wurden zu einem Gesamtwiderstand R zusammengefasst, welcher anhand von Druck- und Flussmessungen für die vorliegende Membran ermittelt wurde.

Wie die folgenden Abbildungen zeigen, stimmen die Ergebnisse aus dem DSM sehr gut mit jenen aus den Laborversuchen überein. Bei den Versuchen mit 4 mg/L kam es vor allem zu Beginn zu stärkeren Abweichungen, da das Modell im ersten Zyklus den anfänglichen transmembranen Fluss überschätzte und in den folgenden zwei Zyklen tendenziell unterschätzte. Zusätzlich kam es bei den Laborversuchen immer wieder zu geringfügigen Druckveränderungen und bedingt dadurch zu einer Veränderung des transmembranen Flusses. Da beim Modell ein konstanter TMP von 1,5 bar angenommen worden, kam es in diesem Fall ebenfalls zu Abweichungen.

4 mg/L HA

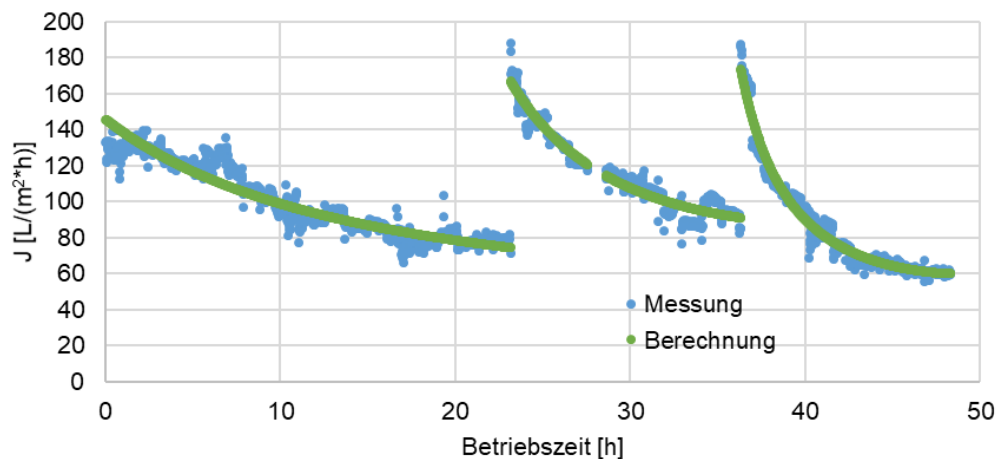


Abbildung 35 Gegenüberstellung Ergebnisse des Deckschichtmodell – Laborversuch (4 mg/L HA in Leitungswasser).

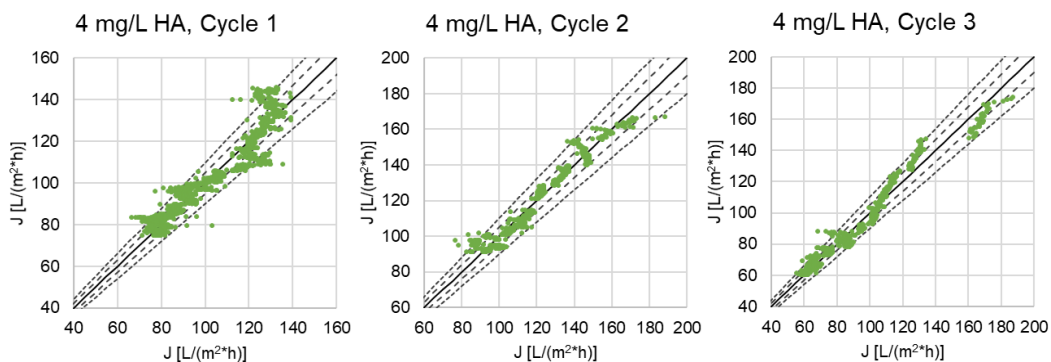


Abbildung 36 Abweichung der berechneten Werte aus dem Deckschichtmodell von den Laborversuchen mit 4 mg/L HA in Leitungswasser für alle drei Zyklen; gestrichelte Linien: +/- 5 % Abweichung, gepunktete Linien: +/- 10 % Abweichung.

Die Ergebnisse der Prozesssimulation für Leitungswasser mit 25 mg/L HA stimmten sehr gut überein mit den Daten der Laborversuche mit Ausnahme im Zeitraum 4 – 5 h und 6 – 7 h. Diese Daten wurden sowohl für die Bestimmung der Parameter für die spätere Prozesssimulation als auch bei der Berechnung der Abweichung von den Messwerten in Abbildung 37 nicht berücksichtigt, da diese wahrscheinlich auf Abweichungen beim Druck zurückzuführen sind.

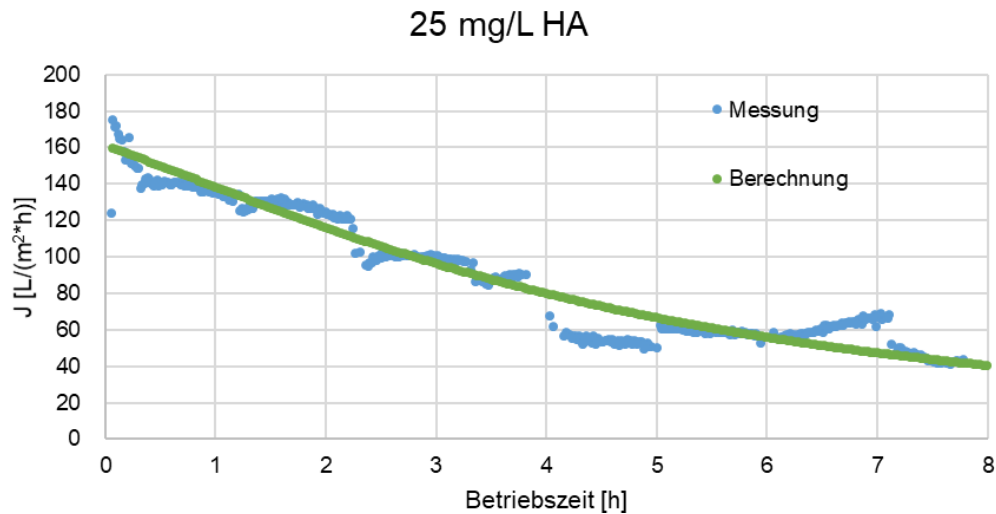


Abbildung 37 Gegenüberstellung Ergebnisse des Deckschichtmodell – Laborversuch (25 mg/L HA in Leitungswasser).

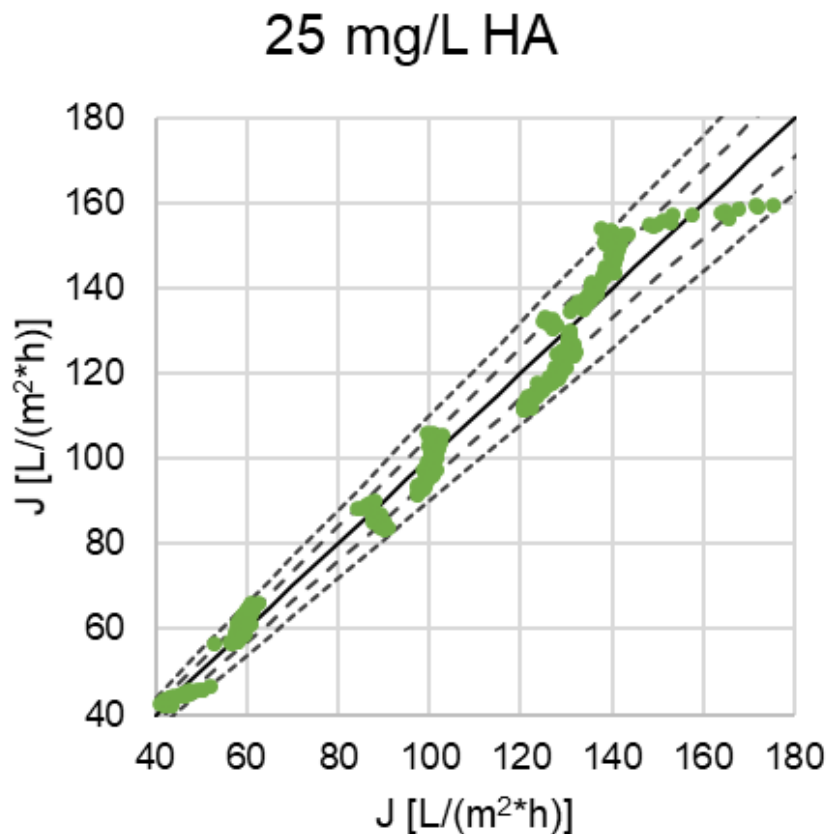


Abbildung 38 Abweichung der berechneten Werte aus dem Deckschichtmodell von den Laborversuchen mit 25 mg/L HA in Leitungswasser; gestrichelte Linien: +/- 5 % Abweichung, gepunktete Linien: +/- 10 % Abweichung.

Modell nach Hagen-Poiseuille (HP)

Eine weitere Möglichkeit ist ein Modell aufbauend auf dem Gesetz von Hagen-Poiseuille, welches den Volumenfluss durch poröse Membranen beschreibt:

$$J = \frac{V}{A * t} = \frac{r^2 * \varepsilon * \Delta p}{8 * \mu * l}$$

Formel 2

wobei V das Volumen, A die Membranfläche, t die Dauer, r der Porenradius, ε den Anteil der freien Porenfläche, μ die dynamische Viskosität des Mediums und l die Membrandicke ist.

Wie auch das DSM, konnten auch mit dem HP-Modell die Daten aus den Versuchen sehr gut wiedergegeben werden. Analog zu den Ergebnissen zuvor kommt es wiederum zu Abweichungen bedingt durch Druckabweichungen in den Laborversuchen. Im Vergleich zum DSM wurden die Ergebnisse tendenziell zu Beginn der Zyklen eher unterschätzt, wodurch die Ergebnisse für den ersten Zyklus besser übereinstimmen, während es bei den Zyklen 2 und 3 zu stärkeren Abweichungen kam. Bei Zyklus 3 gab es zu Beginn sogar Abweichungen von bis zu 25 %.

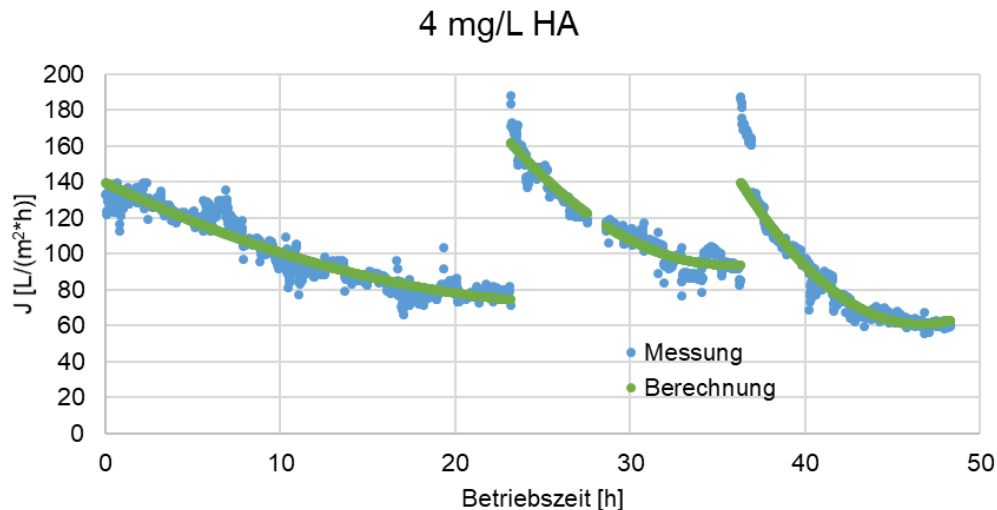


Abbildung 39 Gegenüberstellung Ergebnisse des Modells nach Hagen-Poiseuille – Laborversuch (4 mg/L HA in Leitungswasser).

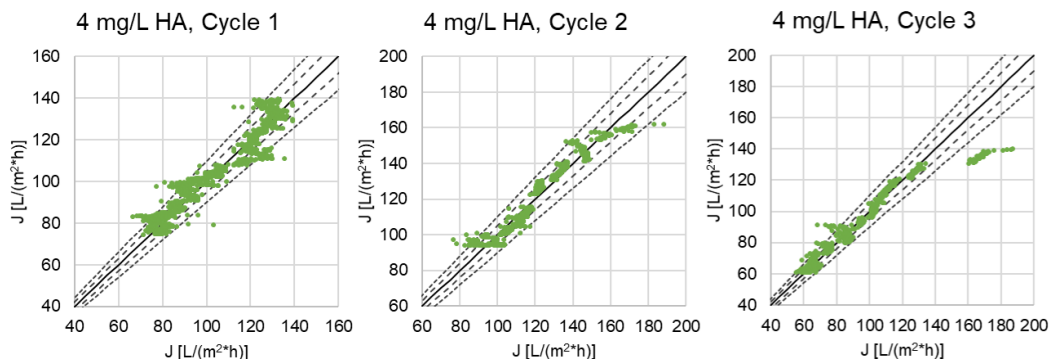


Abbildung 40 Abweichung der berechneten Werte aus dem Modell nach Hagen-Poiseuille von den Laborversuchen mit 4 mg/L HA in Leitungswasser für alle drei Zyklen; gestrichelte Linien: +/- 5 % Abweichung, gepunktete Linien: +/- 10 % Abweichung.

Die Ergebnisse der Prozesssimulation für Leitungswasser mit 25 mg/L HA stimmten wie auch beim DSM sehr gut überein mit den Daten der Laborversuche mit Ausnahme im Zeitraum 4 – 5 h und 6 – 7 h. Daher wurden auch hier diesen Zeiträume nicht für die spätere Prozesssimulation als auch bei der Berechnung der Abweichung von den Messwerten in Abbildung 37 berücksichtigt.

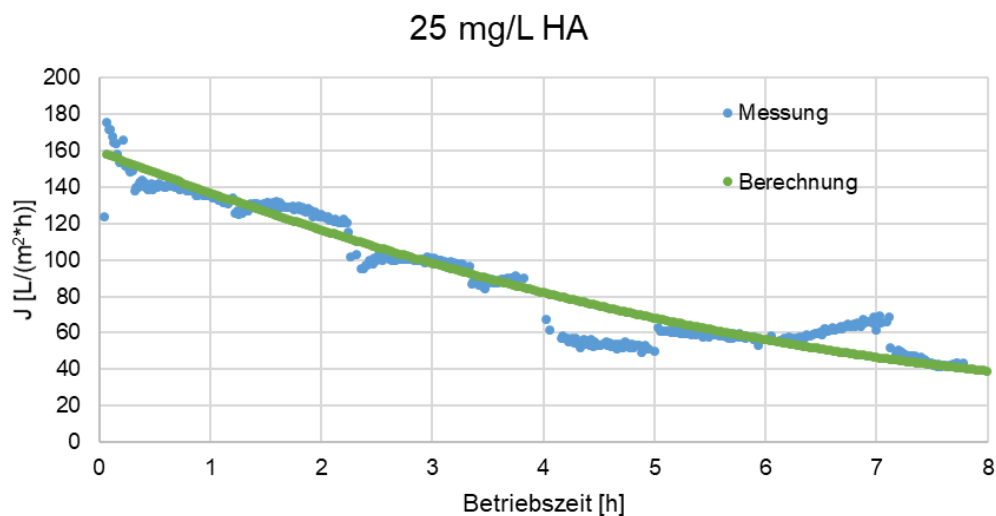


Abbildung 41 Gegenüberstellung Ergebnisse des Modells nach Hagen-Poiseuille – Laborversuch (25 mg/L HA in Leitungswasser).

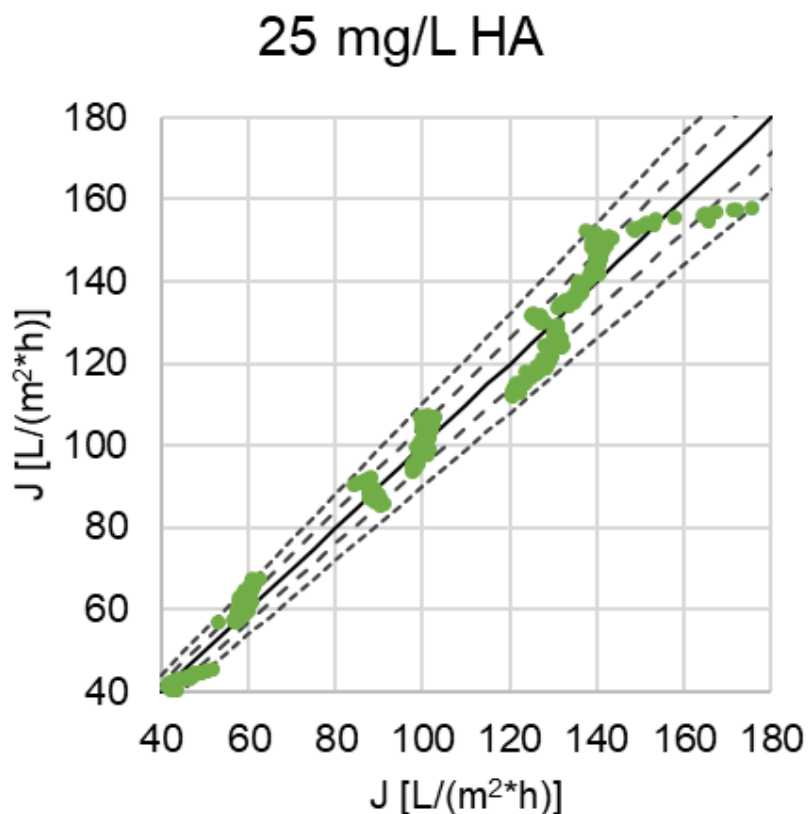


Abbildung 42 Abweichung der berechneten Werte aus dem Modell nach Hagen-Poiseuille von den Laborversuchen mit 25 mg/L HA in Leitungswasser ; gestrichelte Linien: +/- 5 % Abweichung, gepunktete Linien: +/- 10 % Abweichung.

Gel Permeation Model (GPM)

Im Gegensatz zu den beiden bisherigen Modellen ist das GPM auf die Ultrafiltration beschränkt. Bei Diffusionsmodellen wie dem GPM nimmt die Konzentration zurückgehaltener gelöster Komponenten an der Membranfläche mit steigendem transmembranen Fluss zu, wird die Sättigungskonzentration erreicht, fallen die gelösten Stoffe aus und bilden eine Deckschicht. Der transmembrane Fluss berechnet sich nach:

$$J = k_i * \ln\left(\frac{w_{i,G}}{w_{i,F}}\right)$$

wobei k der Stoffübergangskoeffizient der Substanz i , $w_{i,G}$ die maximal erreichbare Konzentration der Substanz i (Sättigungskonzentration) und $w_{i,F}$ die Konzentration der Substanz i im Feed ist. Da es sich bei der Hintergrundmatrix um eine heterogene Mischung verschiedenster Substanzen handelt, wurde Epigallocatechingallat als Modellsubstanz gewählt.

Im Gegensatz zu den vorherigen Modellen wurde der transmembrane Fluss mit dem GPM zu Beginn des ersten Zyklus stark überschätzt, während er bei den Zyklen 2 und 3 stark unterschätzt wurde. Dadurch kam es zu Abweichungen von bis zu 30 % zu Beginn eines Zyklus. Wie Abbildung 44 im Vergleich zu Abbildung 35, Abbildung 36 und Abbildung 40 zeigt, ist die Vorhersage des transmembranen Flusses ungenauer als mit den beiden druckabhängigen Modellen.

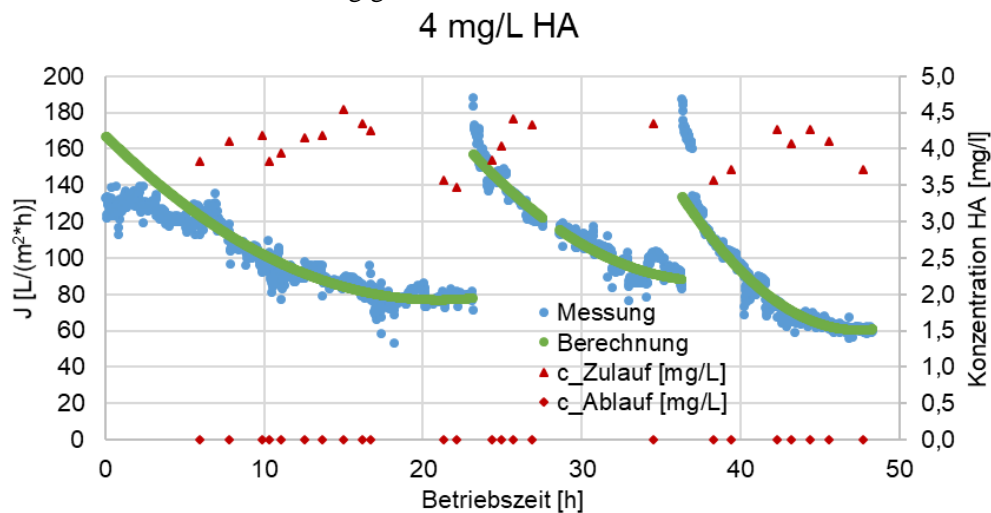


Abbildung 43 Gegenüberstellung Ergebnisse des Gel Permeation Models – Laborversuch (4 mg/L HA in Leitungswasser).

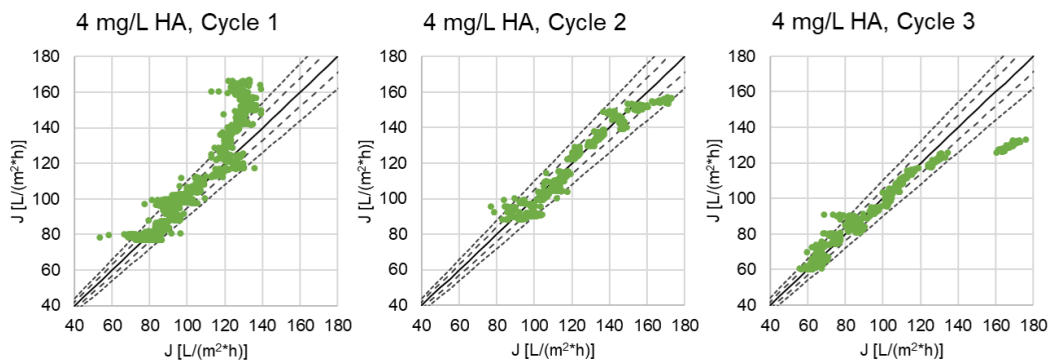


Abbildung 44 Abweichung der berechneten Werte aus dem Gel Permeation Model von den Laborversuchen mit 4 mg/L HA in Leitungswasser für alle drei Zyklen; gestrichelte Linien: +/- 5 % Abweichung, gepunktete Linien: +/- 10 % Abweichung.

Auch beim Vergleich der Laborwerte für das Leitungswasser mit 25 mg/L HA mit den Simulationsergebnissen zeigt sich, dass GPM die Werte schlechter voraussagt, als die beiden druckabhängigen Modelle, da es zu einer starken Überschätzung des Flusses kommt, vor allem gegen Ende des Zyklus.

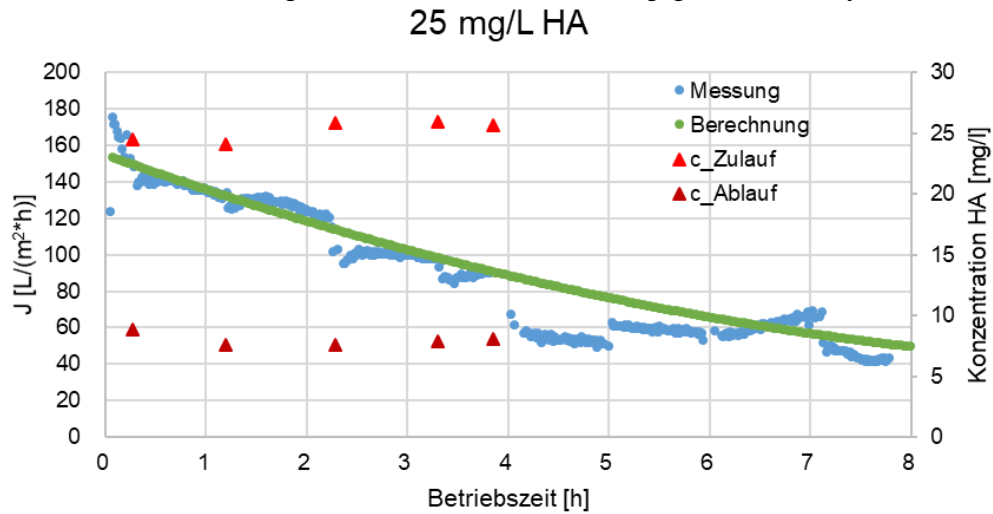


Abbildung 45 Gegenüberstellung Ergebnisse des Gel Permeation Modells – Laborversuch (25 mg/L HA in Leitungswasser).

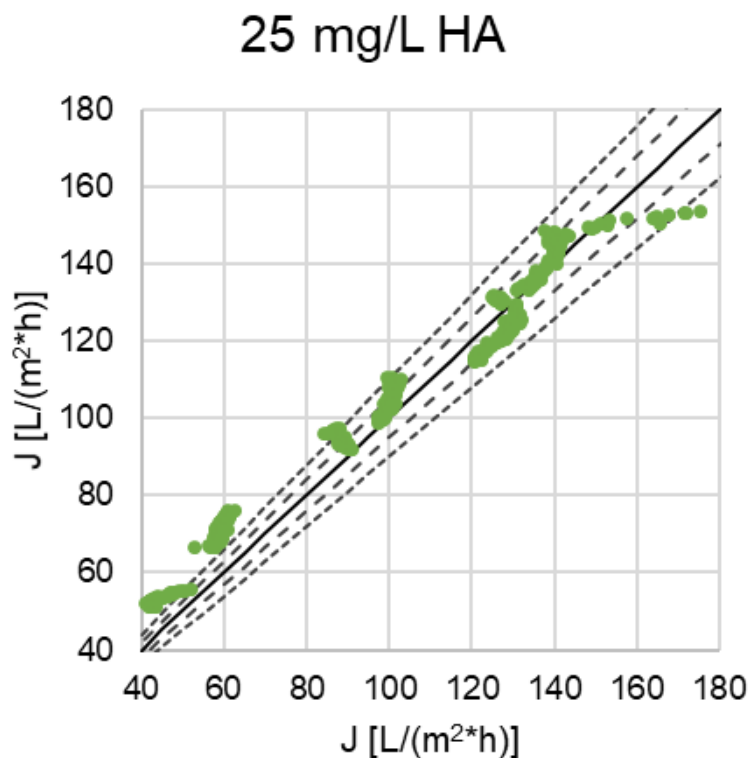


Abbildung 46 Abweichung der berechneten Werte aus dem Gel Permeation Model von den Laborversuchen mit 4 mg/L HA in Leitungswasser für alle drei Zyklen; gestrichelte Linien: +/- 5 % Abweichung, gepunktete Linien: +/- 10 % Abweichung.

Die festgestellten Abweichungen beruhen im Wesentlichen auf zwei Einflussfaktoren. Wie erwähnt, handelt es sich um kein druckabhängiges Modell. Die Ergebnisse aus den Laborversuchen bei Abweichungen des TMP sowie die bessere Übereinstimmung der druckgetriebenen Modelle mit den Laborversuchen zeigen jedoch eine Druckabhängigkeit. Zusätzlich war nur die Sättigungslöslichkeit eines Modellstoffes bekannt, wodurch es zu Abweichungen kommen konnte. Das GPM-Modell ist daher nur eingeschränkt für die verwendeten Membranen einsetzbar.

Zusammenfassung der Modelle

In Tabelle 18 wurde die durchschnittliche Abweichungen der Modelle von den Realdaten noch einmal zusammengefasst dargestellt. In allen Fällen zeigte sich dabei, dass die druckabhängigen Modelle eine geringere mittlere Abweichung von den Realdaten aufweisen als GPM.

TABELLE 18 ÜBERSICHT ÜBER DIE DURCHSCHNITTLICHE ABWEICHUNG DER MODELLE VON DEN REALDATEN.

			4 mg/L	25 mg/L
Cycle		1	2	3
DSM				
Median	%	3,33	3,08	3,03
MW	%	4,53	3,96	3,75
HP				
Median	%	3,21	3,42	2,63
MW	%	4,23	4,07	4,08
GPM				
Median	%	4,58	3,96	2,45
MW	%	6,61	4,40	4,34

Druckanstieg durch Fouling

Für das Festlegen eines geeigneten Reinigungsintervalls wurden die Versuchsdaten von iwr für die IO-Filtration mit 4 mg/L HA (Dead-End) herangezogen, da durch die Vorfiltration die Hintergrundmatrix bereits auf einen ähnlichen Wert reduziert sein sollte. Für den Zeitpunkt der Reinigung wurde ein Druckanstieg von 1 bar gegenüber dem ursprünglichen TMP von 0,5 bar festgelegt. Dadurch ergibt sich ein Zyklus mit 4x täglicher, 10-minütiger Reinigung, wobei für den Spülvorgang ein TMP von 3 bar definiert wurde.

Die Berechnung ist eine sehr konservative Schätzung bzgl. des notwendigen Energieaufwands für die Reinigung, da im Realbetrieb mit Cross-Flow mit deutlich reduziertem Fouling und damit deutlich seltenerer Reinigung zu rechnen ist. Idealerweise ist im Realbetrieb eine Reinigung/Spülung erst bei Regeneration/Austausch der Aktivkohle notwendig. In diesem Fall reduzieren sich die Kosten sowohl für Normal- als auch Spülbetrieb stark, da einerseits der Druckanstieg wesentlich moderater ausfallen würde und andererseits wesentlich längere Betriebszeiten ohne Spülen möglich sind. Die Beantwortung tatsächlich zu erwartender Druckanstiege, Spülintervalle, etc. könnten anhand eines zukünftigen Prototypen im Realbetrieb im Rahmen eines Folgeprojektes erfolgen.

Verwendung der Modelle in der Prozesssimulation

Die Prozesssimulation erfolgte für die Cross-Flow-Filtration bei konstantem transmembranen Fluss, wie sie in Abbildung 34 durch den Retentatstrom angedeutet wird. Nach einer Einlaufphase, in der durch die Deckschichtbildung der transmembrane Fluss abnimmt, stellt sich bei der Cross-Flow-Filtration ein stationärer Zustand ein. Bei einer Cross-Flow-Filtration geht man von einer reversiblen Deckschichtbildung aus, welche durch Rückspülen wieder entfernt werden kann.

Für die Prozesssimulation wurden die jeweiligen ermittelten Modellparameter (R , ε und k) zum Zeitpunkt 0 und nach 6 h (vor Start des Spülbetriebs) berechnet. Mithilfe dieser Daten konnte der transmembrane Fluss J und daraus der Permeatfluss Q_{PERM} berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 dargestellt. Auch hier zeigt sich erneut, dass die mit GPM ermittelten Werte stark von den jenen der druckabhängigen Modelle unterscheiden. Während der mit GPM berechnete Permeatfluss zum Zeitpunkt 0 stark erhöht ist, sinkt er im Laufe der Zeit, um nach 6 h deutlich unter den Permeatflüssen zu liegen, welche mit DSM bzw. HP berechnet wurden.

TABELLE 19 MITTELS DSM, HP UND GPM BESTIMMTE WERTE FÜR Q_{PERM} ZUM ZEITPUNKT 0 UND NACH 6 H.

Q_{PERM}		0 h	6 h
DSM	m ³ /h	2,87	2,73
HP	m ³ /h	2,76	2,73
GPM	m ³ /h	3,72	1,78

Als geeignete Modelle können daher sowohl das DSM als auch das HP-Modell verwendet werden. Während für das HP-Modell Werte wie Porendurchmesser und Membrandicke bekannt sein müssen, ist dies für DSM nicht notwendig. Daher ist DSM vor allem bei unbekanntem Membranparameter empfehlenswert. Dieses Modell ist auch erweiterbar, da in Rahmen des Projektes ein vereinfachtes Modell angenommen wurde. Präzisere Ergebnisse können erhalten werden, wenn zusätzliche Werte für die Bestimmung des Deckschichtwiderstands im Rahmen von Laborversuchen ermittelt werden.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Modellwerte mit den Laborwerten wurde das DSM-Modell zusätzlich zur Bestimmung des Foulingverhaltens herangezogen.

7.4.2.2 ADSORPTIONSSCHRITT

Für die Simulation des Adsorptionsschrittes wurden sowohl die erzielten Abtrennleistungen aus den Dead-End-Versuchen vom iwr als auch den Cross-Flow-Versuchen vom MCI herangezogen, um einen Vergleich der unterschiedlichen Abtrennleistung zu erhalten. Schlecht bis mittel adsorbierbare Stoffe wurden in der Simulation durch Sulfmethoxazol repräsentiert, von welchem angenommen wurde, dass die Adsorbierbarkeit bei maximal 40 % von jener für Diclofenac liegt. Diese Schätzung beruhte auf Ergebnissen aus den vom iwr durchgeführten Schüttelversuchen mit Epibon A. Für die Abtrennleistung in Bezug auf die HA wurden die Laborversuche des iwr, welche mit und ohne Aktivkohle durchgeführt wurden, verglichen.

Die Abtrennleistung durch die Aktivkohle sowie die gesamte Abtrennleistung des Membran-Adsorptions-Moduls sind in Tabelle 20 für das Dead-End- und das Cross-Flow-Modul dargestellt. Die Daten für die Abtrennleistung der Membran stammen aus Versuchen des iwr.

TABELLE 20 BERECHNETE ABTRENNLEISTUNG DES MEMBRAN-ADSORPTIONS-MODULS FÜR HA, DICLOFENAC, SULAMETHOXAZOL UND CARBAMAZEPIN FÜR DEAD-END- (IWR) UND CROSS-FLOW-MODULE (MCI).

		HA laut iwr	DIC	SULF	CARB
Dead-End (iwr)					
Membran	%	68,28	7,85	7,92	10,33
AK	%	87,19	98,26	39,31	98,26
Gesamt	%	96,24	98,40	44,11	98,44
Cross-Flow					
Membran laut iwr	%	-	-	-	-
AK	%	-	87,89	35,16	87,89
Gesamt	%	-	88,84	40,29	89,14

Um auch bei einer 15.000 EW-Anlage auf eine vergleichbare Abtrennung zu kommen, sind insgesamt 45 kg Aktivkohle im Dead-End- bzw. 61 kg im Cross-Flow-Betrieb notwendig. Dies entspricht 3,0 g/EW im Dead-End- bzw. 4,1 g/EW im Cross-Flow-Betrieb. Für eine 80 %ige Abtrennung von Diclofenac kann der Bedarf auf 37 kg (2,5 g/EW) im Dead-End- bzw. 54 kg (3,6 g/EW) im Cross-Flow-Betrieb gesenkt werden.

7.4.2.3 PUMPLEISTUNG

Die Berechnung der benötigten Motorleistung P_{Mot} für die Kreiselpumpe erfolgt nach:

$$P_{Mot} = \frac{P_{Welle}}{\eta_{Mot}}$$

Formel 3

wobei P_{Welle} der Leistungsbedarf an der Pumpenwelle und η_{Mot} der Wirkungsgrad des Motor ist, welcher mit 0,8 angenommen wurde. P_{Welle} berechnet sich nach:

$$P_{Welle} = \frac{\rho * g * Q * H_A}{\eta_{Pumpe}}$$

Formel 4

Wobei ρ die Dichte des Fördermediums, g die Fallbeschleunigung, Q der Förderstrom, H_A die Förderhöhe der Anlage und η_{Pumpe} der Wirkungsgrad der Pumpe ist, welcher mit 0,8 angenommen wurde. Die Gesamtförderhöhe der Anlage H_A ist wesentlich von der Förderhöhe der Pumpe H_p sowie zusätzlichen Druckverlusten p_j in der Anlage abhängig:

$$H_A = H_p + \frac{\sum p_j}{\rho * g}$$

Formel 5

Die Förderhöhe H_p berechnet sich nach:

$$H_p = (z_2 - z_1) + \frac{p_2 - p_1}{\rho * g} + \frac{v_2^2 - v_1^2}{2 * g}$$

Formel 6

wobei z_1 die Höhe am Pumpeneintritt und z_2 jene am Pumpenausritt, p_1 der Druck am Pumpeneintritt und p_2 jener am Pumpenausritt, v_1 die Geschwindigkeit am Pumpeneintritt und v_2 jene am Pumpenausritt ist. Zur Vereinfachung wurde eine konstante Höhe von Pumpeneintritt und –austritt angenommen. Zusätzliche Druckverluste p_j ergeben sich v.a. durch den eingesetzten Vorfilter, den zu erwartenden Druckverlust in den Membranmodulen sowie Verluste durch Rohrleitungen, Umlenkungen, etc. Eine Abschätzung der in der Anlage anfallenden Druckverluste sind in Tabelle 21 aufgeführt.

TABELLE 21 ÜBERSICHT ÜBER DRUCKVERLUSTE UND FÖRDERHÖHEN FÜR DIE VIERTE REINIGUNGSSTUFE IM NORMAL- UND SPÜLBETRIEB.

		Normalbetrieb	Spülbetrieb
Vorfiltration	bar	0,2 ⁸	-
Module _{ges}	bar	1,0	1,0
Druckverluste Anlage	bar	1,5	0,4
Druckverlust, gesamt	bar	2,5	1,5
Feeddruck _{max}	bar	2,5	4,0

Daraus berechneten sich bei einem Wirkungsgrad von 0,75 für die Pumpe und 0,89 für den Motor eine notwendige Motorleistung von 22,2 kW im Normalbetrieb bzw. 28,5 kW im Spülbetrieb.

⁸ Laut [Uwe Körner GmbH \(2016\): Manuelle Filter 3/4" - 1" - 1 1/2"](#) für 20 µm bei DN100-Anschluss und 65 m³/h

7.4.2.4 ALKULATION DES ENERGIEBEDARFS UND KOSTENABSCHÄTZUNG

Anhand des unter 7.4.2.1 festgelegten Betriebszyklus wurde der tägliche Energiebedarf einer 15.000 EW Anlage berechnet. Zusätzlich zum Energiebedarf der Pumpe wurde ein pauschaler Energiebedarf für die MSR angenommen, welcher ebenfalls in die Kalkulation aufgenommen wurde. Daraus wurden im Folgenden der jährliche Energiebedarf einer 15.000 EW Anlage pro EW und die dafür anfallenden Energiekosten berechnet. Zur Kostenabschätzung des Energiebedarfs wurde ein Strompreis von 0,15 €/kWh angenommen. Eine Zusammenfassung der Daten kann Tabelle 22 entnommen werden.

TABELLE 22 ZUSÄTZLICHER ENERGIEBEDARF UND ENERGIEKOSTEN FÜR EINE SPURENSTOFFENTFERNUNG MITTELS MEMBRAN-ADSORPTIONS-KOMBINATION IN EINER 15.000 EW KLÄRANLAGE INKL. MSR-TECHNIK.

	Täglicher Energiebedarf	Jährlicher Energiebedarf	Jährliche Energiekosten
	kWh/d	kWh/(a*EW)	€/(a*EW)
Normalbetrieb	868	21,13	3,17
Spülbetrieb	19	0,46	0,07
MSR	168	4,09	0,61
Gesamt	1 055	25,68	3,85

Abbildung 47 zeigt den zusätzlich anfallenden jährlichen Energiebedarf und –kosten in einer 15.000 EW Kläranlage bei Implementierung einer Spurenstoffentfernung mittels Membran-Adsorptions-Kombination.

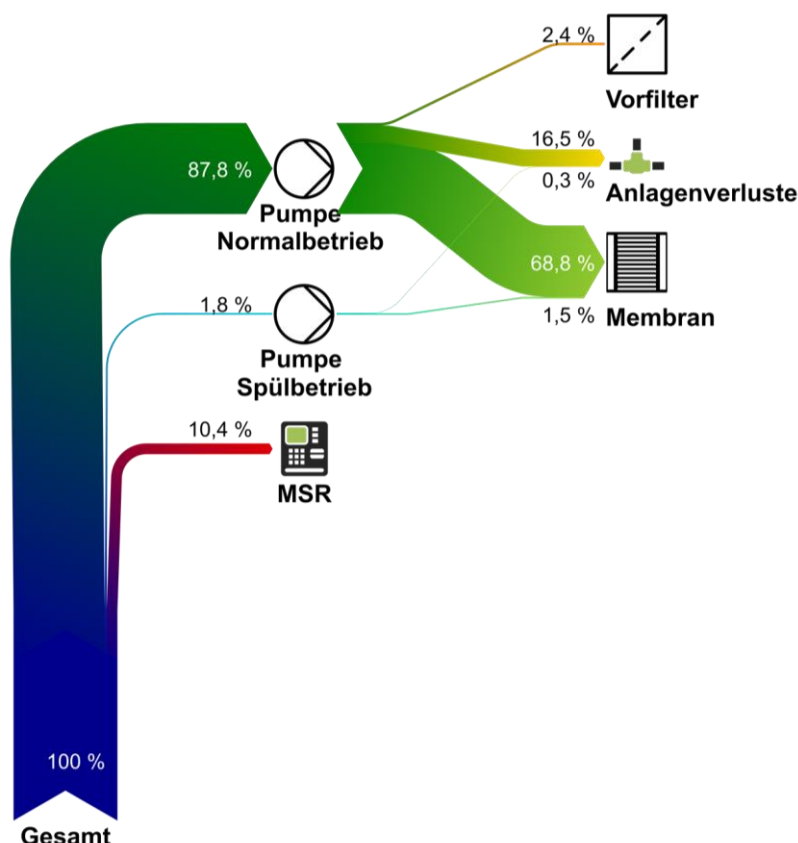


Abbildung 47 Jährlicher Energiebedarf pro EW einer Spurenstoffentfernung mittels Membran-Adsorptions-Kombination bei Einsatz in einer 15.000 EW Kläranlage.

7.5 CFD-SIMULATION

Im Projekt wird numerische Strömungssimulation (CFD) zur detaillierteren Untersuchung des neuen Verfahrenskonzeptes verwendet. Mit dem entwickelten „Pharmaqua-Solvers“ kann das hydrodynamische Verhalten verschiedener Modul- oder Apparatedesigns und Verschaltungsvarianten (z. B. Strömungsrichtung, Faser- bzw. Partikeldurchmesser) verglichen werden. Über die dreidimensionale Diskretisierung der Navier-Stokes-Gleichung (Impulsbilanz), der Energiegleichung, Modellierung von Turbulenz und zusätzlicher Terme (Speziesbilanzen, Mehrphaseninteraktion...) können lokale Informationen über das Strömungsfeld gewonnen werden. Damit sind auch Informationen zu Strömungen in kritischen Bereichen von Apparaten zugänglich, ohne dafür auf äußerst aufwendige und/oder teure Experimente zurückgreifen zu müssen. Mittels CFD können Fragestellungen bezüglich des Einflusses der Geometrie oder der Prozessbedingungen auf die Prozessleistung beantwortet werden, mögliche Strömungsprobleme wie erhöhter Druckverlust oder Totvolumina werden aufgezeigt und passende Lösungsvorschläge können erarbeitet werden.

Die im Projekt durchgeführte CFD-Simulation wird exemplarisch an einem Membran-Adsorptions-Modul durchgeführt, in welchem sich das Adsorbensgranulat zwischen Membran und Modulhülle befindet. Die Membran des Moduls wird lumenseitig angeströmt. Das durch die Membran permeierende Wasser gelangt in den Adsorptionsbereich, in welchem die Adsorption der anthropogenen Spurenstoffe an das Adsorbens stattfindet. Die Strömungssimulation umfasste eine Strömungssimulation für die Bereiche Membran und Adsorbensbett und eine Massenbilanz für die Membran. Das Modul wurde am IWR auch experimentell charakterisiert, um Vergleichsdaten zu erhalten.

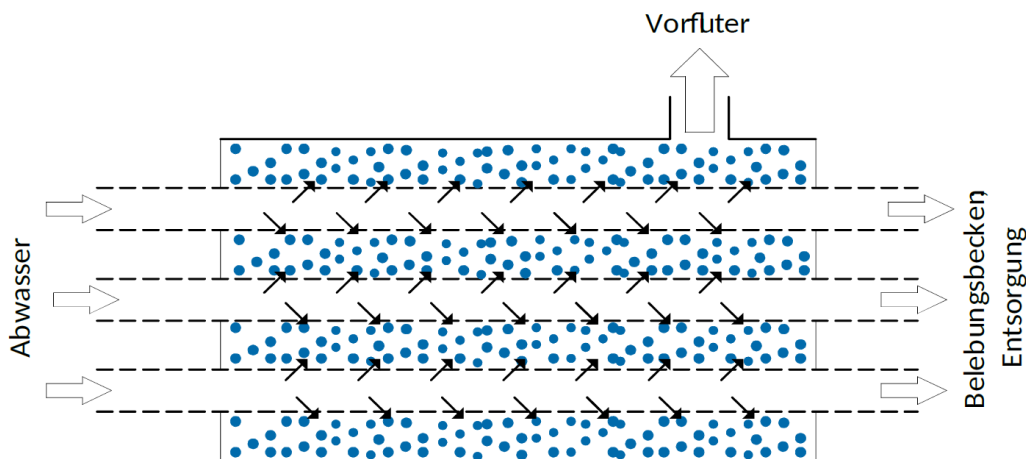


Abbildung 48 Schematische Darstellung des Moduls für die CFD-Simulation: Das Abwasser wird über die Membran der Adsorbens-Schüttung zugeführt.

Die Simulationen wurden mit dem Programmpaket OpenFOAM® durchgeführt. OpenFOAM® ist ein freies, quelloffenes Paket (Lizenz: GPL), das in der Originalform auf www.openfoam.org (community edition) bereitgestellt wird. Der CFD-Code basiert auf dem Finite-Volumen-Verfahren, bei dem die notwendigen Bilanzgleichungen auf einem abgegrenzten Rechengebiet (Kontinuum) für Impuls (Navier-Stokes-Gleichung), Masse (Kontinuitätsgleichung), Energie und auch beispielsweise Mischungskomponenten (wie beispielsweise Spurenstoffe in Wasser) iterativ auf einem diskreten Rechengitter stationär oder zeitaufgelöst berechnet werden. OpenFOAM® umfasst in der Originalform eine Reihe von Strömungslösern, die für allgemeine Fragestellungen gut einsetzbar sind – die notwendigen Erweiterungen zur Anpassung an die konkrete Aufgabenstellung im Projekt musste jedoch vom Projektteam durchgeführt werden.

Folgende Eigenschaften wurden von einem geeigneten Strömungslöser für das Arbeitspaket erwartet:

1. Allgemeine Bilanzgleichungen (siehe oben – Impuls, Masse, Energie zur Beschreibung des Strömungsfeldes)
2. Mischungskomponenten in einer Phase (zur Bilanzierung der Spurenstoff-Stoffabtrennung)
3. Eignung für laminare Strömungsform
4. Eignung für stationäre (Darstellung der Strömungsform) und instationäre Lösung (Akkumulation von abgetrennten Komponenten im Adsorbens)
5. Berücksichtigung von Stoff- und Energietransport im Strömungsfeld und an den Grenzflächen (transmembraner Stofftransport, Adsorption)
6. Mehrphasenfähigkeit (festes Adsorbens in flüssigem Medium) bzw. Behandlung von porösen Zonen (Adsorbens-Bettschüttung)
7. Implementierung der notwendigen Stoffdatenmodelle (Fluideigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur und Mischungszusammensetzung), physikalische/chemische Gleichgewichte und Kinetiken (Adsorptionsisotherme, Adsorptionskinetik, transmembraner Stofftransport)
8. Darstellung der Verteilung des festen Adsorbens bzw. der Membranstützschüttung im Raum (Zufallsschüttung in komplexer Geometrie mittels Discrete Element Model - DEM) und Generieren des Rechengitters für die Schüttung

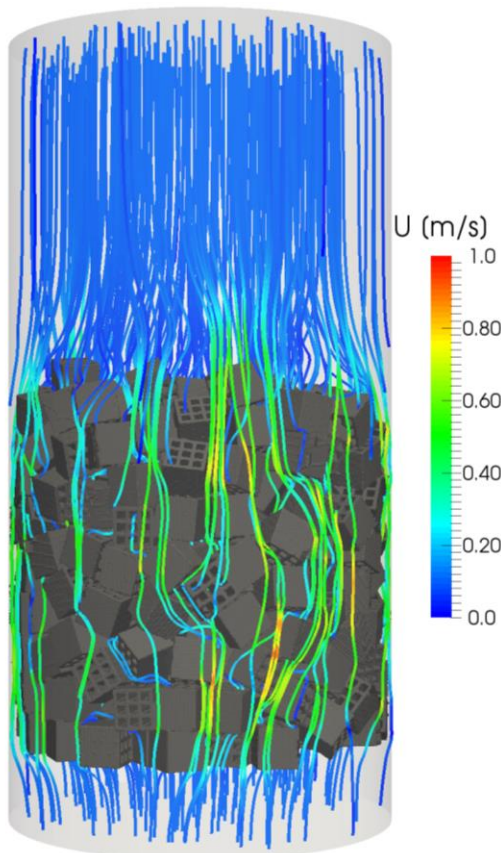


Abbildung 49 Beispiel einer Partikelschüttung mit Stromlinien des umströmenden Fluids. Im Vordergrund ist eine Zone mit besonders hohen Geschwindigkeiten aufgrund einer wandbedingten Packungsunregelmäßigkeit

Von den hier gelisteten Eigenschaften sind im Originalcode von OpenFOAM® jedoch nur die Aufzählungspunkte 1 (Bilanzgleichungen), 2 (Mischungskomponenten), 3 und 4 (Eignung für laminare, stationäre/instationäre Strömung) abgedeckt. Die anderen Schlüsselemente wurden daher ergänzt, wobei Teile der Codes für Membranmodellierung (Haddadi Sisakht, 2016) und für Adsorptionsberechnung (Haddadi B., 2016) (Haddadi, 2017), sowie der DEM-Code für die Erzeugung der Zufallsschüttungen beim Projektpartner TU Wien TVT bereits aus Vorprojekten vorhanden waren.

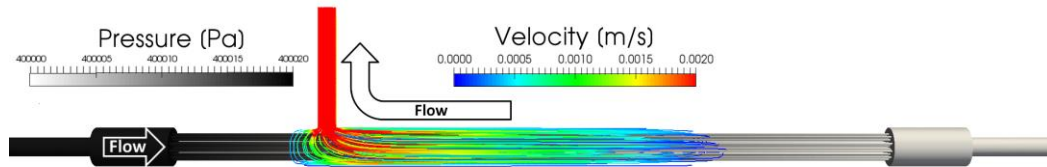


Abbildung 50 Druckverlustkonturen und Stromlinien eingefärbt nach Absolutgeschwindigkeit für ein einfaches Hohlfaser-Membranmodul für Gaspermeation mit ca. 30 Fasern

Ein Beispiel wird in der nebenstehenden Abbildung 49 gezeigt: Eine Schüttung aus Würfeln mit Rechteck-Kanälen wird von Gas umströmt – die Stromlinien zeigen deutlich Unregelmäßigkeiten in der Packung durch die Wandeffekte. Abbildung 50 zeigt die Anwendung des Membransolvers für ein kleines Hohlfaser-Membranmodul, das mit nur ca. 30 Fasern auch ohne größeren Aufwand mit CFD- Rechnung voll aufgelöst werden konnte. Die Grauschattierung auf den Geometrieconturen zeigt die Abnahme des Retentatdrucks vom Feed zum Outlet, die Stromlinien im Vordergrund zeigen exemplarisch die Gas-Absolutgeschwindigkeit für den Permeatstrom für einen ausgewählten Betriebsfall.

Die Code-Teile für die vorhandenen Solvererweiterungen mußten für die aktuelle Anwendung erweitert, angepasst, optimiert und validiert werden, beispielsweise:

- der bisherige Membrancode ging von der Annahme einer nicht messbar dünnen Membran aus – aufgrund der Wandstärke der hier verwendeten keramischen oder polymeren Rohrmembranen konnte diese Annahme nicht gehalten werden
- das Adsorptionsmodell war bisher für Gasphasen-Adsorption im Einsatz, eine Erweiterung auf Flüssigphasen mit Konzentrationen im Triebkraftterm war für diese Anwendung erforderlich
- der Generator für Partikel-Zufallsschüttungen zur Geometrieerstellung musste für die neuen hier verwendeten Geometrien adaptiert werden, es mussten die richtigen Parameter zur CFD-Gittererstellung identifiziert und die Methoden zur Darstellung/Auswertung der Rechenergebnisse passend zum Schüttungsgenerator modifiziert werden.
- die Codes sind zwar modular programmiert, die Adsorptions- und Membranbibliothek mußten aber für die gleichzeitige Verwendung in einem Rechenmodell angepasst werden, um die fehlerfreie Funktion sicherzustellen.

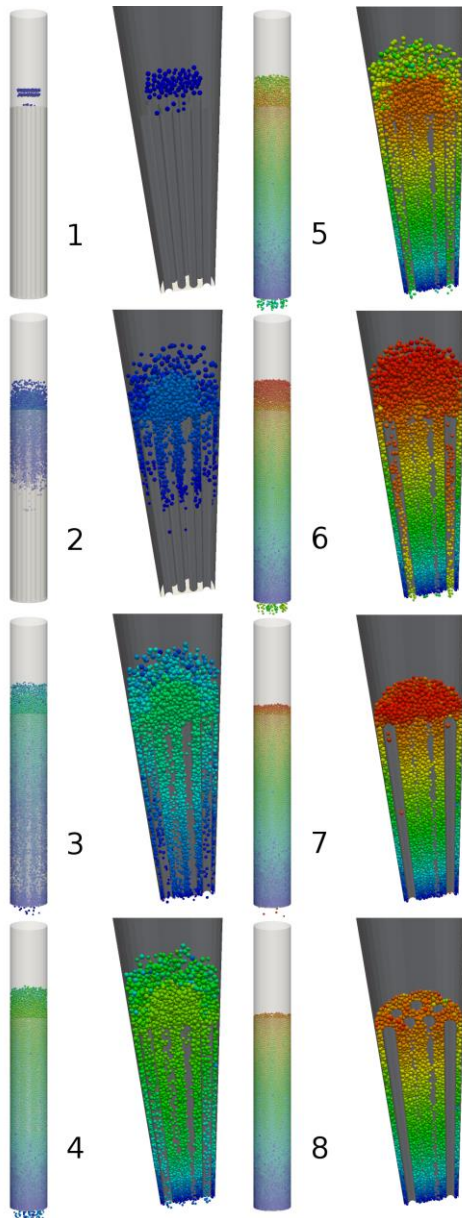


Abbildung 51 Füllung der Mantelseite eines Hohlfasermoduls mit DEM-Partikeln, Fortschritt des Füllprozesses in acht verschiedenen Stufen

In der ersten Projektphase wurden die dazu erforderlichen Codes bearbeitet (Membranmodell und Adsorptionsmodell), die Tätigkeiten umfassen neben einer Neuformulierung der Membranbibliothek für Membranen mit definierten Wandstärken auch die Suche und Implementierung von Transportmodellen für Flüssigphasen, die Einbindung von weiteren Stoffdatenmodellen (Viskosität, Wärmeleitfähigkeit), die Ergänzung der Adsorptionsmodelle um eine konzentrationsabhängige Formulierung der Gleichungen und die Anpassung der Visualisierungs-Plugins für PARAVIEW®, welches zur Darstellung der OpenFOAM®-Ergebnisse verwendet wird.

Mit der neuen Code-Version des Schüttungsgenerators besteht nun die Möglichkeit, die zu simulierende Strömungsgeometrie komplett mittels einer STL-Geometrie (surface triangulation language – eine standardisierte Methode zur Beschreibung komplexer Oberflächen, beispielsweise durch Export aus einem CAD-Programm) darzustellen und zu importieren.

Mittels DEM können dann die gewünschten Partikel in die Geometrie „eingefüllt“ werden. Die Oberflächen der Partikel werden ebenfalls wieder als STL-Geometrie extrahiert und mit dem Tool snappyHexMesh aus dem OpenFOAM®-Paket vernetzt, um das Rechengitter zu erhalten.

Ein Beispiel eines Schüttungsvorganges ist in Abbildung 51 zu sehen – es wird die schrittweise Füllung einer Mustergeometrie mit Partikeln dargestellt (auch als Videodatei verfügbar), in den letzten Teilbildern 7 und 8 erkennt man, wie sich die Schüttung kompaktiert und überschüssige Partikel aus der Geometrie fallen.

Bei der ausgewählten Simulationsgeometrie (ein rundes Membranrohr mit einem Innendurchmesser von 10 mm, einer Wandstärke von 0,5 mm und einer Länge von 188 mm mit Verschlusskappe für Dead-End-Betrieb, welches sich in einem Adsorberrohr mit einem Durchmesser von 18 mm befindet mit einer aktiven Länge von 205 mm befindet) hat sich im Rahmen der Bearbeitung jedoch herausgestellt, daß die Adsorbenspartikel für eine volle geometrische Auflösung mittels DEM zu fein sind – der Rechenaufwand für eine solche Darstellung würde den Umfang des Projektes sprengen und einen Einsatz von CFD-Simulation für Vorhersagen bei der Geometrievariantenoptimierung im Engineering nicht erlauben. Alternativ wurde daher ein Ansatz gewählt, bei welchem die Adsorbenschüttung als poröse Zone mit entsprechendem Lückengrad (Porosität), einem experimentell kalibrierten Strömungswiderstandsbeiwert (nach Darcy-Weisbach) und einem volumetrischen Adsorptionsmodell dargestellt wird. Der DEM-Ansatz zur Schüttungsgenerierung wurde hingegen im ersten Ansatz für die Stützstruktur innerhalb des Membranrohrs eingesetzt, welche aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von ca. 2 mm besteht (siehe Abbildung 52).

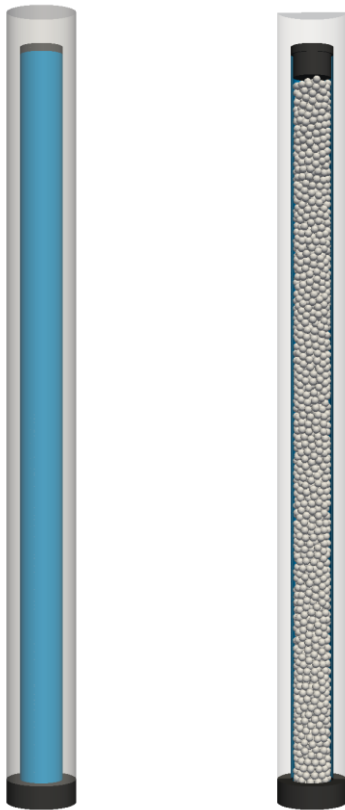


Abbildung 52: Darstellung des Simulationsmodells. Links: Gesamtgeometrie (Membran in blau, Adsorberwand transparent); Rechts: Kugelschüttung als Stützstruktur innerhalb des Membranrohrs.

Einen wichtigen Punkt stellte die Optimierung der Parameter für eine effiziente und saubere Gittererstellung dar – es soll mit der geringstmöglichen Zellzahl eine ausreichend genaue Auflösung des Strömungs- und Partikelfeldes erreicht werden, da die Zellzahl sich direkt auf den Zeitbedarf bei der anschließenden CFD-Rechnung auswirkt. Daher wurde nach der Detailsimulation der Strömungsverhältnisse in der Kugelpackung (Stützstruktur) für die zeitaufgelöste Rechnung auf eine volle Diskretisierung der Schüttung verzichtet und diese ebenfalls durch eine repräsentative poröse Zone ersetzt.

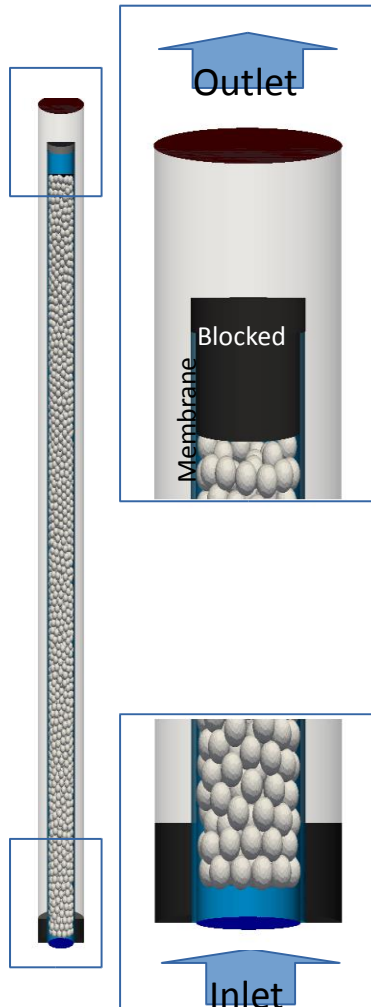


Abbildung 53: Zuordnung der Randbedingungen für das Simulationsmodell: Eintritt der Strömung („Inlet“), Membran-Wand („Membrane“), Austritt der Strömung („Outlet“), Kappe auf Membranrohr („blocked“)

In Abbildung 53 wird die Zuordnung der wesentlichen Randbedingungen für das Simulationsmodell dargestellt, in Abbildung 54 wird ein Ausschnitt des Rechengitters des Kombimodules gezeigt, um die Feinheit der Gitterauflösung rund um die Kugelschüttung hervorzuheben. Das gesamte Rechengitter mit detaillierter Auflösung umfaßt ca. 3,5 Millionen Gitterzellen. Dieses Rechengitter wird zur detaillierten Ermittlung der Strömungsverhältnisse und des Druckverlustes herangezogen. Wird die Kugelschüttung ebenfalls als „poröse Zone“ implementiert, kann man eine Zellzahl von unter 10000 erreichen, was eine wesentliche Beschleunigung der Berechnung ermöglicht. Dieses Gitter findet zur Modellierung des zeitaufgelösten Adsorptionsvorganges seine Anwendung.

Für die implementierten Modelle mußten in weiterer Folge noch die notwendigen Parameter erhoben werden. Die Gleichgewichts- und Kinetikmessungen der Adsorption von Diclofenac (DCF) an Aktivkohle wurden vom IWR durchgeführt. Die Auswertung zur Ermittlung der Koeffizienten mußte jedoch für die CFD-Modellierung angepaßt werden. Die Adsorptionsisotherme wurde nach Langmuir (Kinniburgh, 1986) modelliert (um die Sättigungseffekte besser beschreiben zu können), die Adsorptionskinetik wurde nach einem Pseudo-Second-Order-Ansatz ermittelt (Canzano, 2012) (Liu, 2008).

Abbildung 55 zeigt die Ausgleichsfunktion für die Adsorptionsisotherme, die nach dem Langmuir-Modell erhalten wurde, wobei q_e die Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens darstellt, q_{\max} ist die maximale Beladung des Adsorbens mit DCF (9,49 mg DCF/g AK), C_e ist die Konzentration von DCF in der Flüssigphase, b ist ein Anpassungsparameter (23,45 l/mg).

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$$

Beladungsgleichung nach Langmuir:

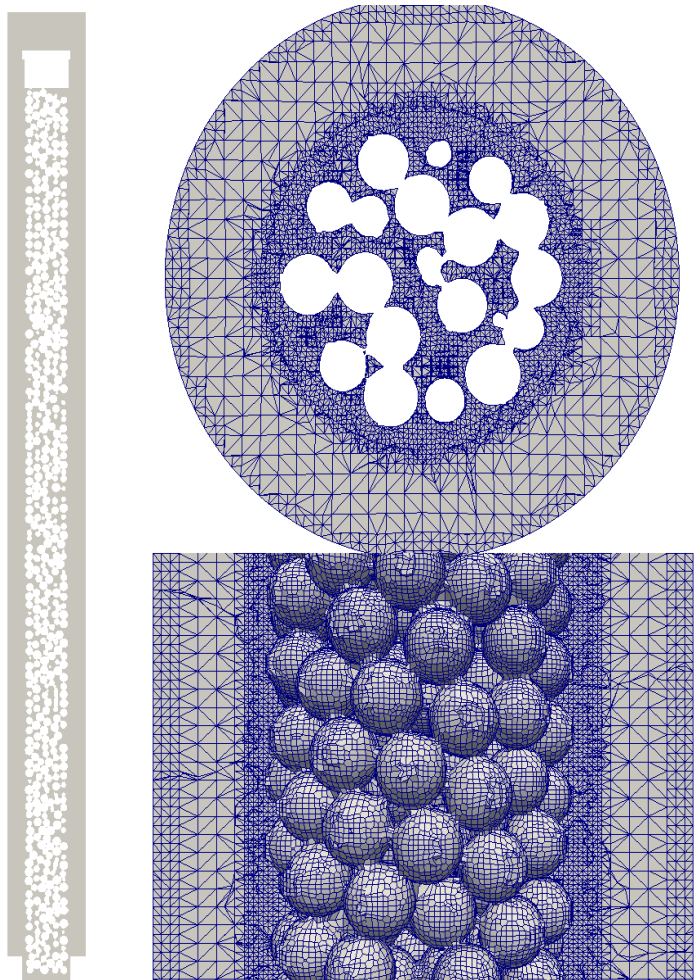


Abbildung 54: Detailansicht des Rechengitters des Kombimoduls (links: Übersicht, rechts oben: Querschnitt, rechts unten: Ausschnitt in Symmetrieebene)

Die Daten zur Herleitung der Pseudo-Second-Order-Kinetik (Beladung über die Adsorptionszeit) sind in Abbildung 56 zu finden. Daraus wurden für die folgende Gleichung die entsprechenden Parameter ermittelt: t ist die Adsorptionszeit, q_t ist die zeitabhängige Beladung des Adsorbens mit DCF, q_e ist wieder die Gleichgewichtsbeladung und k_2 ist ein Anpassungsparameter, der mit $3,954 \cdot 10^{-14} \cdot [\text{AK}/\text{Ce}]^2 \text{ g}/\text{mg}\cdot\text{s}$ ermittelt wurde, wobei AK die volumetrische Aktivkohlekonzentration darstellt.

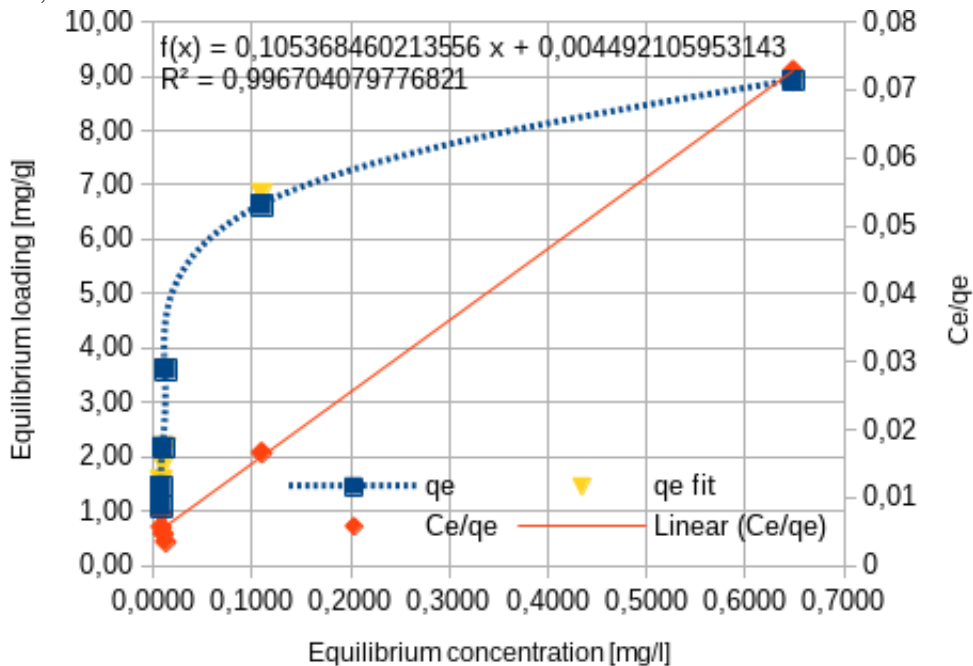


Abbildung 55: Adsorptionsisotherme von DCF an Aktivkohle, mit Langmuir-Fit

Pseudo-Second-Order (PSO)-Gleichung für die Adsorptionskinetik:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

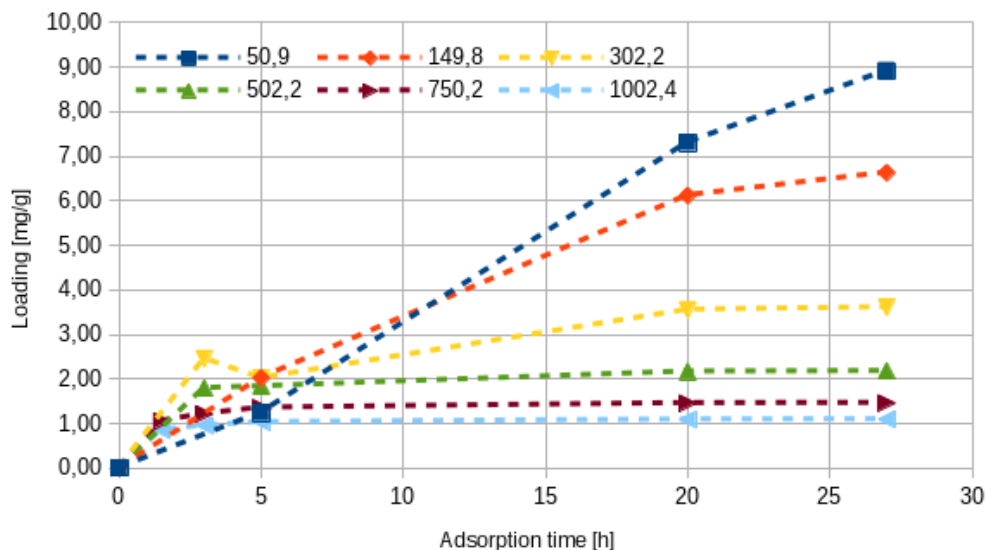


Abbildung 56: Daten zur Ermittlung der Adsorptionskinetik - DCF-Beladung der Aktivkohle über die Adsorptionszeit aufgetragen

Der Druckverlust der Adsorbenschüttung für das Schüttungsmodell (poröse Zone) wurde in einer Labormeßanordnung (Abbildung 57) ermittelt und wird in Abbildung 58 graphisch dargestellt. Folgende Darcy-Forchheimer-Koeffizienten wurden berechnet: $D = 0/m^2$, $F = 5.7 \cdot 10^4/m$



Abbildung 57: Meßanordnung für Schüttungsdruckverluste bei Durchströmung (TUW ICEBE)

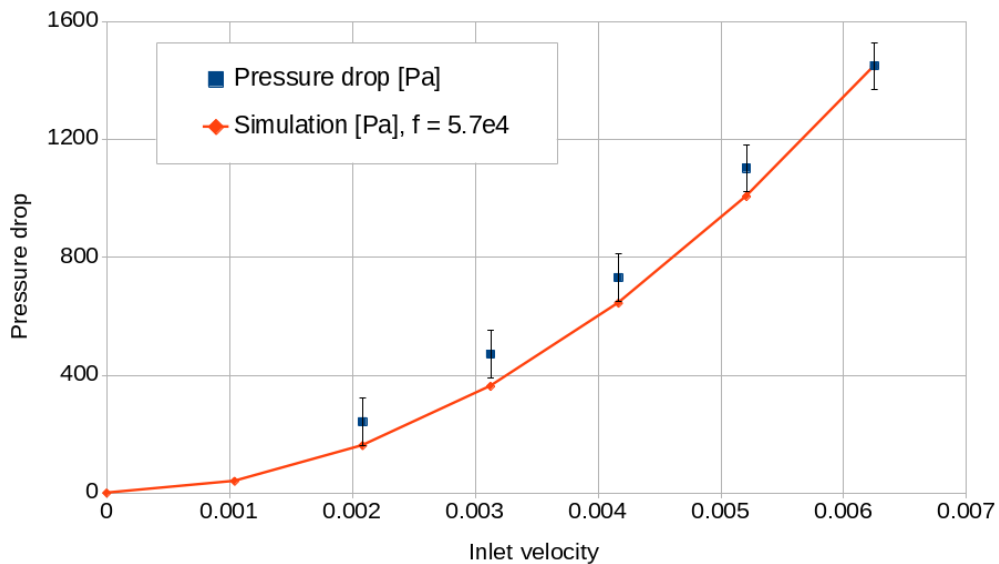


Abbildung 58: Druckverlust der Adsorbenschüttung bei verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten

Der Druckverlust der Rohrmembran alleine wird in Abbildung 59 wiedergegeben, die Membran wird in der aktuellen Simulation ohne Selektivität modelliert

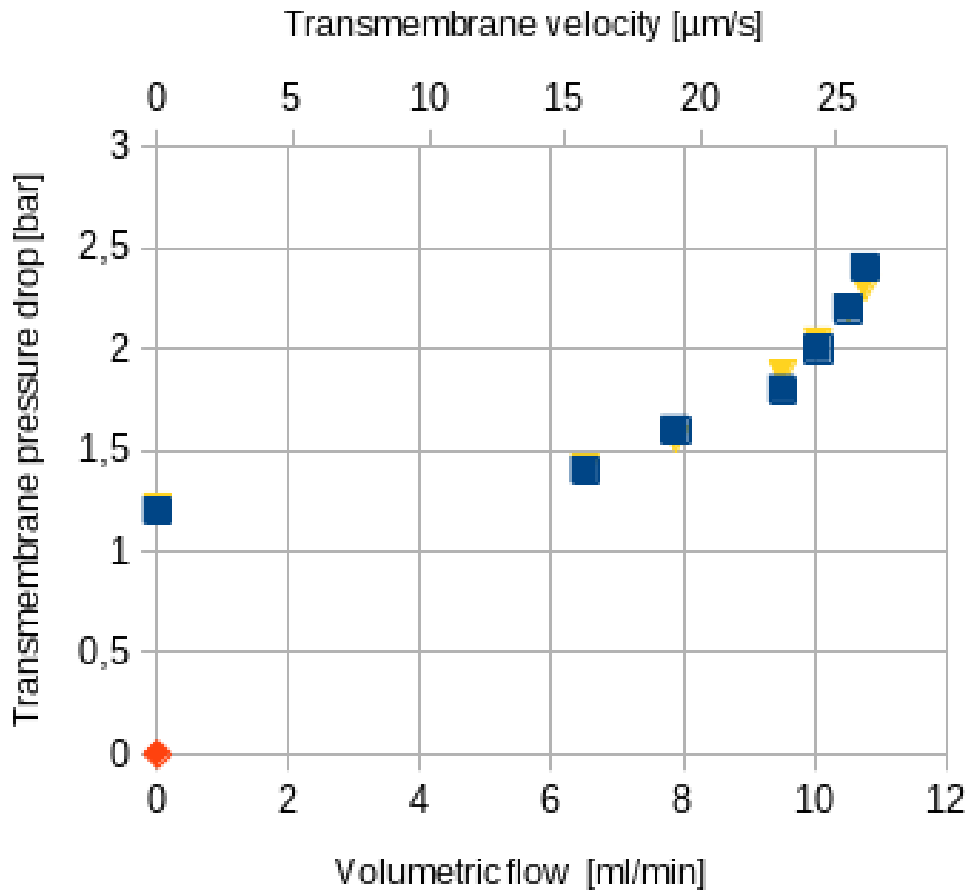


Abbildung 59: Druckverlust an der Membran des Kombimoduls

Die Ergebnisse der CFD-Simulation mit dem detaillierten Modell sind in Abbildung 60 und Abbildung 61 zu sehen. Abbildung 60 zeigt den Verlauf des statischen Drucks in der Stützschiicht im Inneren der Membranröhre sowie ein Geschwindigkeitsprofil in der Symmetrieebene des Moduls. Abbildung 61 stellt die Fluidgeschwindigkeit nochmals in einer Gesamtübersicht, sowie als vergrößertes Detail in der Kugelschüttung dar. Es ist deutlich zu erkennen, dass in der Schüttung lokale Geschwindigkeitsspitzen auftreten, die die Verweilzeitverteilung und den Druckverlust beeinflussen können. Das „beschleunigte“ Modell verwendet im Gegensatz zum „detaillierten“ Modell das grobe Rechengitter ohne geometrische Auflösung der Kugelschüttung, um die Rechenzeit der instationären Rechnung zu reduzieren. Natürlich kann bei diesem Modell die Geschwindigkeit im Inneren der porösen Zone nur als Mittelwert wiedergegeben werden, die lokalen Spitzen sind nicht sichtbar. Weiters wurden in diesem Modell die Eintrittsgeschwindigkeit des Fluides sowie die DCF-Anfangskonzentration erhöht, um einen gesamten Adsorptionsvorgang exemplarisch durchrechnen zu können und den Beladungsverlauf darstellen zu können. Eine Übersicht möglicher Ergebnisse aus der „beschleunigten“ CFD-Rechnung sind in Abbildung 62 für eine Laufzeit von 100 s zu sehen. Neben der aktuellen berechneten Adsorptionsrate wird die zeitabhängige lokale Beladung und die örtliche DCF-Konzentration in der Fluidphase dargestellt. Der Vollständigkeit halber werden Druckverlust und Fluidgeschwindigkeit rechts oben verkleinert gezeigt. Rechts unten wird die Durchbruchkurve dargestellt, weitere Schnappschüsse der DCF-Konzentration über die Laufzeit sind in Abbildung 63 zu sehen. Der Verlauf der Durchbruchkurve ist für ein Adsorptionsverfahren eigentlich ungünstig, da schon nach relativ kurzer Zeit die Konzentration am Austritt ansteigt. Dies ist auf eine Kurzschlussströmung im oberen Teil der Membran (direkt vor der Kappe) zurückzuführen – das dort durch die Membran tretende Fluid strömt nur noch durch eine relativ kurze Aktivkohleschicht und hat dort keine ausreichende Verweilzeit. Basierend auf der CFD-Analyse wäre dieses Labormodul aufgrund des Designs daher eher nicht für einen Einsatz in einer Wasseraufbereitungsanlage einsetzbar.

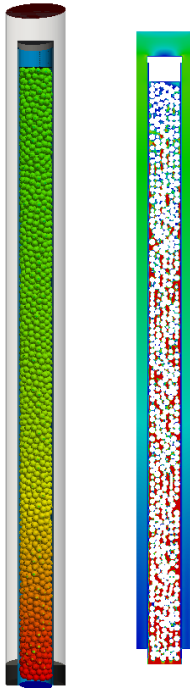


Abbildung 60: Detailliertes CFD-Modell: Statischer Druck in der Kugelschüttung, Geschwindigkeitsprofil in Symmetrieebene

Allerdings zeigt das Beispiel gut, wie CFD bei der Analyse von Apparaten oder Modulen helfen kann – durch eine ausführliche Designstudie können derartige Probleme vermieden oder vermindert werden, um die prinzipiell verfügbare Leistung des Abscheideverfahrens auch in der Praxis umsetzen zu können. Die Entwicklung eines CFD-Modells für ein kombiniertes Membranadsorptionsmodul konnte im Rahmen des Projektes erfolgreich abgeschlossen werden – das Modell steht daher z. B. auch für Folgeprojekte zur Designanalyse und zur orts- und zeitaufgelösten Verfahrensmodellierung zur Verfügung.

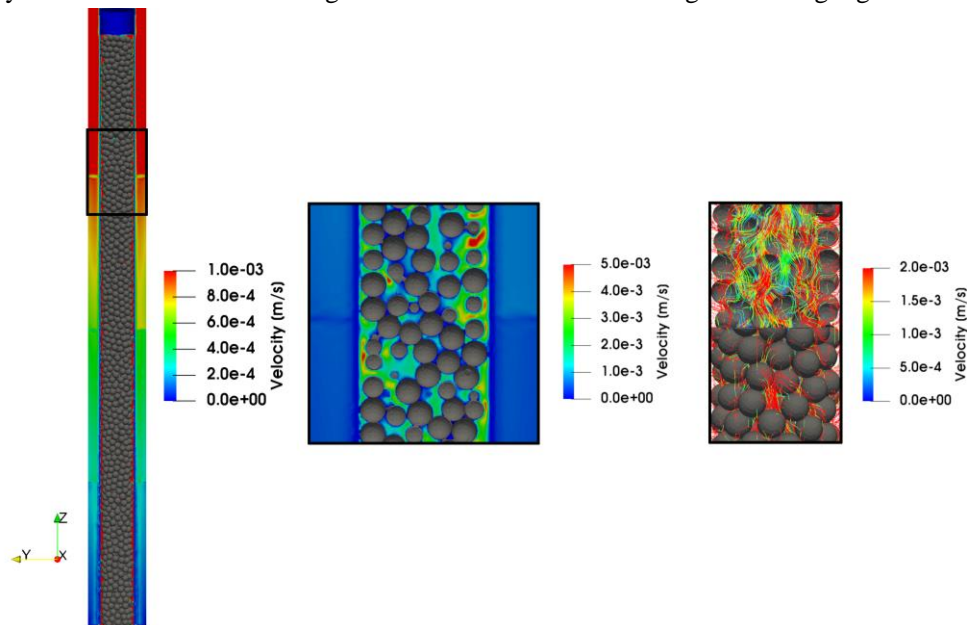


Abbildung 61: Detailliertes CFD-Modell: Darstellung der Fluidgeschwindigkeit - links: Gesamtübersicht (Symmetrieebene), mitte: Vergrößerte Darstellung der Geschwindigkeit im Kugelbett, rechts: Stromlinien im Kugelbett

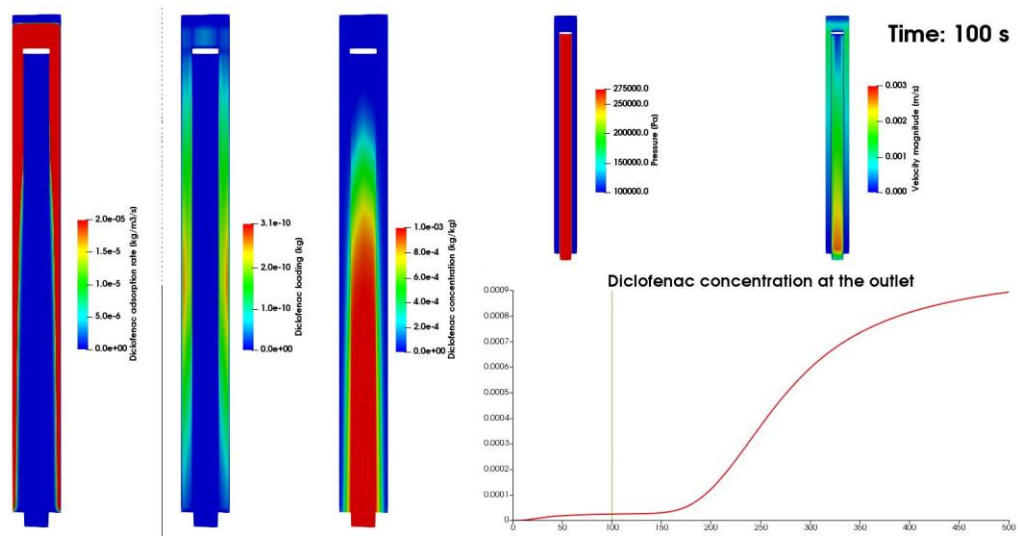


Abbildung 62: Beschleunigtes Modell: Adsorptionsrate, DCF-Beladung, DCF-Konzentration; Druckprofil und Fluidgeschwindigkeit in Symmetrieebenen nach 100 s Realzeit (erhöhte Eingangskonzentration und -volumenstrom); Kurve rechts unten: DCF-Konzentration am Austritt (Durchbruchkurve) – ein Video für den Gesamtprozeß ist verfügbar.

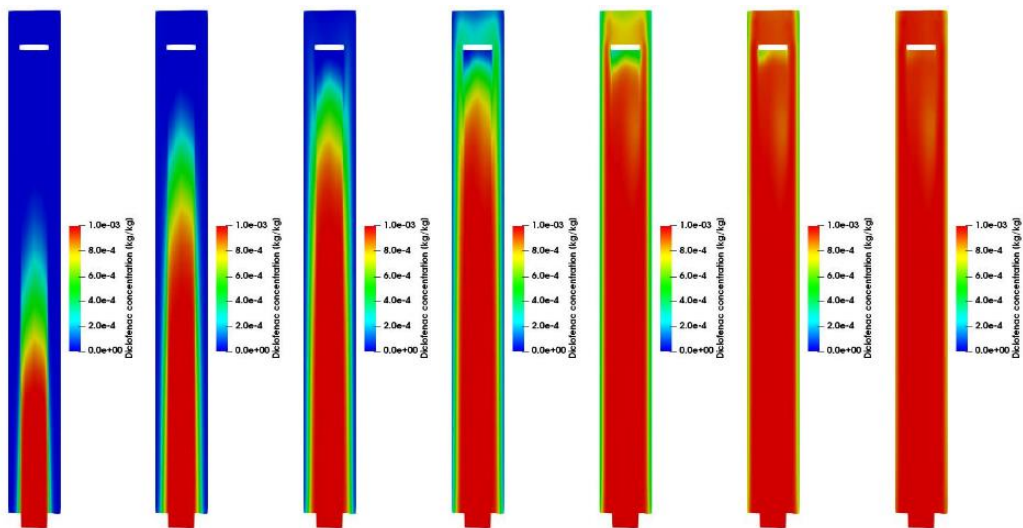


Abbildung 63: Beschleunigtes Modell: DCF-Konzentration im durchströmenden Fluid nach 50, 100, 150, 200, 300, 400 und 500 s Realzeit (erhöhte Eingangskonzentration und -volumenstrom)

8 SYSTEMTEST UNTER LABORBEDINGUNGEN

8.1 DEFINITION DER RAHMENBEDINGUNGEN FÜR DIE LABORVERSUCHE

Im Projekt wurden Systemtests mit AK-embedded Flachmembranen und verschiedenen Ausführungen eines Adsorptions-Filtrations Kombinationsmoduls durchgeführt. Dafür wurden geeignete Labormuster entwickelt und hergestellt sowie ein geeigneter Prüfstand geplant und aufgebaut. Durch Variation der Zulaufmedien wurde der Einfluss unterschiedlicher Inhaltsstoffe der Abwassermatrix auf den Prozess überprüft und der Rückhalt von organischen Spurenstoffen ermittelt. Ein weiterer Fokus lag auf der Bewertung des hydraulischen Verhaltens der Membrane. Dafür wurden bei den Versuchen jeweils Druck und Fluss aufgezeichnet, sowie verschiedene Rückspülbedingungen und -intervalle getestet. Zusätzlich wurden für die Kalibration der CFD Simulation wichtige Betriebsparameter ermittelt und die Ergebnisse der Simulation mit den Versuchen evaluiert.

8.1.1 EMBEDDED-FLACHMEMBRANEN

In den Systemtests wurden zum einen die Embedded-Flachmembranen mit verschiedenen Anteilen an Aktivkohle Epibon A (0 m% bis 10 m%) in einem Membranprüfstand der Firma osmo-membrane systems (Deutschland) untersucht. Der verwendete Druck wurde durch den Projektpartner und Hersteller (MCI) vorgegeben und betrug 0,5 bar. Als Zulauf wurde mit organischen Spurenstoffen gespiktes Trinkwasser, sowie Kläranlagenablauf, verwendet.

8.1.1.1 ADSORPTIONS-FILTRATIONS KOMBINATIONSMODUL

Das Adsorptions-Filtrations-Kombinationsmodul besteht im Wesentlichen aus zwei Verfahrensschritten. Zum einen aus einer Mikrofiltrationsmembran, die zum Rückhalt von hochmolekularem organischen Material sowie Bakterien (Desinfektion) dient, und zum anderen aus einer Schüttung aus granulierter Aktivkohle Epibon A, welche die notwendigen aktiven Stellen für die Adsorption von organischen Spurenstoffen bereitstellt. Es wurden Module mit innenliegender Schüttung (Aktivkohle im Membranrohr) und außenliegender Schüttung (Aktivkohle um das Filtrationsmodul herum) hergestellt. Nach Vorversuchen wurden die mit Kohle im Lumen angeordneten Varianten jedoch aus hydraulischen Gründen (primär Ungünstiges Verhalten bei der Rückspülung) verworfen und für die Adsorptionsversuche ausschließlich mit außenliegender Kohle gearbeitet. Dieses Modul wurde in der Inside-Out (IO - zuerst Membran, dann Aktivkohle), der Outside-In (OI - zuerst Aktivkohle, dann Membran) sowie einer Cross-Flow Konfiguration getestet.

Ein besonderer Fokus wurde dabei auf eine Variation der Matrix in den Zulaufmedien gelegt, um möglichst unterschiedliche und realitätsnahe Bedingungen testen zu können. Daher wurden neben Trinkwasser auch mit Huminstoffen versetztes Trinkwasser zur Simulation der organischen Abwassermatrix unter gleichzeitig definierten Rahmenbedingungen und Kläranlagenablauf verwendet. Für den Verfahrenvergleich wurde mit Diclofenac in einer Konzentration von 1 mg/l gespiket. Für die Cross-Flow Versuche wurden zudem dem Feed mehrere organische Spurenstoffe zugesetzt, um das Konkurrenzverhalten in der Adsorption bewerten zu können.

Bei der Festlegung geeigneter Betriebspunkte, bezüglich Druck und Kontaktzeit, mussten die Vorgaben der Hersteller beachtet werden. Die Limitierung bei den Systemtests des Adsorptions- Filtrations Kombinationsmoduls erfolgte durch den Betriebsdruck der verwendeten Rohrmembran (MEMTUBE, osmo-membrane systems, Deutschland). Zur Abstimmung der hydraulischen Eigenschaften wurde der Transmembrandruck konstant gehalten und die Veränderung im Flux aufgezeichnet.

Ein weiteres Augenmerk lag auf der Definition geeigneter Rückspülintervalle und Bedingungen zur Verminderung / Minimierung des Auftretens von Fouling und Scaling Effekten. Neben den Untersuchungen zur Entfernung der organischen Spurenstoffe dienten die Versuche auch dazu, die hydraulische Integrität der Labormuster zu verifizieren. Dazu wurden zusätzliche Parameter, wie Druckverlust und Adsorptionskinetik (siehe Kapitel 7.3), ermittelt und auch für die CFD Simulation zur Verfügung gestellt. Die aus der Simulation erhaltenen Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen der Systemtest verglichen und bewertet.

8.2 BAU LABORMODULMUSTER

8.2.1 EMBEDDED MEMBRANEN

Die Embedded Flachmembranen wurden dem iwr (TU Wien) per Post vom Projektpartner MCI in Behältnissen mit Aufbewahrungslösung übermittelt. Insgesamt wurden 8 Membranen (jeweils 2 Stück mit 0 m% Aktivkohle (Referenz), 1 m% Aktivkohle, 5 m% Aktivkohle sowie 10 m% Aktivkohle) untersucht. Für Details zur Herstellung und Charakterisierung der Embedded Membranen wird auf Kapitel 7.1.1.1 verwiesen.

8.2.2 ADSORPTIONS-FILTRATION KOMBINATIONSMODUL

Um die Vorteile verschiedenster Technologien, die zur Entfernung von organischen Spurenstoffen eingesetzt werden, nutzen zu können, wurden drei unterschiedliche Konfigurationen eines Kombinationsmoduls aus Adsorption an Aktivkohle und Membranfiltration entwickelt. Idee hinter der Kombination der verschiedenen verfahrenstechnischen Prozesse ist es, für Abläufe von Kläranlagen ein Multibarrierenkonzept anzuwenden und somit den Austrag von Schadstoffen in Form von organischen Spurenstoffen aber auch Partikeln (Keime und Mikroplastikpartikel) in die Umwelt zu verringern bzw. zu vermeiden. Die Aktivkohle bietet die dafür notwendigen aktiven Kontaktstellen, an denen organische Spurenstoffe adsorbieren können, während die Mikrofiltrationsmembran eine Barriere gegen hochmolekulare organische Abwasserinhaltsstoffe und laut Literatur auch Bakterien und daher einen Desinfektionsschritt des Kläranlagenablaufs darstellt.

Membranen können grundsätzlich in zwei verschiedenen Verfahrensweisen betrieben werden. Bei der Dead-End Variante strömt der Feed senkrecht auf die Membran. Stoffe, welche die Membran nicht passieren können werden am Filter zurückgehalten und bilden einen Filterkuchen, der zur Verlegung der Membran führt. Daher ist es unumgänglich, den Membranfilter in regelmäßigen Zeitintervallen rückzuspülen, um einerseits diesen Filterkuchen wieder abzutragen und die ursprüngliche Filtrationsleistung der Mikrofiltration wieder herstellen zu können. Zudem muss das aufkonzentrierte Retentat aus dem Dead-End Bereich entfernt werden. Bei der Cross-Flow Variante wird die Membran tangential zum Filter angeströmt. Auch hier kann sich ein Filterkuchen bilden, der jedoch durch die durch die Strömung induzierten Kräfte großteils wieder abgetragen wird. Jener Anteil des Feedstroms der die Membran nicht passieren kann wird als Retentat zurück in den Vorlagebehälter geführt. Da bei der Cross-Flow Variante für dieselbe Permeatmenge systembedingt wesentlich höhere Wassermengen im Vergleich zur Dead-End Variante gepumpt werden müssen, wurden beide Varianten getestet. Die beiden Dead-End Module (Outside-In und Inside out) wurden am iwr entwickelt und gebaut. Dafür wurden Mikrofiltrationsmembranen der Firma memos (Deutschland) mit einer Porengröße von 250 kDa verwendet.

Bei der Outside-In Konfiguration ist die aktive Schicht der Membran an der Außenseite, während sie bei der Inside-Out Konfiguration an der Innenseite der Rohrmembran angebracht ist. Die genauen Abmessungen der Module sowie die charakteristischen Daten der Aktivkohle und der Membran sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Skizzen zum Aufbau der Module sind in Abbildung 64 dargestellt.

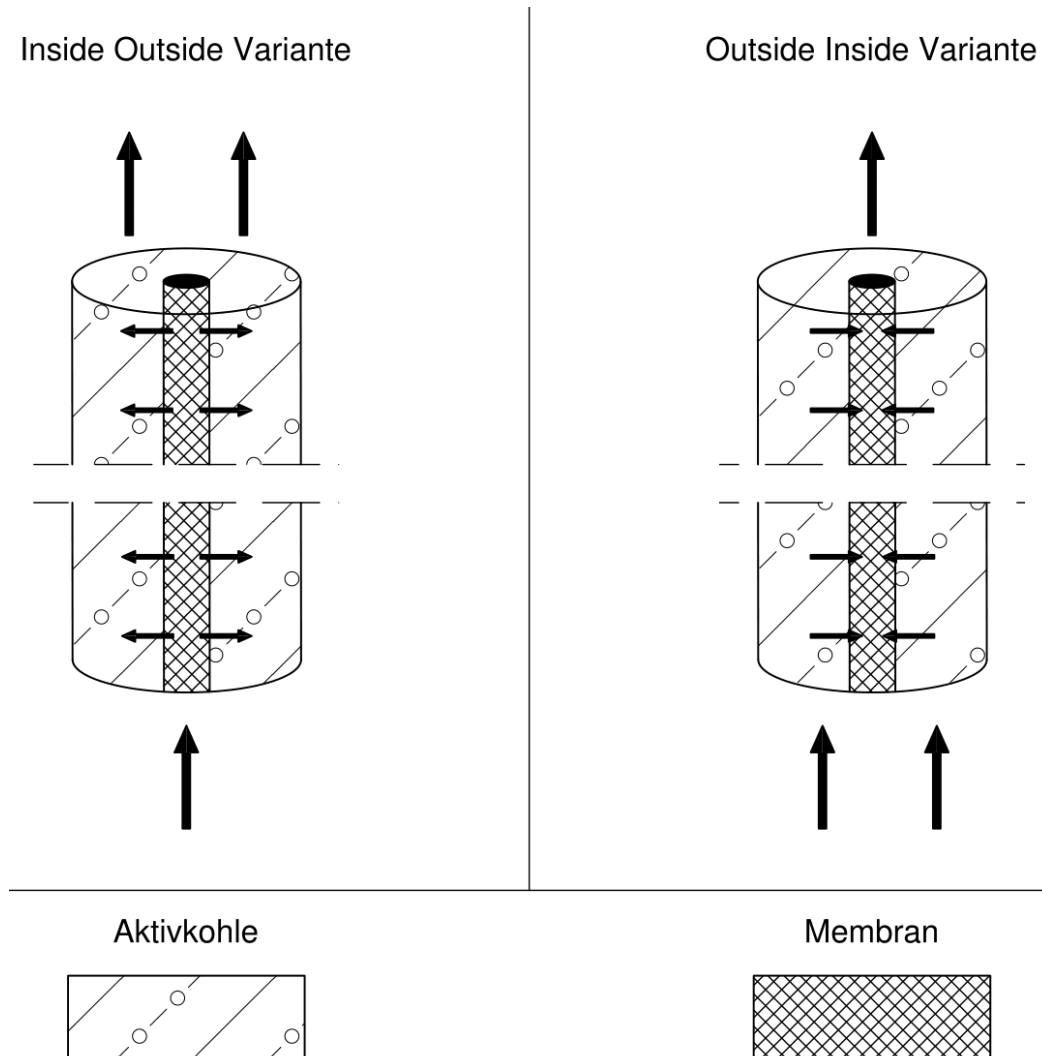


Abbildung 64: Skizze des Inside-Out und Outside In Filtrations-Kombinationsmoduls (Brandstätter, 2018)

Um eine Beschädigung der Membran durch das Rückspülen zu verhindern, wurde zur Erhöhung der mechanischen Stabilität die Membran bei beiden Konfigurationen mit Glassiedekugeln mit einem Durchmesser von 1 mm befüllt. Diese Notwendigkeit wurde im Projektverlauf erkannt und ergab sich aus vorangegangenen Versuchen ohne mechanischer Stützschiicht über einen längeren Zeitraum.

TABELLE 23: ABMESSUNGEN UND CHARAKTERISTISCHE AKTIVKOHLE UND MEMBRANDATEN DER VERWENDETEN KOMBINATIONSMODULE

Modul			
Filtrationsrichtung	inside-out (IO)	outside-in (OI)	cross-flow
Länge	25,5 cm	20,5 cm	30 cm
Durchmesser	20 mm	20 mm	20 mm
Aktivkohle			
Aktivkohle: GAK	Epibon-A (0,5-2 mm)	Epibon-A (0,5-2 mm)	Epibon-A (0,5-2 mm)
Membran			
Membrantyp	MEMTUBE - CROSS	MEMTUBE - SUB	MEMTUBE-CROSS
Innendurchmesser	10 mm	8mm	10 mm
Außendurchmesser	11 mm	9mm	11 mm
Länge	20 cm	20 cm	20 cm
Stützmaterial	Polyester	Polyester	Polyester
Membranbeschichtung	innen PVDF	außen PVDF	innen PVDF
Trenngrenze Membran	250 kDa	250 kDa	100 kDa

Weiters wurde ein vom Hersteller memos membrane systems (Deutschland) zur Verfügung gestelltes Cross-Flow Modul getestet. Das Modul wurde mit granulierter Aktivkohle (Epibon A) befüllt und ist in Abbildung 65 dargestellt. Die charakteristischen Daten des Moduls sind ebenfalls in Tabelle 23 aufgelistet.

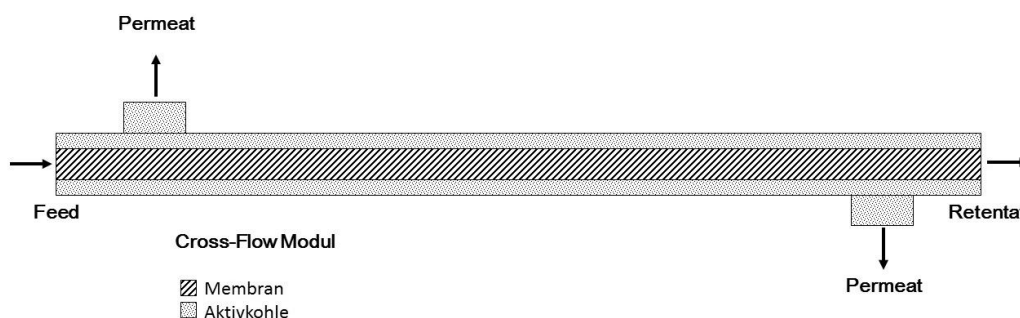


Abbildung 65: Skizze eines Cross-Flow Adsorptions-Filtrations- Kombinationsmoduls

8.3 AUFBAU DES LABORPRÜFSTANDES

8.3.1 SYSTEMTESTS EMBEDDED-MEMBRANEN

Für die Untersuchung der Embedded Membranen wurde der Membranprüfstand „Memcell Classic“ der Firma osmo- membrane systems verwendet. Der Membranprüfstand kann mit Drücken zwischen 1 und 64 bar im Cross-Flow Betrieb betrieben werden. Die aktive Membranfläche beträgt 80 cm².

8.3.2 SYSTEMTESTS ADSORPTIONS- FILTRATIONS KOMBINATIONSMODULS

Um die entwickelten Labormuster des Adsorptions-Filtrationsmoduls testen zu können, musste der vorhandene Laborprüfstand gemäß Abbildung 66 adaptiert werden.

Die Integration einer Präzisionswaage mit online-Datenaufzeichnung in den Versuchsaufbau erlaubte eine sekundengenaue Aufzeichnung der erhaltenen Permeatmenge und somit der hydraulischen Verhältnisse im Modul. Durch die im Membranprüfstands integrierte Kühlung konnte die Feedtemperatur auf 20° C reguliert werden. Die Einstellung des konstant gehaltenen Drucks erfolgte durch Manipulation der Regelventile des Membranprüfstands. Ein Foto des Membranprüfstands ist in Abbildung 67 ersichtlich.

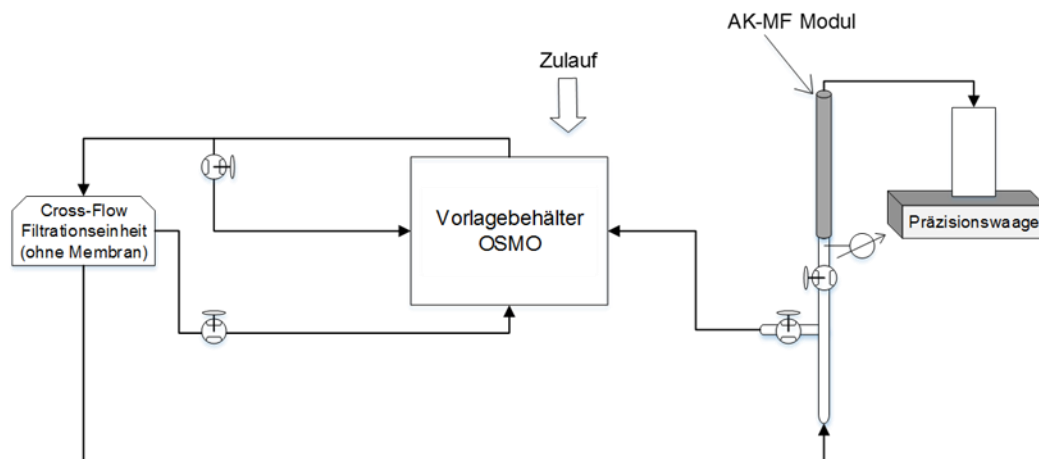


Abbildung 66: Skizze der Adaption des Membranprüfstands "Memcell Classic" für die Systemtests des Adsorption-Filtration Kombinationsmoduls



Abbildung 67 Foto des adaptierten Membranprüfstands im Technikum des iwr an der TU Wien

Für die Messung des Druckverlusts über die Kombinationsmodule, sowie des sich einstellenden Fluxes wurde nach dem Membranmodul ein zusätzliches Manometer eingebaut. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 68 skizziert.

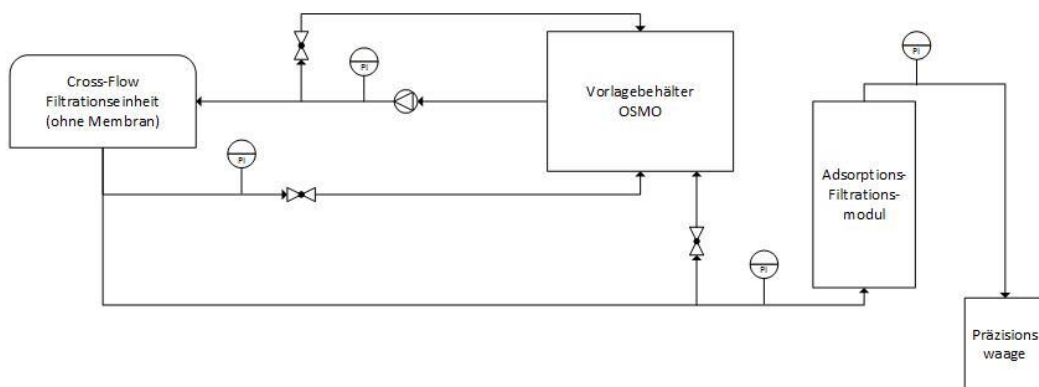


Abbildung 68 Aufbau Fluxmessung der Inside-Out Filtration

Um das Adsorptions- Filtrations Kombinationsmodul in der Cross Flow Variante testen zu können erfolgte ein weiterer Umbau des Prüfstands. Zusätzlich wurden Schläuche zum Abführen des gewonnenen Permeats und Retentats integriert. Der adaptierte Versuchsaufbau ist in Abbildung 69 ersichtlich.

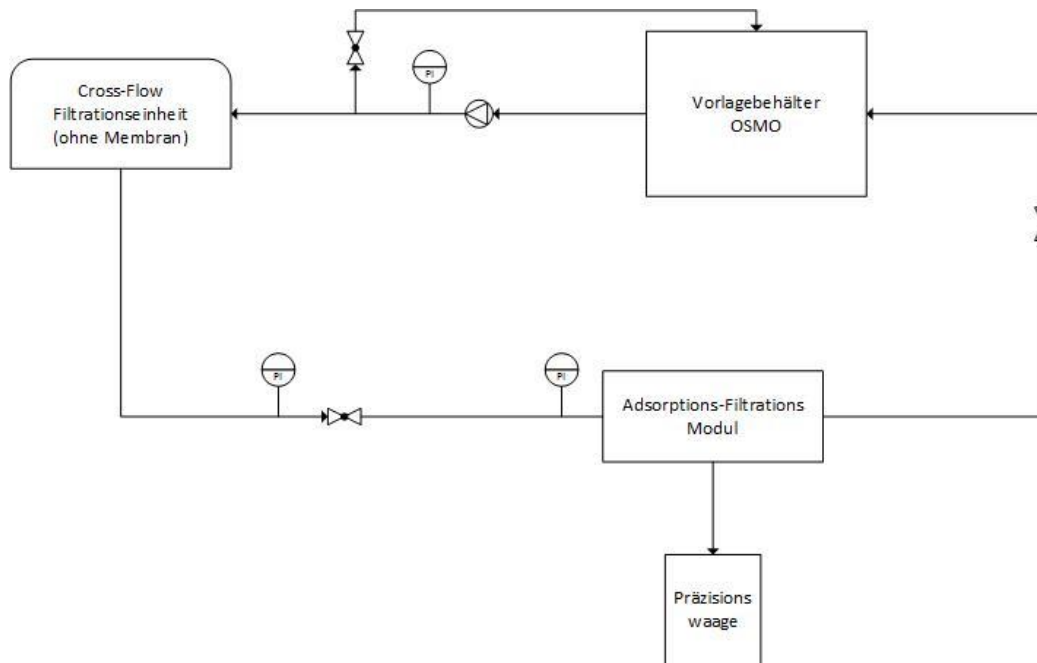


Abbildung 69: Aufbau der Cross-Flow Filtration

8.4 DURCHFÜHRUNG DER LABORUNTERSUCHUNGEN

8.4.1 EINGESETZTE SUBSTANZEN

8.4.1.1 ORGANISCHE SPURENSTOFFE

Für die Systemtests der Embedded-Flachmembranen wurde eine Stammlösung (Spurenstoffmix) hergestellt, mit dem in weiterer Folge der Feed versetzt wurde. Die Auswahl der organischen Spurenstoffe erfolgte vor allem nach deren Adsorptionsverhalten (siehe Kapitel 7.3). Es wurde darauf geachtet, Stoffe aus verschiedenen Stoffgruppen (Arzneimittelwirkstoffe, Industriechemikalien, Pflanzenschutzmittel und Hormone) zu verwenden. Die ausgewählten Stoffe wurden gewogen und in 100 ml Ethanol gelöst. Die Zielkonzentration in den Versuchen betrug 1.000 µg/l.

In der Stoffgruppe der Arzneimittelwirkstoffe wurden die Substanzen Diclofenc, Ibuprofen, Sulfamethoxazol, Carbamazepin und Bezafibrat getestet. Zusätzlich wurde der Rückhalt von Diuron (Herbizid), Bisphenol A (Industriechemikalie/ Weichmacher) sowie der natürlichen Hormone Estron (E1) und Estradiol (E3) und des synthetischen Hormons und Bestandteil der Antibabypille Ethinylestradiol (EE2) untersucht.

Ein Überblick über die stoffspezifischen Daten der organischen Spurenstoffe ist in Abbildung 70 gegeben.

Substanz	Molekulargewicht [g/mol]	Dipolmoment [Db]	log K _{OW}	pKA	Löslichkeit [mg/l]
SMX	253,28 [a]	7,34 [b]	0,89 [b]	5,74 [b]	610 [c]
CBZ	236,27 [a]	3,66 [b]	2,45 [b]	7,00 [a]	18 [c]
DIU	233,09 [a]		2,68 [a]		42 [a]
BPA	228,29 [a]	2,13 [b]	3,32 [b]	10,34 [b]	120 [d]
BZF	361,82 [a]	1,57 [a]	4,25 [a]	3,44 [a]	< 1 [a]
E1	270,37 [a]	3,45 [b]	3,13 [b]	10,30 [b]	30 [c]
E3	288,39 [a]	3,22 [d]	2,45 [c]	10,40 [c]	< 1 [a]
EE2	296,15 [a]	2,64 [d]	3,67 [d]	3,38 [e]	< 1 [a]
DCF	296,15 [a]	0,96 [a]	0,70 [c]	4,51 [c]	2,42 [c]
IBP	206,29 [a]	4,95 [b]	3,97 [b]	4,30 [b]	21 [c]

Quellen: [a]: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [b]: (V. Yangali-Quintanilla; 2009)
[c]: (S. Snyder; 2007) [d]: (A. Comerton; 2007) [e]: (K. Kimura; 2004)

Abbildung 70: Übernommen aus Reif (2017)- Gibt einen Überblick über die stoffspezifischen Daten der eingesetzten organischen Spurenstoffe

Aufgrund der hohen Kosten für die Analytik von organischen Spurenstoffen wurde bei vergleichenden Systemtests der Adsorptions-Filtrations Kombinationsmodule sowie Versuchen mit Schwerpunkt auf dem hydraulischen Verhalten auf ein Multi-Spiking verzichtet und Diclofenac als alleinige Indikatursubstanz ausgewählt. Grund dafür ist, dass Diclofenac ein mittleres Adsorptionspotential an granulierter Aktivkohle aufweist. Die eingesetzte Konzentration des organischen Spurenstoffs in Lösung betrug ebenfalls 1 mg/l.

Bei den nahe Projektende durchgeführten Tests des Cross-Flow Moduls mit Trinkwasser wurde auf vorangegangene Erfahrungen aufbauend und einer Erweiterung des methodischen Ansatzes zuerst die Aktivkohle mit Diclofenac (1 mg/l) beladen. Nach vollständiger Beladung der Kohle (Durchbruch) erfolgte eine Umstellung auf Multispiking (Diclofenac, Benzotriazol, Carbamazepin und Sulfamethoxazol; Feedkonzentration jeweils 1 mg/l). Bei den Systemtests mit Kläranlagenablauf musste aufgrund von Zeitmangel auf ein Spiking verzichtet und es wurde mit Kläranlagenablauf nur das hydraulische Verhalten der Cross-Flow Variante untersucht.

8.4.1.2 HUMINSTOFFE

Um definierte, jedoch gleichzeitig praxisnahe Bedingungen in Hinblick auf die organische Matrix von Kläranlagenablauf zu gewährleisten, wurde der Kläranlagen DOC mittels Dosierung von Huminsäuren simuliert. Die Zugabe der Huminstoffe und die dadurch mögliche Einstellung von dezidierten DOC Werten im Bereich von realen Abwässern erfolgte durch Spiken mit einer definierten Huminsäure-Stammlösung mit einer Konzentration von 4 g/l. Diese wurde durch Auflösen von Huminsäure (Sigma-Aldrich / CAS: 1415-93-6) in deionisiertem Wasser hergestellt. Um die Löslichkeit des Pulvers zu erhöhen, wurde der pH-Wert mit Natronlauge auf 9 angehoben.

8.4.1.3 KLÄRANLAGENABLAUF

Der Kläranlagenablauf der für die Tests der Embedded-Flachmembranen eingesetzt wurde, stammte von der Kläranlage Frauenkirchen (Burgenland- 7.250 EW). Für die Untersuchungen des Adsorptions-Filtrations Kombinationsmoduls wurde der Ablauf der Versuchskläranlage im Technikum des iwr an der TU Wien (2 EW) eingesetzt.

8.4.2 ANALYTIK

8.4.2.1 SPURENSTOFFANALYTIK

Die Analyse der Proben (ausgenommen pH Wert und Leitfähigkeit) erfolgte vom Personal des Labors am iwr der TU Wien. Die Spurenstoffkonzentration wurde mittels LC-MS-MS (Liquid-Chromatographie-Massenspektrometrie/ Massenspektrometrie) gemessen. Die verwendeten Geräte sind Primaide 1210 AutoSampler“ (Hitachi, Japan) und „3200 Q TRAP LC-MS-MS-System“ (AB Sciex, Kanada). Für eine detaillierte Beschreibung der Analysemethoden wird auf Kapitel 7.3.3 erwiesen.

8.4.2.2 DOC-WERT

Die Messung des DOC- Werts erfolgte nach DIN EN 1484 über thermisch katalytische Verbrennung und anschließender Infrarotmessung des Rauchgases. Da Ethanol (Spiken von Spurenstoffen die in Ethanol gelöst sind) das Messergebnis verfälscht, wurde bei den einzelnen Versuchsreihen (B2 und C) die DOC-Konzentration über ein SAK₂₅₄ Model bestimmt. Dafür wurde zuvor eine Kalibriergerade erstellt, die den Zusammenhang zwischen definierten Konzentrationen der Huminsäurelösung von Sigma Aldrich (CAS: 1415-93-6) und dem SAK₂₄₅ aufzeigt.

Die Messung des SAK₂₄₅ erfolgte mit dem Gerät "Lambda 35 UV/VIS Spectrometer“ der Firma PerkinElmer.

8.4.2.3 PH-WERT UND LEITFÄHIGKEIT

pH Wert und Leitfähigkeit wurden während des Versuchs mit einer Handmesssonde der Firma Hach Lange gemessen.

8.4.3 DURCHFÜHRUNG DER TESTS DER EMBEDDED FLACHMEMBRANEN

8.4.3.1 VORBEREITUNGEN

Die Vorbereitung des zu testenden Zulaufs erfolgte in einem 2 l Messzylinder. Dafür wurde das gewünschte Medium (Leitungswasser, Ablauf Kläranlage) mit dem Spurenstoffmix gespikst und gut vermischt. Die Membranen wurden in einer Aufbewahrungslösung per Post vom MCI Innsbruck übermittelt. Der Membranprüfstand wurde laut Betriebsanleitung aufgebaut und die zu testende Membran eingelegt. Der Zulauf wird in den Vorlagebehälter geleert und eine Feed-Probe (F_0) entnommen, um die Anfangskonzentration der Spurenstoffe im Zulauf festzustellen. Das pH- und Leitfähigkeitsmessgerät das direkt im Zulaufbehälter platziert ist, liefert darüber hinaus zudem die Temperatur des Mediums.

8.4.3.2 MEMBRANBETRIEB

Bevor der Membranprüfstand angefahren wird, ist sicherzustellen, dass alle Ventile geöffnet sind. Nach vollständiger Entlüftung der Anlage kann der gewünschte Betriebsdruck und Retentatstrom mit den beiden Regelventilen eingestellt werden. Die Zeitmessung wird gestartet und ein Messzylinder zum Auffangen des Permeats bereitgestellt. Nachdem 500 ml Permeat aufgefangen wurden, wird die Filtration gestoppt und die Zeit notiert. Weiters werden pH-Wert und Leitfähigkeit notiert, sowie eine Probe zur Analyse der organischen Spurenstoffe aus dem Permeat entnommen. Nach Abschaltung der Anlage wird der Vorlagebehälter entleert. Dies entspricht einer Standardprozedur zur Membrantestung und dient nicht zur Simulation eines Prozessverhaltens über einen längeren Zeitraum (was für die Rohrmodule durchgeführt wurden).

8.4.4 DURCHFÜHRUNG DER TESTS DES ADSORPTIONS-FILTRATION KOMBINATIONSMODULS

8.4.4.1 VORBEREITUNGEN

Das zu testende Adsorptions-Filtration Kombinationsmodul wird 24 Stunden vor Beginn der Versuche mit Aktivkohle befüllt und die Kohle in Trinkwasser gewässert. In einem 5 Liter Kolben wird das zu testende Feedmedium eingefüllt und mit 5 mg Diclofenac versetzt und gut durchmischt. Es wurde eine Probe des Feed genommen und auf organische Spurenstoffe, sowie andere zu testende Parameter (DOC, Huminstoffe) überprüft, um die initialen Zulaufkonzentration von Diclofenac bestimmen zu können.

8.4.4.2 MEMBRANBETRIEB

Das befüllte Modul wird in den Versuchsaufbau eingespannt und es wird sichergestellt, dass alle Regelventile geöffnet sind. Bevor die Pumpe angeschaltet wird, wird das Wiegeaufzeichnungsprogramm (KERN.RS232Logger.exe) gestartet. Nach vollständiger Entlüftung des Versuchsaufbaus wird durch Betätigen der Regelventile der gewünschte Druck von 1,5 bar (bzw. 5 bar im Cross Flow Betrieb) vor der Membran eingestellt. Der Vorlagebehälter wird durch Anpassen des Kühlwasserstroms auf 20°C temperiert. Der Druck vor der Membran wurde regelmäßig überprüft und gegebenenfalls korrigiert. Zusätzlich wurden in bestimmten Zeitintervallen Proben des Permeats genommen um den Rückhalt von Diclofenac und Huminstoffen berechnen zu können. Der Versuch wird fortgeführt bis kein oder nur ein sehr geringer Permeatstrom bzw. - bei den Versuchen zur Testung der Rückspülbedingungen - ein als ausreichend lang erachteter konstanter Strom auftritt.

8.4.4.3 RÜCKSPÜLEN

Das Rückspülen wird in den Standardversuchen in definierten Zeitintervallen durchgeführt. Dafür wird die Filtration gestoppt, das Membranmodul ausgebaut und gewendet, sodass die Verfahrenstechnischen Schritte verkehrt herum durchlaufen werden. Druck und Rückspülintervall, sowie Rückspüldauer wurden während der Versuche je nach Fragestellung individuell festgelegt. Um Erkenntnisse über die Regenerierbarkeit des Adsorptions-Filtration Kombinationsmodul zu erlangen, wurden zusätzlich das Rückspülwasser beprobt und analysiert.

8.4.4.4 MESSEN DES DRUCKVERLUSTS/FLUX ÜBER DAS KOMBINATIONSMODUL

Die Membran wurde eingespannt und die Filtration mit destilliertem Wasser gestartet. Im Intervall von 6 Minuten wurde der Druck erhöht und der gewonnene Fluss aufgezeichnet. Aus den gewonnenen Daten kann der transmembrane Fluss in Abhängigkeit vom angelegten Feeddruck errechnet werden.

8.4.5 ÜBERSICHT ÜBER DIE DURCHGEFÜHRTEN LABORTESTS

In Tabelle 24 ist eine Übersicht über die durchgeführten Filtrationen im Rahmen der Systemtests der Embedded-Flachmembranen gegeben. In

Tabelle 25 und Tabelle 26 sind die Bedingungen der Systemtests des Adsorption-Filtration Kombinationsmoduls, wie Art der Konfiguration, eingesetztes Zulaufmedium, Konzentration des gespikten Stoff und die Betriebsbedingungen des Rückspülvorgangs zusammengefasst. Da sich während der Durchführung der Versuche das Verstopfen der Membran durch Fouling- und Scalingprozesse als eine der Hauptlimitationen der Verfahrenskombination herausstellte, wurden Rückspülintervall und Druck angepasst. Zusätzlich zum Inside-Out und Outside-In Modul wurde ein Modul in Cross-Flow – Inside Out Variante getestet.

TABELLE 24: ÜBERSICHT ÜBER DIE DURCHGEFÜHRTEN SYSTEMTEST DER EMBEDDED-FLACHMEMBRANEN

Zulaufmedium	Membran			
	0 m% AK	1 m% AK	5 m% AK	10 m% AK
Trinkwasser	x	x	x	x
Kläranlagenablauf	x	x	x	x

TABELLE 25: ÜBERSICHT ÜBER DIE DURCHGEFÜHRTEN SYSTEMTESTS DER CROSS-FLOW KONFIGURATION DES ADSORPTIONS-FILTRATIONS KOMBINATIONSMODELS

Versuch	Filtration			Aktivkohle	Zulaufmedium		Druck [bar]	Konzentration [µg/l]			
	IO	OI	CF		TW	ABL		DCF	BZT	SMX	CBZ
CF-1			x	x	x		5	1000	1000	1000	1000
CF-2			x	x		x	5				

TABELLE 26: ÜBERSICHT ÜBER DIE DURCHGEFÜHRTEN SYSTEMTESTS DER OUTSIDE-IN UND INSIDE-OUT KONFIGURATION DES ADSORPTIONS-FILTRATION KOMBINATIONSMODULS

Versuch	Filtration			Aktivkohle	Zulauf-medium		Konzentration	DCF [$\mu\text{g/l}$]	Rück-spülen	
	IO	OI	CF		TW	ABL			HS [mg/l]	Zeit [h]
OI - 1		x		x	x		4		24 / 36	2
OI - 2		x		x	x			800	-	
OI - 3		x		x		x		1000	alle 2h	2
IO - 1	x				x		25		4	2
IO - 2	x			x	x		25		alle 2h	2
IO - 3	x			x	x			800	alle 2h	2
IO - 4	x				x			1000	alle 2h	2
IO - 5	x			x	x		30	1000	alle 2h	2
IO - 6	x			x		x		1000	alle 2h	2
IO - 7	x			x		x		1000	alle 2h	3

8.4.6 DURCHGEFÜHRTE BERECHNUNGEN

Der Rückhalt der Huminstoffe und organischen Spurenstoffe wurde mittels folgender Formel berechnet:

$$R = \frac{c_{P,i} - c_0}{c_0} * 100$$

Der erhaltene Permeatstrom wurde mittels Waage aufgezeichnet und durch Division durch die Dichte von Wasser bei 20°C in ein Volumen umgewandelt. Der transmembrane Fluss wurde durch Bildung einer Sekante in einem Zeitintervall von 1 min abgeleitet und mittels folgender Gleichung in den Flux umgewandelt:

$$Flux = \frac{\dot{V}_P}{A_M}$$

TABELLE 27: VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

Symbol	Einheit	Beschreibung
R	%	Rückhalt
$c_{P,i}$	$\mu\text{g/l}$	Konzentration in Probe i
c_0	$\mu\text{g/l}$	Konzentration in Feed Probe
Flux	$\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	Flux
\dot{V}_P	l/h	Transmembraner Fluss
A_M	m^2	Aktive Membranfläche

8.5 AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE INKL. VALIDIERUNG DER SIMULATION

8.5.1 EMBEDDED FLACHMEMBRANEN

Aus den Ergebnissen des hydraulischen Verhaltens (siehe Abbildung 71) lassen sich keine eindeutigen Schlüsse ziehen. Alle getesteten Membranen zeigen das typische Abflachen des transmembranen Fluxes über die Zeit. Tendenziell liegen die berechneten Ergebnisse der Membranen ohne Aktivkohleanteil etwas höher. Zudem wurde bei den 10 m% AK Membranen ein leicht erhöhter Transmembranfluss beobachtet, was auf die herstellungsbedingte Membranintegrität als Folge der AK-Einbettung zurückzuführen ist (siehe auch Kapitel 7.1.1.1).

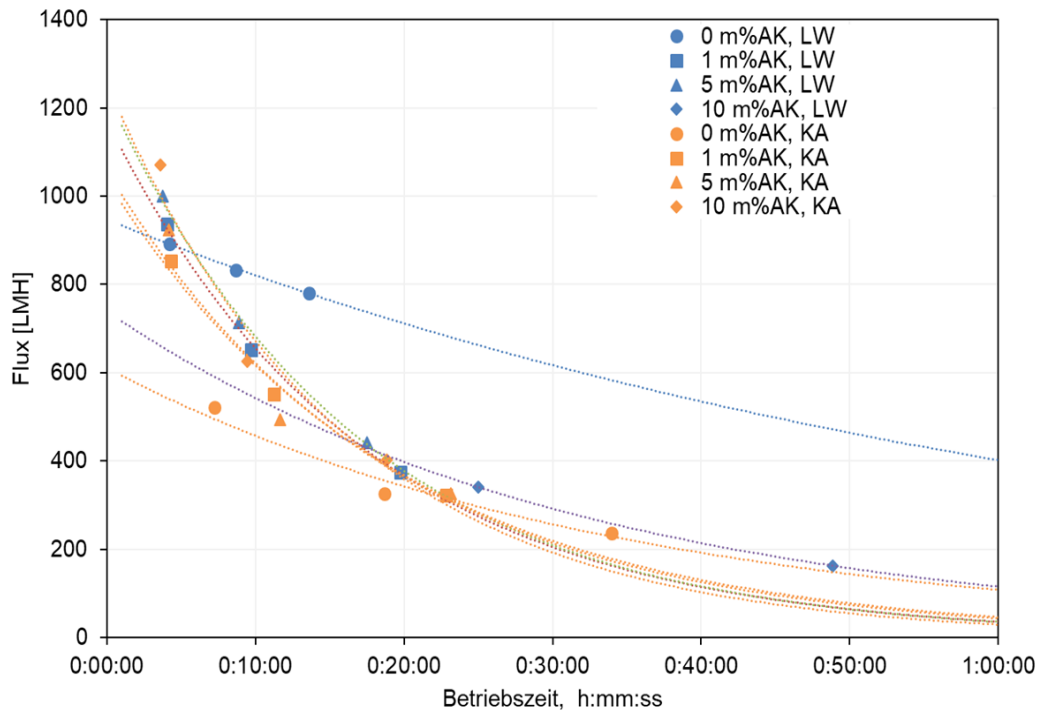


Abbildung 71: Abhängigkeit des Fluxes vom Anteil der Aktivkohle in den Embedded-Flachmembranen

Die Ergebnisse (dargestellt in Abbildung 73 und Abbildung 74) bezüglich der Entfernung von organischen Spurenstoffen mit Embedded-Flachmembranen (siehe Abbildung 72) zeigen einen eindeutigen Trend. Je höher der Anteil an eingelagerter Aktivkohle in den Membranen ist, desto besser können organische Spurenstoffe entfernt werden. Für Diuron und Bisphenol A können Entfernungen bis zu 50% in Kläranlagenablauf und bis zu 60% aus Trinkwasser erreicht werden. Die Entfernung von organischen Spurenstoffen im Kläranlagenablauf wird durch die organische Matrix, der Anwesenheit von NOM (natural organic matter) gestört, da auch diese Stoffe die aktiven Stellen der Kohle belegen.



Abbildung 72: Getestete Embedded-Flachmembranen mit 0 m%, 5 m%, 10 m%, 20 m% Aktivkohle (von links)

Prinzipiell werden in weitergehenden Abwasserverordnungen (Beispiel Schweiz) Entfernungen von organischen Spurenstoffen von über 80% gefordert. Dieses Ziel kann mit den getesteten embedded Membranen im gegenwärtigen Setup (Flachmembranen) nicht realisiert werden, weshalb gegen Projektende vom Projektpartner MCI embedded Hohlfasermodule hergestellt wurden, die jedoch nicht mehr getestet werden konnten.

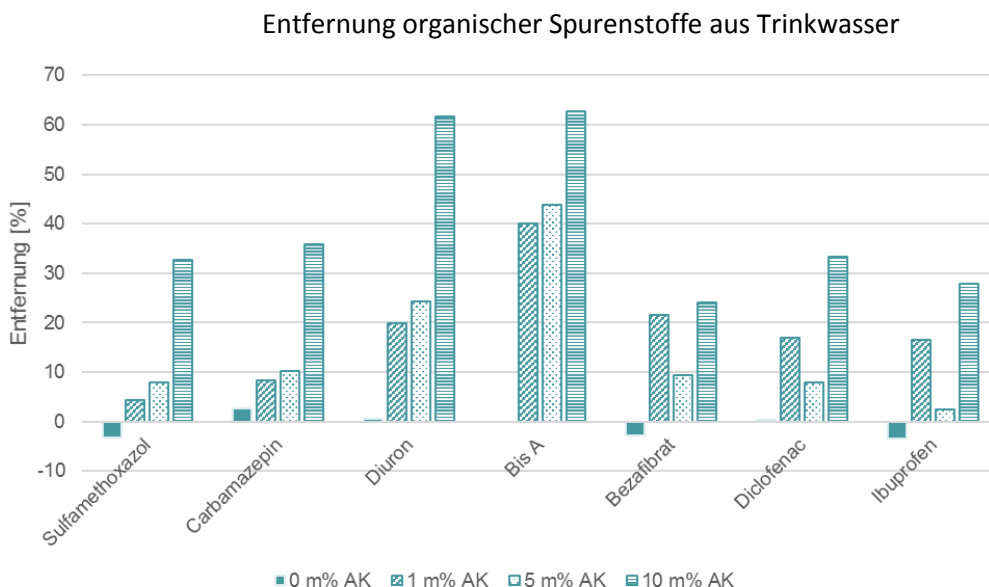


Abbildung 73: Entfernungen ausgewählter organischer Spurenstoffe mit Embedded- Membranen aus Trinkwasser

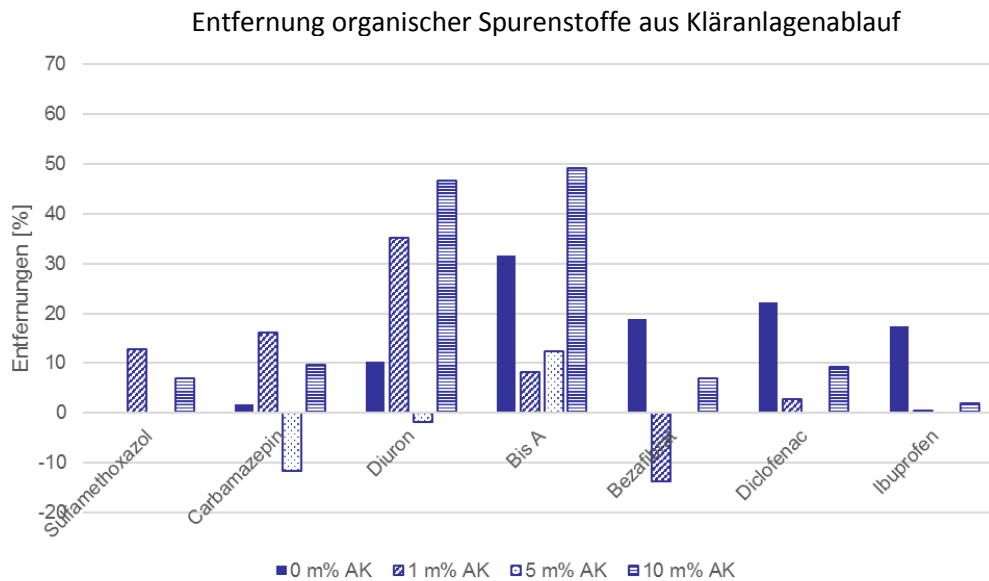


Abbildung 74: Entfernungen ausgewählter organischer Spurenstoffe mit Embedded-Membranen aus Kläranlagenablauf

8.5.2 ADSORPTIONS-FILTRATIONS KOMBINATIONSMODUL

In Tabelle 26 ist ein Übersicht über die Ergebnisse der einzelnen Filtrationen sowie den verwendeten Betriebseinstellungen dargestellt. Ebenfalls ersichtlich sind die mit den Kombinationsmodulen erreichten Entfernungsraten von Diclofenac und Huminstoffen (Simulation der organischen Matrix im Kläranlagenablauf mit definierten Bedingungen). Ursprünglich waren für die Adsorptionsversuche nur Tests der beiden schlussendlich ausgewählten Dead-End Konfigurationen Outside-In und Inside-Out geplant, da bei diesen Konfigurationen kein belastetes Retentat anfällt und die Energie für Pumpen deutlich niedriger liegt, als dies bei Cross-Flow Betrieb der Fall ist. Allerdings zeigte sich während der Versuche, dass ein Erhalt des transmembranen Flusses nur durch Rückspülen bei hohen Drücken erreichbar ist, weshalb zusätzlich trotz zu erwartender höherer Pumpkosten ein Modul in der Cross-Flow Variante getestet wurde (siehe Kapitel 8.5.2.3).

TABELLE 28: ZUSAMMENFASSUNG DER BETRIEBSEINSTELLUNGEN UND ERGEBNISSE DER SYSTEMTEST DES ADSORPTIONS-FILTRATIONS KOMBINATIONSMODULS IN OUTSIDE-IN, INSIDE-OUT UND CROSS-FLOW AUSFÜHRUNG (OI = OUTSIDE-IN; IO = INSIDE OUT)

Versuch	Filtration			Aktivkohle	Zulaufmedium		Konzentration	Rückspülen	Rückspülen	Dauer [h]	Entfernung [%]	Entfernung [%]	
	IO	OI	CF		TW	ABL							HS [mg/l]
OI-1		x		12,9	x		4		24 / 36	2	48	> 90	-
OI-2		x		12,6	x			800	-		13	-	> 90
OI-3		x		13,4		x		1000	alle 2h	2	25	-	> 90
IO-1	x				x		25		4	2	8	60-65	-
IO-2	x			12,8	x		25		alle 2h	2	10	> 80	-
IO-3	x			11,55	x			800	alle 2h	2	51	-	99
IO-4	x				x			1000	alle 2h	2	39	-	30
IO-5	x			12,55	x		30	1000	alle 2h	2	11	70-95	95
IO-6	x			13,7		x		1000	alle 2h	2	16	-	95
IO-7	x			15,75		x		1000	alle 2h	3	18		> 90

8.5.2.1 OUTSIDE-IN ADSORPTION- FILTRATION KOMBINATIONSMODUL

Für die Outside- In Konfiguration des Adsorptions-Filtrationsmoduls konnten sowohl für Diclofenac, als auch für Huminstoffe Entfernungen von über 90% realisiert werden. Rückspülungen wurden in definierten Zeitintervallen durchgeführt. In Abbildung 76 ist der Verlauf des Fluxes bei einem Rückspülintervall von circa 2 Stunden dargestellt. Schön ersichtlich ist das Abfallen und erneute Ansteigen des Fluxes. Dieses Verhalten ist auf Foulingeffekte zurückzuführen und belegt, dass sich Huminstoffe als Simulation für die organische Matrix im Abwasser einsetzen lassen. Die organischen Ablagerungen an der permeatseitigen Oberfläche der Membran können durch Rückspülvorgänge wieder abgetragen werden. Ein Durchbruch der Diclofenac Konzentration im Ablauf des Moduls – und somit eine vollständige Beladung der Aktivkohle - wurde bei diesen Untersuchungen nicht erreicht.



Abbildung 75: Outside-In Membran nach 48 Stunden Betrieb

Das Outside-In Modul hat einen entscheidenden Nachteil im Vergleich zu den beiden anderen getesteten Konfigurationen: da der Adsorptionsschritt vor dem Membranfiltrationsschritt liegt, können die Kontaktstellen an der Aktivkohle nicht vor organischem Material geschützt werden. Daher wurde erwartet, dass die Aktivkohle bei dieser Konfiguration vorwiegend von der organischen Matrix beladen wird und somit die Kontaktstellen für die organischen Spurenstoffe nicht mehr vorhanden sind. Die Membranfiltration erfüllt in diesem Fall nur die Aufgabe eines Partikelrückhalts und kann nicht mehr zum „Schutz“ der aktiven Adsorptionsschicht vor hochmolekularem DOC beitragen. Organische Spurenstoffe und Huminstoffe werden von der Aktivkohle zurückgehalten.

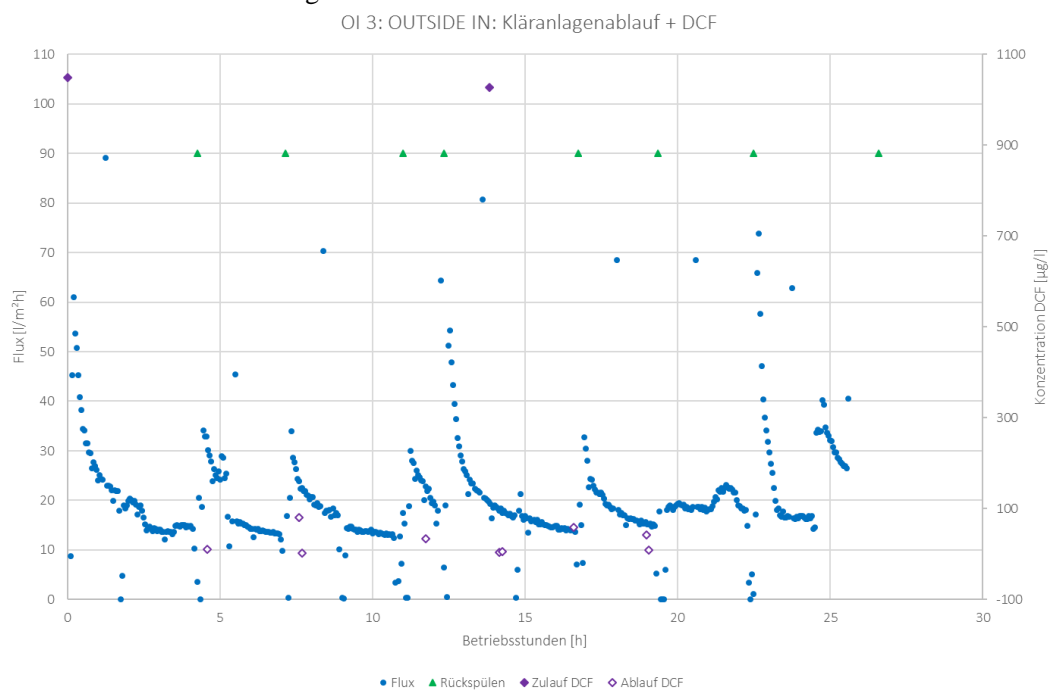


Abbildung 76: Verlauf des Fluxes eines Outside-In Kombinationsmoduls mit einem Rückspülintervall von circa 2h

8.5.2.2 INSIDE-OUT ADSORPTION FILTRATION KOMBINATIONSMODUL

Bei der Inside-Out Filtration wurden zudem Versuche durchgeführt, in denen der Rückhalt von Huminstoffen und Diclofenac mit der Mikrofiltrationsmembran (also ohne Befüllung mit Aktivkohle) untersucht wurden, um dadurch den Anteil der Membran am Rückhalt alleine zu dokumentieren. Für die Huminstoffe konnte eine Reduktion der Konzentration von circa 25 mg/l auf 6 mg/l erreicht werden (siehe Abbildung 77), was abermals die Eignung des Ansatzes für die Simulation der organischen Abwassermatrix durch definierte Huminsäuremengen belegt. Dadurch können etwa 80% der Kontaktstellen an der Aktivkohle für die Adsorption von organischen Spurenstoffen freigehalten werden. Da die Poren der Mikrofiltrationsmembran um ein vielfaches größer als Diclofenac sind, erfolgt nur ein geringer Rückhalt (30%) von Diclofenac (vorwiegend durch Adsorption an die zurückgehaltenen Huminsäuren).

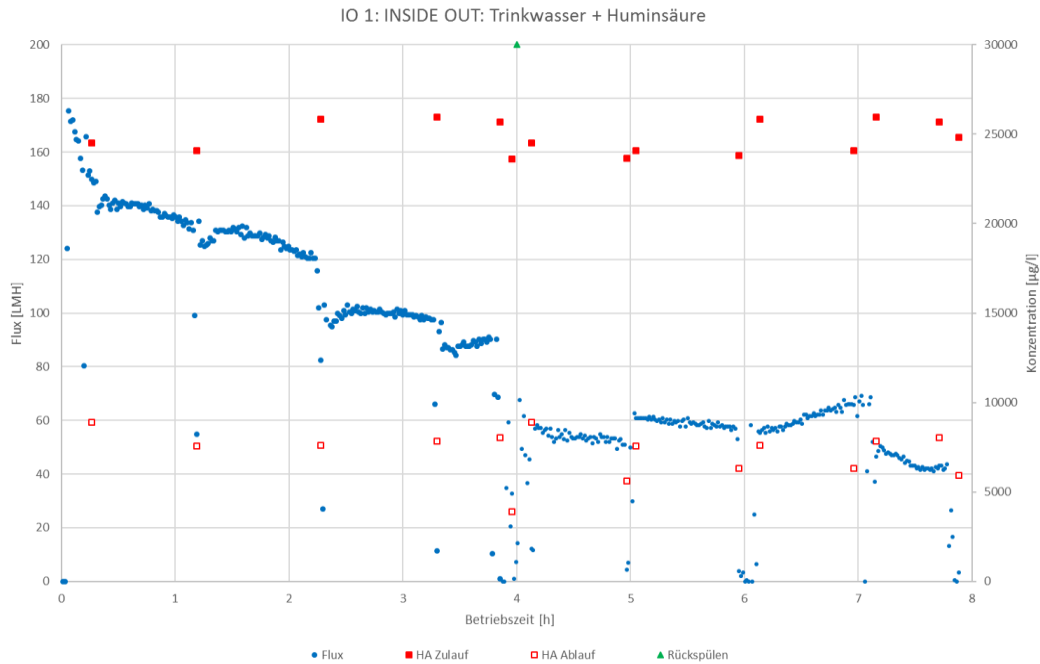


Abbildung 77: Darstellung des Fluxes des Versuchs IO 1: Membranmodul + Trinkwasser + Huminsäure

Durch den Einsatz des Inside-Out Kombinationsmoduls konnte Diclofenac zu mehr als 90% entfernt werden. Der Rückhalt von organischem Material in Form von Huminstoffen wurde mit 70%-90% gemessen. Die längste Versuchsdauer wurde für IO 3: Trinkwasser + DCF mit 51 Stunden Betriebszeit gemessen (siehe Abbildung 79; dieser Versuch bildet auch die Grundlage für die CFD Simulation). Im Kläranlagenablauf (DOC= 7,9 mg/l- siehe Abbildung 78), wo neben Scalingprozessen (natürlicher Kalkgehalt des Trinkwassers) auch Foulingprozesse schlagend werden, betrug die maximale Versuchsdauer beim Rückspülen mit dem vom Hersteller angegebenen Druck nur 16 Stunden. Das Kombinationsmodul bei Versuch IO 5: Trinkwasser + Huminstoffe + DCF (DOC=10,9 mg/l) konnte nur 11 Stunden getestet werden, da es danach verblockt war.



Abbildung 78: links:Scaling nach 51h Filtration (IO-3: Trinkwasser + DCF) rechts:Fouling nach 16h Filtration (IO 6: Kläranlagenablauf + DCF)

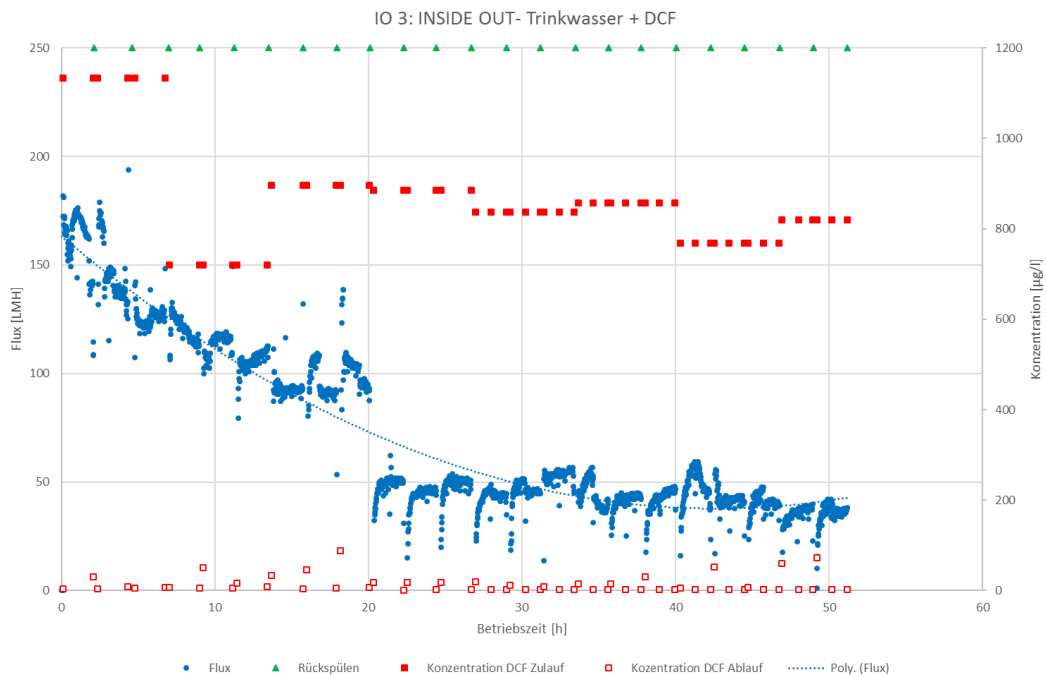


Abbildung 79: Aufgezeichneter Flux des Versuchs IO 3: Trinkwasser + DCF- Versuch mit längster Dauer, trotzdem kommt es zum Absinken des Fluxes durch Scalingprozesse an der Membran

Während des ersten Versuchs (IO 1: Trinkwasser + Huminsäure (nur Membran)) wurde ein Rückspülintervall von 4h festgelegt. Da der transmembrane Fluss dadurch nicht verbessert werden konnte, wurde das Intervall auf 2h herabgesetzt. Trotz eines häufigeren Rückspülens mit jeweils 2 bar konnte die Abnahme des Fluxes dennoch nicht verhindert werden bzw. keine Wiederherstellung des ursprünglichen Fluxes erfolgen. Außerdem konnte beobachtet werden, dass feiner Kohleabrieb bei Rückspülen auf die Außenseite der Membran gedrückt wurde. Somit ist es möglich, dass das Rückspülen zu einer zusätzlichen Blockierung der Poren in der Membran führte und dadurch die Abnahme des Fluxes verstärkt wurde.

Beim Versuch IO 5: Trinkwasser + HS+ DCF wurde der Gehalt an Huminstoffen im Rückspülwasser gemessen (siehe Abbildung 80). Hier ist ersichtlich, dass durch den Impuls zu Beginn der Rückspülung am meisten Huminstoffe wieder ausgetragen werden konnte. Die Konzentration der ausgetragenen Huminstoffe sinkt mit der Zeit des Rückspülvorgangs.

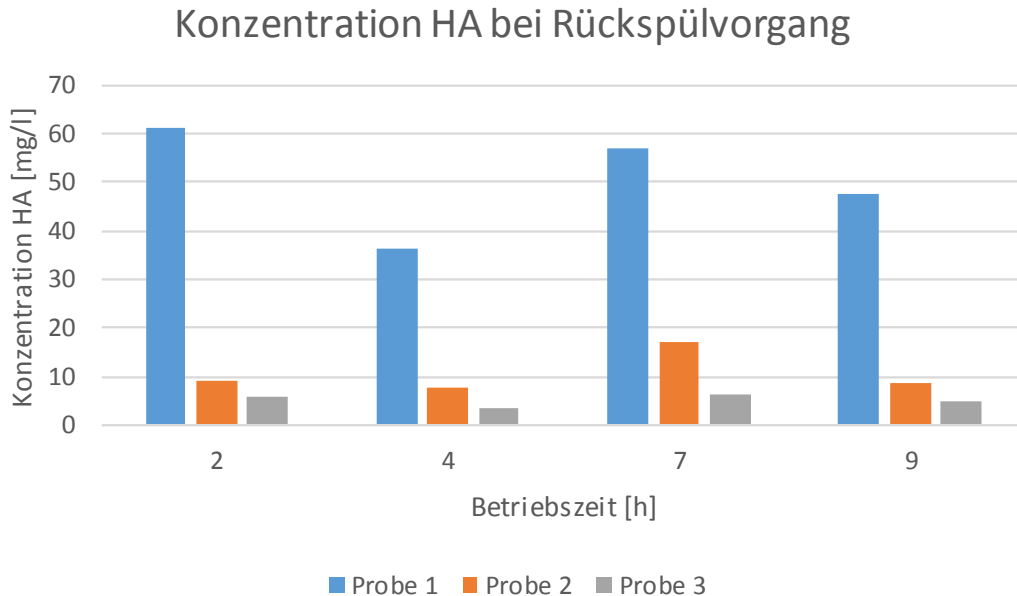


Abbildung 80: Konzentrationen in den Proben des Rückspülwassers- Probe 1 wurde zur Beginn entnommen, Probe 2 nach 5 Minuten Rückspülzeit und Probe 3 nach 10 Minuten Rückspülzeit

Bei Versuch IO 6: Kläranlagenablauf + DCF konnte beobachtet werden, dass beim Rückspülen mit höheren Drücken eine Wiederherstellung des transmembranen Flusses erreicht werden kann. Daher wurde der Versuch wiederholt (siehe IO 7) und der Rückspüldruck mit 3 bar gewählt. Durch den erhöhten Rückspüldruck konnte der ursprüngliche Permeatfluss wiederhergestellt werden. Allerdings kann ein Rückspülen der Membranen weit oberhalb der vom Hersteller angegebenen Drücke langfristig zu einer Beschädigung der Membran führen. Da die Rohrmembranen asymmetrisch aufgebaut sind und die aktive Schicht an der Innenseite liegt, kann der auf Seiten des Permeats angelegte Druck zu einer Deformation der Poren und somit einer Änderung der Porengrößenverteilung sowie mechanischen Stabilität führen.

Ein dauerhafter stabiler Betrieb ist mit dem gegenwärtigen Layout der Inside-Out Konfiguration kaum möglich, da die Verstopfung der Poren bereits nach kurzer Betriebszeit auftritt und nur durch Rückspülen bei hohen Drücken behoben werden kann. Daher wurden zusätzlich noch zwei Adsorptions-Filtrations Kombinationsmodule im Cross-Flow Betrieb getestet, da durch die tangential Strömung der Filterkuchen besser abgetragen werden und die Bildung einer Foulingsschicht verlangsamt werden kann. Dieser Ansatz war ursprünglich nicht vorgesehen und ergab sich erst aus den Erkenntnissen der systematischen Untersuchungen der Dead-End Filtrationsversuche.

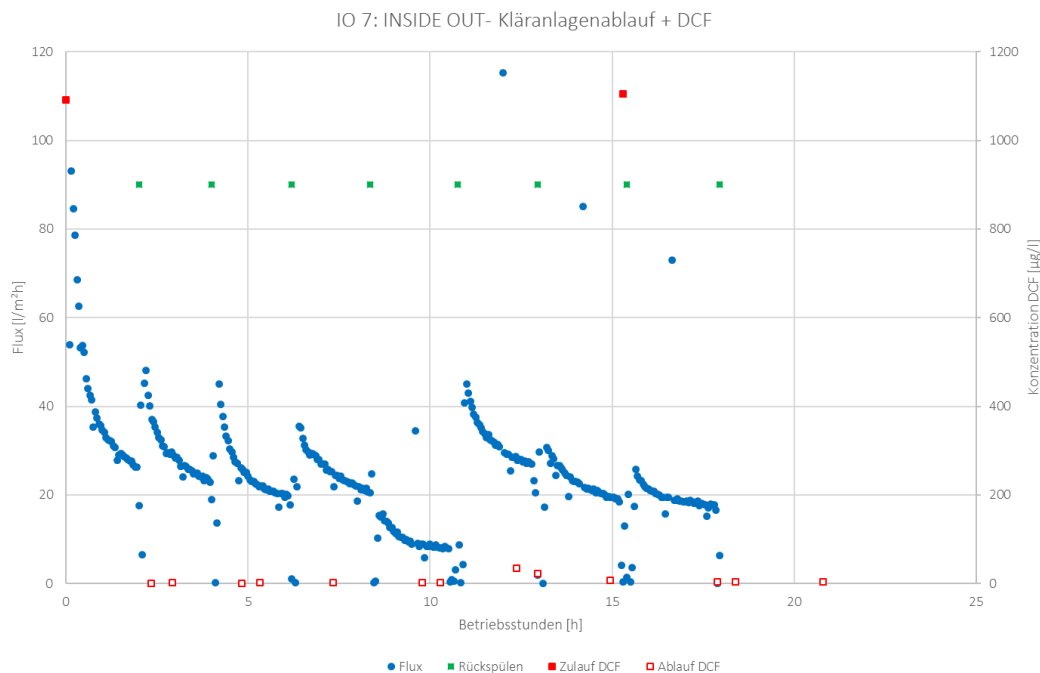


Abbildung 81: IO 7: Kläranlagenablauf + DCF- bei einem Rückspüldruck von 3 bar kann der transmembrane Fluss wiederhergestellt werden

Die für die CFD Simulation benötigten Daten wurden laut Versuchsbeschreibung durchgeführt und der Druck im circa 7 Minutenintervall gesteigert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 angegeben. Der Druckverlust entsprach immer dem Feedseitigen Druck, da der Permeatfluss im freien Gefälle erfolgte und dort immer Umgebungsdruck (daher 0 bar Überdruck) herrschten. Der erhaltene Permeatfluss wurde aufgezeichnet und ist in Abbildung 82 dargestellt. Entgegen der Erwartung zeigte der Permeatfluss keine Abhängigkeit vom angelegten Druck.

TABELLE 29: ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN ZUR ABHÄNGIGKEIT DES FLUXES VOM FEEDSEITIGEN DRUCK, SOWIE DEM DRUCKVERLUST ÜBER DIE MEMBRAN

Feedseitiger Druck [bar]	Betriebszeit [min]	Druckverlust [bar]		
		Membran	Membran + Aktivkohle	Membran + Aktivkohle + Siedekugeln
1,4	0-9	1,4	1,4	1,4
1,6	10-17	1,6	1,6	1,6
1,8	18-27	1,8	1,8	1,8
2,0	28-32	2,0	2,0	2,0
2,2	33-38	2,2	2,2	2,2
2,4	39-42	2,4	2,4	2,4
		Flux [LMH]		
Minimaler		5,31	0	0
Maximaler		29,48	28,3	77,23
Durchschnitt		18,19	10,82	7,95

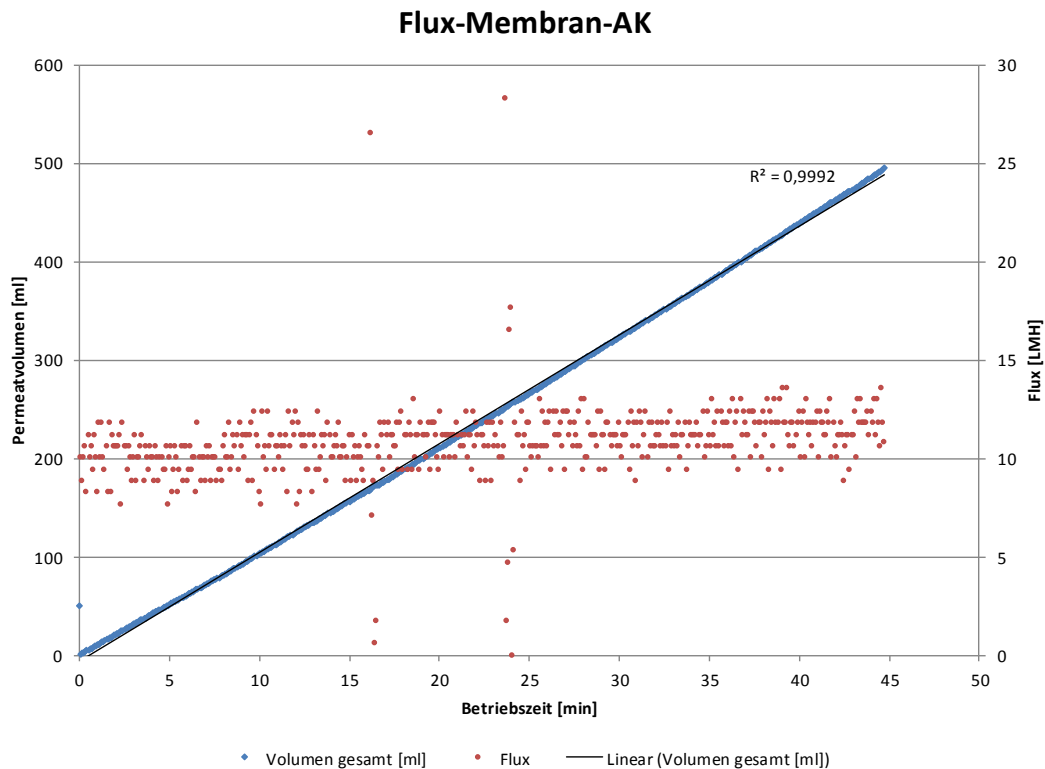


Abbildung 82: Zusammenhang zwischen Druck und Flux für Membran + Aktivkohle

8.5.2.3 ERGEBNISSE DER CROSS-FLOW FILTRATION

Da aufgrund von Fouling und Scaling Prozessen nur relativ kurze Betriebszeiten (maximal 51 Stunden) mit der Outside-In und Inside-Out Kombination realisiert werden konnten, wurde ein vom Hersteller memos, Deutschland zur Verfügung gestellt und mit Aktivkohle Epibon A GAK befülltes weiteres Modul in der Cross-Flow Variante mit gespiktem Trinkwasser durchgeführt.

Beim Versuch CF-1 wurde vorerst nur mit Diclofenac (1-1,5 mg/l- zur Verkürzung der Beladungszeit) filtriert. Nachdem das errechnete Permeatvolumen bis zur Beladung der Kohle erreicht wurde (circa 11 Stunden), wurde der Feed zusätzlich mit Benzotriazol, Sulfamethoxazol und Carbamazepin versetzt, um zusätzlich Auswirkungen des Konkurrenzverhaltens um die Belegung der verfügbaren Kontaktstellen an der Aktivkohle beobachten zu können. Beim Versuch CF 2 wurde aufgrund von Zeitmangel (Projektende) auf ein Spiking verzichtet und nur das hydraulische Verhalten des Moduls untersucht.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 aufgelistet.

TABELLE 30: ERGEBNISÜBERSICHT DER VERSUCHE CF-1 UND CF-2

Versuch	Aktivkohle	Zulaufmedium	Zulaufmedium	Konzentration [µg/l]	Konzentration [µg/l]	Konzentration [µg/l]	Konzentration [µg/l]	Druck [bar]	Dauer [h]	Entfernung [%]	Entfernung [%]	Entfernung [%]	Entfernung [%]
		TW	ABL	DCF	BZT	CBZ	SMX			DCF	BZT	CBZ	SMX
CF-1	16,8	x		1000	1000	1000	1000	5	29	> 95	> 95	> 60	> 95
CF-2	16,5		x					5 (4)	27				

In Abbildung 83 ist der Flux des Versuchs CF 1 über eine Betriebszeit von 29 Stunden dargestellt. Der Flux ist in dieser Zeit um circa 75% von 230 LMH auf 60 LMH gesunken und liegt damit etwa im selben Bereich wie die Inside-Out Filtration (siehe IO 3). Diclofenac, Carbamezepin und Sulfamethoxazol konnten zu mehr als 95% entfernt werden. Carbamazepin wurde zu 60% entfernt. Dies zeigt, dass sich eine Spurenstoffmischung anders verhält als Einzelstoffe, da bei den Schüttelkolbenversuchen Carbamazepin sehr gut entfernt wurde. Die Verbesserungen des Fluxes korrelieren sehr gut mit den Nachtstagnationen, vor denen mit Wasser gespült wurde. Wird das Verhältnis zwischen Feed und Permeatstrom betrachtet, so beträgt dieses zu Beginn 0,006 und fällt dann auf 0,003 ab.

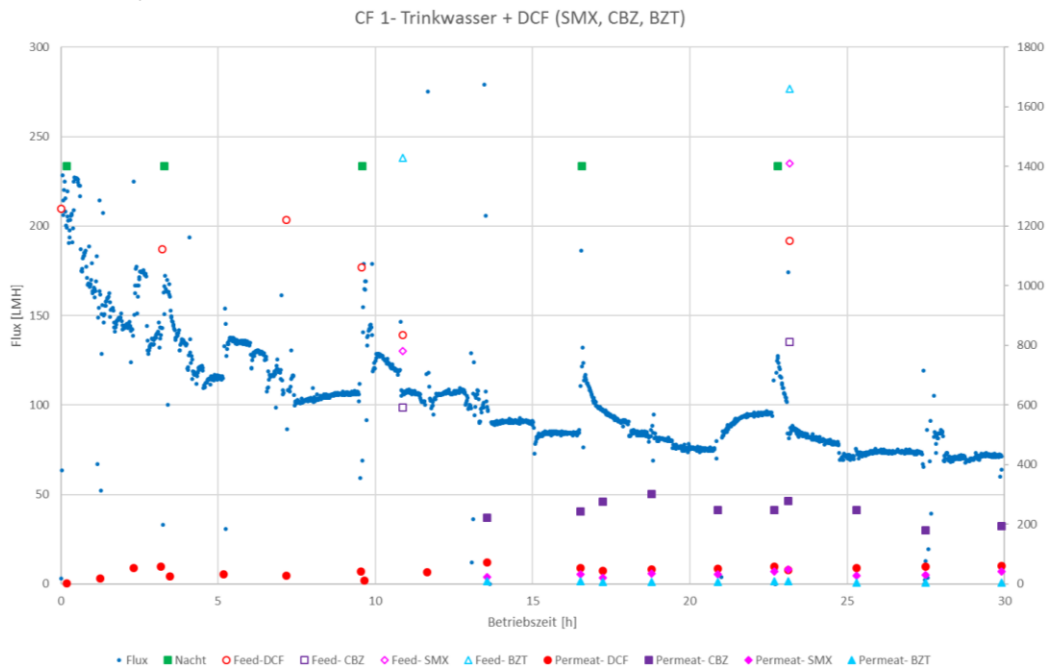


Abbildung 83: Versuch CF-1: Trinkwasser + DCF (BZT/SMX/CBZ)- Flux und Konzentration des Permeats über die Betriebszeit

In Abbildung 84 ist der Verlauf des transmembranen Flusses beim Versuch CF 2 dargestellt. Beim Versuch mit Kläranlagenablauf wurde eine Betriebsdauer von 27 Stunden erreicht. Damit liegt diese weit über jener der Dead-End Filtration (zum Vergleich: 16 Stunden Filtrationszeit). Zwar nahm der Fluss ebenfalls ab, jedoch konnte dieser durch tägliches Spülen wieder verbessert werden und pendelte sich zwischen 40 und 60 LMH ein. Bei einer Betriebszeit von 24 Stunden wurde mit 2 bar zehn Minuten lang rückgespült. Dabei konnte der Flux auf 80 LMH angehoben werden. Um genauere Aussagen über das Langzeitverhalten der Cross-Flow Membranen tätigen zu können, müssten weitere Tests angestellt werden bei denen neben der Untersuchung des Konkurrenzverhaltens von organischen Spurenstoffen ein Fokus auf die Erprobung verschiedener Rückspülintervalle und Abwässer gelegt werden müsste.

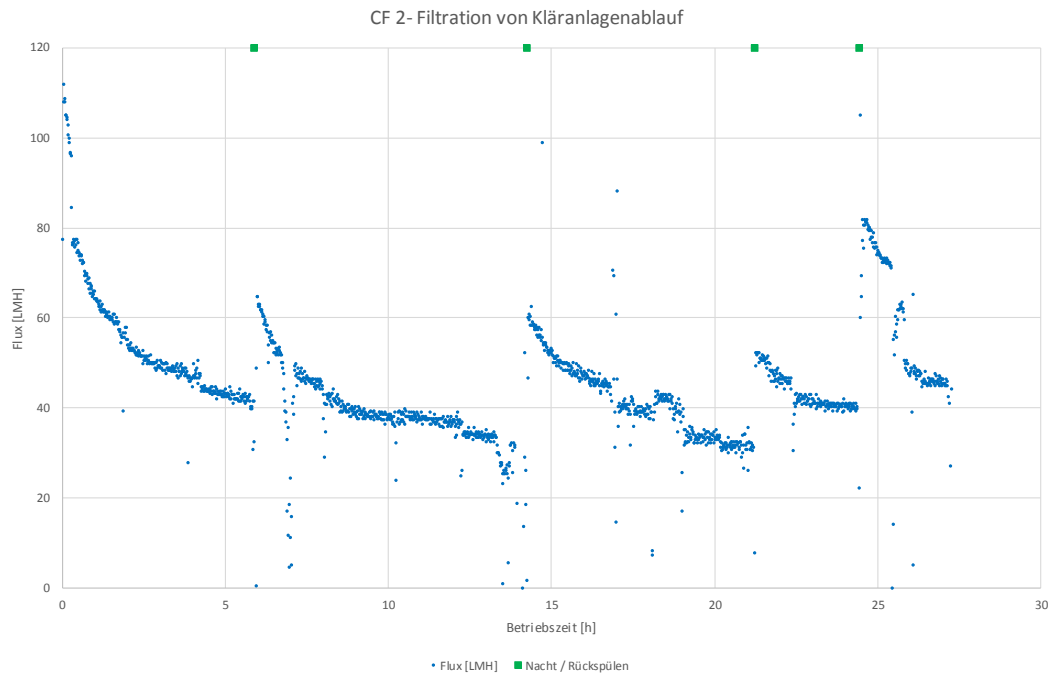


Abbildung 84: Verlauf des Fluxes bei der Cross Flow Filtration CF 2 von Kläranlagenablauf

9 POTENTIALANALYSE

9.1 WIRTSCHAFTLICHKEITSANALYSE/SYSTEMVERGLEICH

Die Membrantechnik hat in den letzten Jahren umfassende Entwicklungen und Optimierungen für unterschiedlichste Anwendungen in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung erfahren. Im Zusammenhang mit der Elimination von Mikroschadstoffen beziehen sich dokumentierte Erfahrungen überwiegend auf MBR-Anlagen. Zusammenfassend wird festgestellt, dass das Potential und die Entwicklungsmöglichkeiten der Membrantechnik derzeit noch nicht ausgeschöpft sind (Lyko, 2016). Die Vorteile der Membrantechnik liegen in der Verknüpfung mit weiteren Verfahrensschritten mit dem Ziel mehrere Aufbereitungsziele gleichzeitig zu erreichen.

Die Prozesse Adsorption und Membrantrennverfahren weisen wesentliche Limitierungen bezüglich der abtrennbaren Substanzen auf:

Adsorption: keine Hygienisierung, aber Abtrennung von Mikroverunreinigungen

Mikrofiltration: keine Abtrennung von Mikroverunreinigungen, aber Hygienisierung

Gleichzeitig ist aber festzuhalten, dass sich beide Verfahren sehr gut ergänzen, da der eine Prozess die vom anderen Prozess durchgelassen Substanzen sehr gut eliminieren kann. Eine Kombination dieser beiden Entfernungstechnologien bietet sich daher an.

9.1.1 ELIMINATIONSPOTENTIALE

Im Vergleich zur Leistungsfähigkeit dokumentierter Eliminationsverfahren, entweder als Pilotanlage oder im Praxisbetrieb erwies sich der untersuchte Ansatz der Membranfiltration in Kombination mit Aktivkohle (Membranadsorber) als konkurrenzfähig, wobei generell vermerkt werden muss, dass keine Verfahrenskombination alle Arzneimittelrückstände vollständig eliminiert (bei vertretbarem Aufwand). Die Einzelergebnisse wurden in den vorangegangenen Kapiteln umfassend dargestellt. Generelle Aussagen zur Betriebssicherheit im Langzeitbetrieb sind auf Basis der Laboruntersuchungen nur eingeschränkt möglich.

9.1.2 PLANERISCHE GRUNDLAGEN

9.1.2.1 VORFILTRATION

Um eine dauerhafte Belastung der Membran durch Trübstoffe (erfasst als abfiltrierbare Stoffe) vorzubeugen, ist in der betrieblichen Praxis eine Vorfiltration des Ablaufs aus der Nachklärung erforderlich. Dieser Vorbehandlungsschritt ist notwendig um die Verblockung der Membran zu minimieren und somit Standfestigkeit und Wirtschaftlichkeit zu optimieren.

Im geplanten Ansatz wird jedoch hauptsächlich der vorgeschaltete Membranschritt durch den hohen Anteil an abfiltrierbaren Stoffe belastet. Dieser Schritt ist eigentlich für die Entfernung gefährlicher Mikroorganismen und einem Teil der anthropogenen Spurenstoffe zuständig. Da die abfiltrierbaren Stoffe aber wesentlich größere Durchmesser aufweisen, werden auch diese von der Membran zurückgehalten, wodurch das Fouling auf der Membran drastisch verstärkt wird. Je höher daher der Gehalt an AFS ist, desto kürzer ist das Rückspülintervall zur Entfernung des Foulings.

Mithilfe einer Vorfiltration, welche den Großteil der AFS abtrennt, ist ein effizienterer Betrieb des Membran-Adsorptionsprozesses möglich. Für die Vorfiltration wird daher angestrebt, dass bis zu 85 % der AFS entfernt werden können. Das bedeutet, dass bei einem angenommenen ursprünglichen Gehalt an AFS von 10 mg/L nach der Vorfiltration nur noch < 1,5 mg/L im Abwasser enthalten sind. Bei einer 5000 EW Kläranlage und ursprünglich 10 mg/L AFS gelangen somit knapp unter 2 kg AFS pro Tag auf die Membran und tragen damit zum Fouling bei.

Als geeignete Methode zur Abtrennung der AFS bieten sich verschiedene Filtrationen an. Einerseits stehen hierfür bereits lange eingesetzte Sandfilter zur Verfügung, welche eine dichte Sandschicht (üblicherweise Quarzsand) als Filter verwenden, durch den das Abwasser geleitet wird. Nachteil der Sandfilter ist, dass sie also entweder viel Platz benötigen oder zusätzlichen Energiebedarf für das Fördern des schmutzbeladenen Sands und des Abwassers durch den Sandfilter. Daher wurden auch andere Filtrationsmethoden betrachtet, welche mittlerweile ebenfalls am Markt verfügbar sind. Dazu zählen vor allem Tuch- beziehungsweise für größere Anlagen Scheibenfilter, bei denen es sich um Hochdurchsatzfilter handelt, die bereits in vielen Einsatzgebieten zur Vorfiltration bei Membranstufen zum Einsatz kommen.

Die Abschätzung der einzusetzenden Investitionskosten erfolgte auf Basis von Herstellerangaben. Die spezifischen Kosten in Ausbaustufen zwischen 6.000 EW und 60.000 EW sind in der nachfolgenden Tabelle gelistet.

	Investitionskosten (€/EW)
Sandfilter	4,5 - 7,7
Scheiben/Tuchfilter	2,7 - 14,3

Näherungsweise kann für die Errichtung einer Vorfiltrationsanlage ungefähr 10 bis 15% des Gesamtinvestments einer 4. Reinigungsstufe angesetzt werden, wobei standortspezifische Gegebenheiten sich auf die Kostensituation entsprechend auswirken.

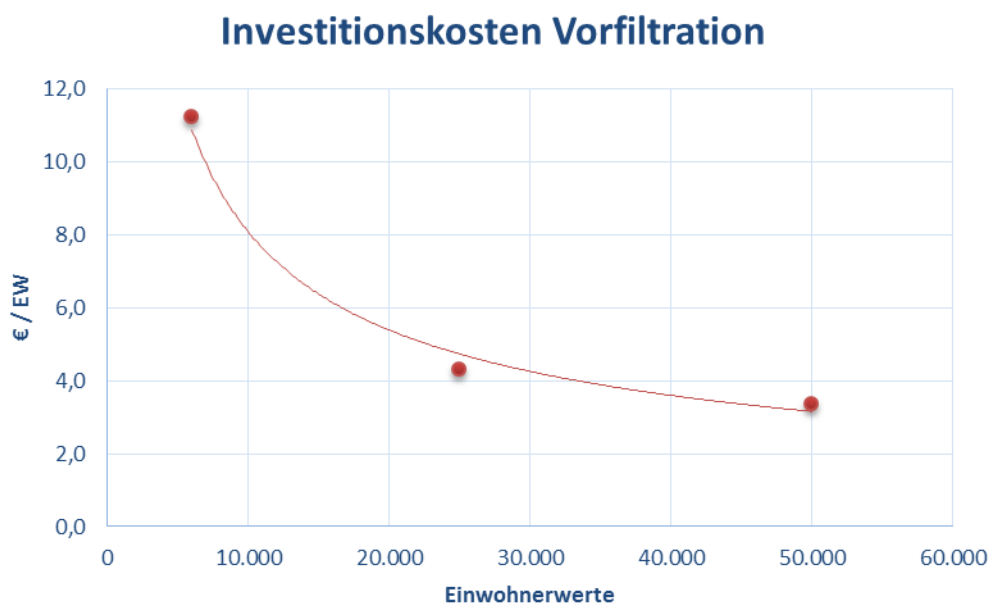


Abbildung 85 Investitionskosten je Einwohnerwert einer Vorfiltrationsanlage für Abwässer aus der Nachklärung und vor einer Membrananlage

9.1.2.2 MAßNAHMEN ZUM ERHALT DER FILTRATIONSLEISTUNG

Neben der Vermeidung der Konzentrationspolarisation können zusätzliche mechanische und chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Substanzen eingesetzt werden, die Fouling verursachen. In der Literatur wird die Zugabe von Inhibitoren empfohlen, Anti-scalants (Polyacrylate, Polyphosphate, Polyphosphonate), die die anorganischen Ausfällungen in Form von Scaling verhindern sollen. Auch eine chemische Reinigung könnte Abhilfe schaffen.

Vor allem die Kristallisation schwerlöslicher Salze auf der Membranoberfläche stellt ein großes Problem dar (Scaling). Zwar besteht hier die Möglichkeit der Anwendung eines Antiscalants als kristallwachstumsstörende Substanz einzusetzen, jedoch wird diese Antiscalant-Chemie zurzeit nicht für alle Stoffe ausreichend behandelt. Bekannt ist beispielsweise, dass Silikat-Ablagerungen ein Problem darstellen, weil diese in der Lage sind, metallische Stoffe, wie z.B. Aluminium, einzulagern, weil diese somit eine weitere Silikat-Kristallbildung katalysieren und die Membranoberfläche verblocken. Für diesen Fall ist aber bis dato nur ein einziger Antiscalant-Hersteller weltweit bekannt (Jacob, et al., 2014).

Die Reinigung erfolgt je nach Art der Verschmutzung z.B. mit Zitronensäure oder EDTA bei Calciumscaling, Metallhydroxiden oder anorganischen Kolloiden, anionischen Tensiden wie Natriumlaurylsulfat bei organischen Ablagerungen und Bakterien oder Formaldehyd bei synthetischen Membranen und Natriumhypochlorit bei Membranen auf Cellulosebasis zur Desinfektion (Rautenbach, 1997).

9.1.2.3 ANLAGENLAYOUT

Folgende Abbildung 86 zeigen erste Layouts für mögliche technische Umsetzungen.

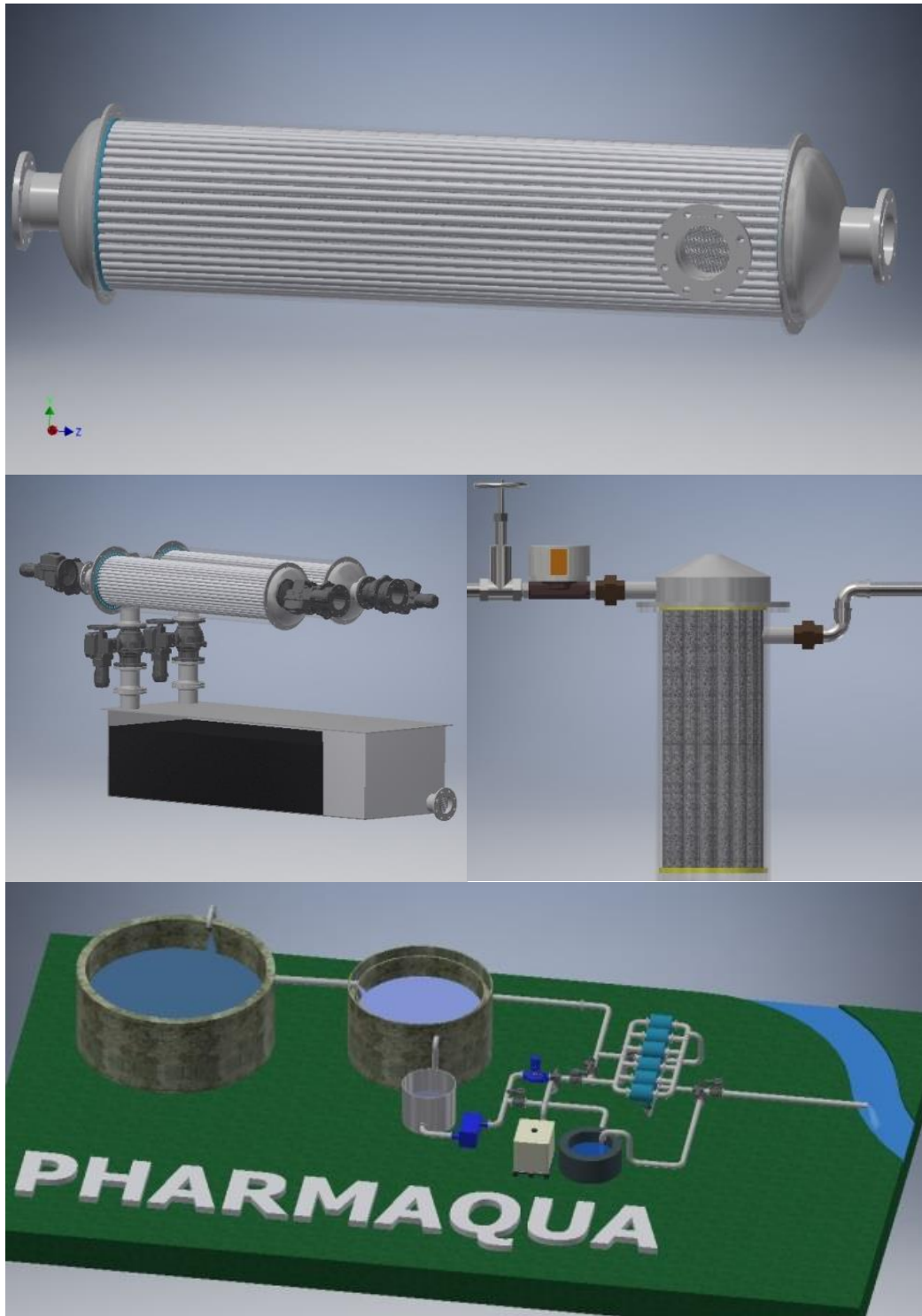


Abbildung 86 Anlagenlayout und mögliche Produkte

9.1.3 WIRTSCHAFTLICHKEIT

Auf Grundlage publizierter Machbarkeitsstudien für Maßnahmen zur Mikroschadstoffentfernung für Deutschland (Mikroschadstoffelimination in kommunalen Kläranlagen in NRW, Stand 05/2018, <https://www.masterplan-wasser.nrw.de/das-kompetenzzentrum/>) ergeben sich für die Verfahren Ozonung, Pulveraktivkohle (PAK) und granuliert Aktivkohle nachfolgende Übersicht über Investitions- und Betriebskosten. Unter den insgesamt 60 Varianten befand sich keine einzige Mikrofiltrationseinheit.

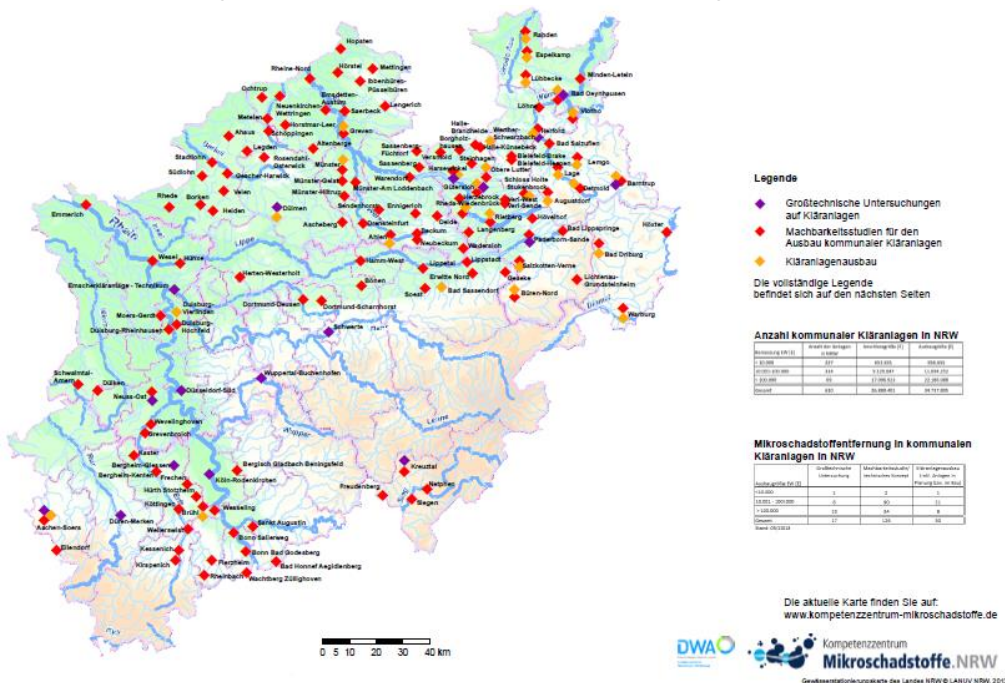


Abbildung 87: Übersicht über Kläranlagenstandorte in Nordrheinwestfalen mit umgesetzten oder geplanten Maßnahmen zur Elimination von Mikroschadstoffen (Stand 05/2018)

9.1.3.1 OZONUNG

TABELLE 31 OZONANLAGEN VON UNTERSCHIEDLICHEN, IN DEUTSCHLAND LIEGENDEN KLÄRANLAGEN DURCH KRITERIEN WIE AUSBAUGRÖßE, INVESTITIONSKOSTEN, SOWIE SPEZIFISCHEN KOSTEN ZUSAMMENGEFASST UND VERGlichen.

Anlage	Verfahren	EW Ausbau	Investitions-kosten (netto)	jährliche Betriebskosten pro EW	Betriebs-kosten pro m ³
Brock, Stadt Sendenhorst	ohne Nachbehandlung	27.000	840.000 €	2,44 €	0,033 €
Duisburg-Vierlinden	Ozonung	30.000	1.500.000 €		
Krankenhau s Waldbröl	Ozonung inkl. Regenwasserabkopplung	800	2.100.000 €	212,50 €	2,911 €
Warburg	Ozonung - biologische Nachbehandlung	70.000		1,33 €	0,018 €
Wesseling-Rodderweg	Ozonung + Wirbelbettreaktor	40.000	1.430.000 €	1,74 €	0,024 €
	Ozonung mit nachgeschalteter GAK (nordwestlich)	40.000	2.350.000 €	3,46 €	0,047 €
	Ozonung mit nachgeschalteter GAK (südl.)	40.000	2.420.000 €	3,47 €	0,048 €

Anlage	Verfahren	EW (Ausbau)	Investitionskosten (netto)	jährliche Betriebskosten pro EW	Betriebskosten pro m ³
Bad Lippspringe	Ozonung	30.000	1.260.000 €	2,40 €	0,033 €
Bad Sassendorf	Ozonung	13.000	1.000.000 €		
Bielefeld	Ozonung nach Klärung	262.000	8.300.000 €	3,35 €	0,042 €
Bielefeld	Ozonung mit Rezirkulation	262.000	9.600.000	3,80 €	0,048 €
Duisburg-Hochfeld	Auslegung Trockenwetterzufluss	92.000	3.630.000 €		
	Auslegung Mischwasserzufluss	92.000	3.720.000 €		
	biologische Nachbehandlung (Wirbelbett/Festbett)	92.000	80.000 €		
Hürth-Stotzheim	Ozonung + Wirbelbett	92.750	2.900.000 €	2,80 €	0,038 €
	Ozonung + Kohlenstofffilter	92.750	4.100.000 €	3,13 €	0,043 €
Lage	Ozonung -Neubau	125.000	1.200.000 €	1,44 €	0,020 €
Lage	Ozonung-in vorh. Filterzelle	125.000	1.070.000 €	1,42 €	0,020 €
Lichtenau-Grundsteinheim	Ozonung	7.500	690.000 €	6,53 €	0,089 €
Lübbecke	Ozonung	130.000	1.045.000 €	1,12 €	0,015 €
Mettingen	Ozonung + Flockungsfiltration (FF)	117.170	2.278.300 €	0,99 €	0,014 €
Münster-Geist	Ozonung – biologische Nachbehandlung im Schönungsteich	18.000	1.130.000 €	3,29 €	0,045 €
Schloß Holte-Stukenbrock	Ozonung nach Nachklärung	60.000	1.800.000 €	5,15 €	0,058 €
	Ozonung mit nachgeschalteter GAK	60.000	4.500.000 €	13,27 €	0,149 €
Schwerte	Ozonung, PAK	50.000	1.570.000 €		

Die durchschnittlichen Investitionskosten betragen € 41,6/EW mit einer Bandbreite in Abhängigkeit der Ausbaugröße von 7,7 €/EW bis 133,3 €/EW. Die durchschnittlichen jährlichen Betriebskosten werden mit 2,98 €/EW bei einer Bandbreite von 0,50 €/EW bis 13,3 €/EW beziffert.

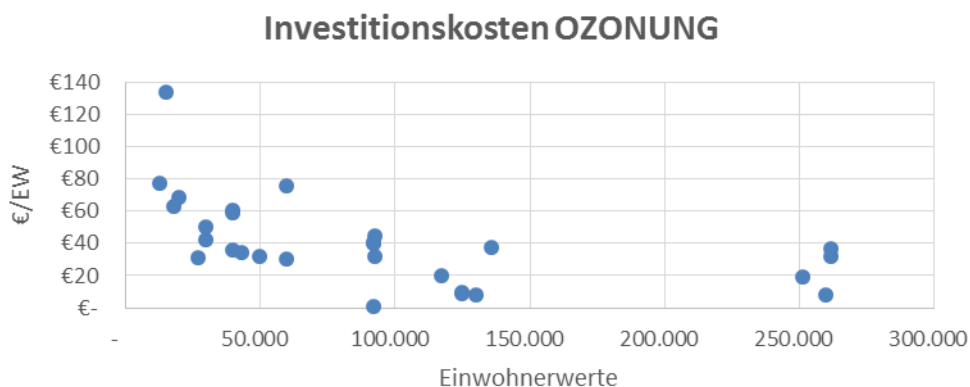


Abbildung 88: Investitionskosten je Einwohnerwert für Ozonanlagen zur Mikroschadstoffelimination auf der Basis von Machbarkeitsstudien deutscher Kläranlagen

9.1.3.2 PULVERAKTIVKOHLE

TABELLE EINWOHNERWERTE, NETTOINVESTITIONSKOSTEN UND DIE SPEZIFISCHEN KOSTEN FÜR DEN LAUFENDEN BETRIEB FÜR EINE SPURENSTOFFELIMINATION MITTELS PULVERAKTIVKOHLE

Anlage	Verfahren	EW Ausbau	Investitions kosten (netto) €	jährliche Betriebskosten pro EW €	Betriebskosten pro m ³ €
Bad Lippspringe	PAK	30.000	2.040.000 €	4,53 €	0,062 €
Bielefeld	PAK in Kontaktbecken nach Nachklärbecken	262.000	20.300.000 €	7,85 €	0,099 €
Bielefeld	PAK in Zulauf Flockungsfiltration	262.000	19.800.000 €	7,64 €	0,096 €
Buchenhofen	PAK	600.000	2.000.000 €		0,058 €
Hürth-Stotzheim	PAK (Neubau)	92.750	4.000.000 €	4,42 €	0,061 €
	PAK (Nutzung Störfallbecken)	92.750	4.400.000 €	4,31 €	0,059 €
Lichtenau-Grundsteinheim	PAK mit Rücklaufkohle	7.500	1.150.000 €	8,13 €	0,111 €
Lübbecke	PAK im Überstau	130.000	743.000 €	2,08 €	0,028 €
Mettingen	PAK in Belebung + Flockungsfiltration	117.170	1.866.300 €	1,22 €	0,017 €
	PAK in Kontaktbecken + Sedimentation + Flockungsfiltration	117.170	2.391.300 €	1,10 €	0,015 €
Münster-Geist	PAK	18.000	1.640.000 €	4,79 €	0,066 €
Oelde	PAK - Teilstrom nachgeschaltet	47.000	3.900.000 €	2,98 €	0,041 €
Schloß Holte-Stukenbrock	PAK im Kontaktbecken nach Nachklärbecken	60.000	4.600.000 €	13,42 €	0,151 €
	PAK im Zulauf Flockungsfiltration	60.000	4.700.000 €	13,50 €	0,152 €
	PAK in Belebung	60.000	4.800.000 €	13,85 €	0,156 €
Südlohn	PAK - Teilstrom	15.000	2.000.000 €		
	PAK - Vollstrom	15.000	2.500.000 €		
Warburg	PAK - Sedimentation-Raumfiltration	70.000	2.900.000 €	3,16 €	0,043 €
	PAK - Sedimentation- Tuchfilter	70.000	1.600.000 €		

Die durchschnittlichen Investitionskosten betragen € 67,2/EW mit einer Bandbreite in Abhängigkeit der Ausbaugröße von 12,3 €/EW bis 167 €/EW. Die durchschnittlichen jährlichen Betriebskosten werden mit 5,35 €/EW bei einer Bandbreite von 0,54 €/EW bis 13,9 €/EW beziffert.

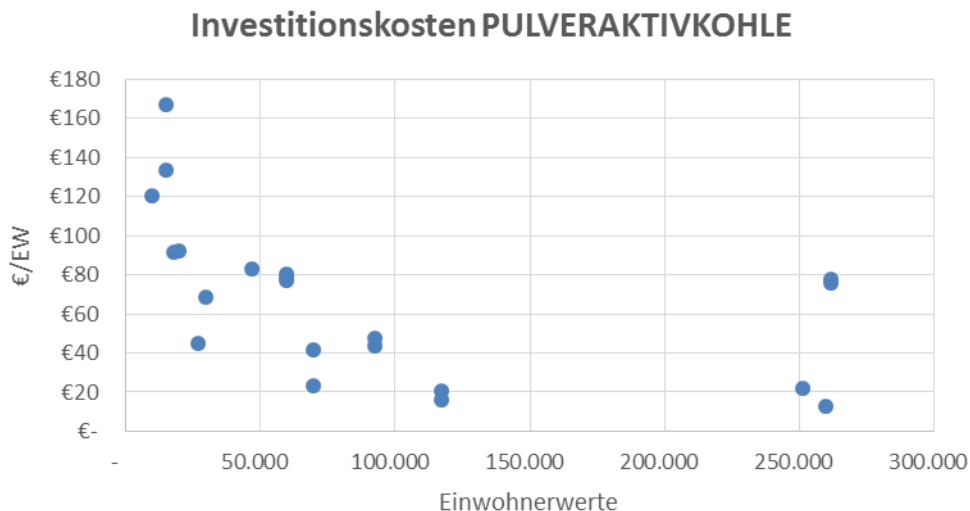


Abbildung 89: Investitionskosten je Einwohnerwert Verfahren mit Pulveraktivkohle zur Mikroschadstoffelimination auf der Basis von Machbarkeitsstudien deutscher Kläranlagen

9.1.3.3 GRANULIERTEAKTIVKOHLE

TABELLE 32 AUFLISTUNG DEUTSCHER KLÄRANLAGEN MIT GAK ZUR SPURENSTOFFENTFERNUNG

Anlage	Verfahren	EW (Ausbau)	Investitionskosten (netto)	jährliche Betriebskosten pro EW	Betriebskosten pro m3
Ahlen	GAK BIOFOHR	92.000	895.000 €	1,70 €	0,024 €
Bad Lippspringe	GAK	30.000	1.640.000 €	3,97 €	0,054 €
Bad Oeynhausen	GAK	78.500	2.500.000 €	2,80 €	0,038 €
Bielefeld	GAK in vorhandener Flockungsfiltration	262.000	9.000.000 €	3,48 €	0,044 €
Lage	GAK (Neubau)	125.000	1.500.000 €	1,60 €	0,022 €
	GAK (Ausbau-Flockungsfilter)	125.000	1.255.000 €	1,52 €	0,021 €
Lichtenau-Grundsteinheim	GAK	7.500	820.000 €	6,93 €	0,095 €
Lübbecke	GAK Neubau nachgeschaltet	130.000	1.339.000 €	1,22 €	0,017 €
Mettingen	GAK + Flockungsfiltration	117.170	2.555.900 €	1,15 €	0,016 €
Münster-Geist	GAK	18.000	1.270.000 €	8,09 €	0,111 €

Obere Lutter	Investitionskosten pro Filter (1-5)	380.000	78.000 €	0,09 €	0,001 €
	Betriebskosten abhängig von				
	Filtergeschwindigkeit (2,5-10 m/h) & Filterzahl	380.000		0,66 €	0,009 €
Oelde	GAK - Teilstrom nachgeschaltet.	47.000	2.900.000 €	3,83 €	0,052 €
Rietberg	GAK in Sandfiltration	60.000	607.000 €		
Schloß Holte-Stukenbrock	GAK nach Nachklärung	60.000	3.700.000 €	10,69 €	0,120 €
Brock, Stadt Sendenhorst	GAK im Druckkessel	27.000	1.100.000 €	3,26 €	0,045 €

Die durchschnittlichen Investitionskosten betragen € 33,0/EW mit einer Bandbreite in Abhängigkeit der Ausbaugröße von 9,7 €/EW bis 70,6 €/EW. Die durchschnittlichen jährlichen Betriebskosten werden mit 3,90 €/EW bei einer Bandbreite von 1,15 €/EW bis 10,7 €/EW beziffert.

Investitionskosten GRANULIERTE AKTIVKOHLE

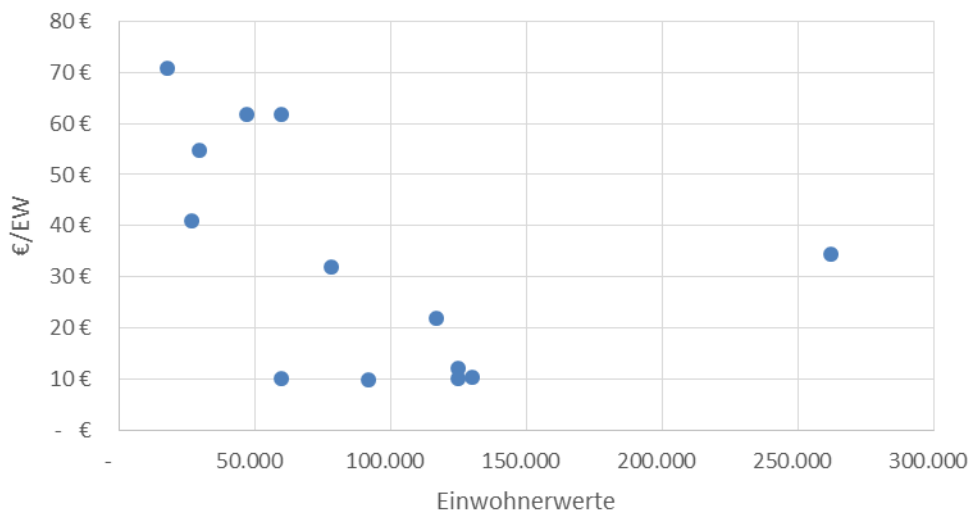


Abbildung 90: Investitionskosten je Einwohnerwert Verfahren mit Aktivkohle/Druckfilter zur Mikroschadstoffelimination auf der Basis von Machbarkeitsstudien deutscher Kläranlagen

Zusammenfassend zeigen die Auswertungen, dass die Investitionskostenabschätzungen, auch innerhalb der einzelnen Verfahrenstechnologie, in Abhängigkeit des Standortes und den spezifischen Rahmenbedingungen sehr große Unterschiede aufweisen. Rein aus wirtschaftlicher Sicht ist daher eine Präferenz für eine bestimmte Verfahrenstechnologie daher schwer abzuleiten.

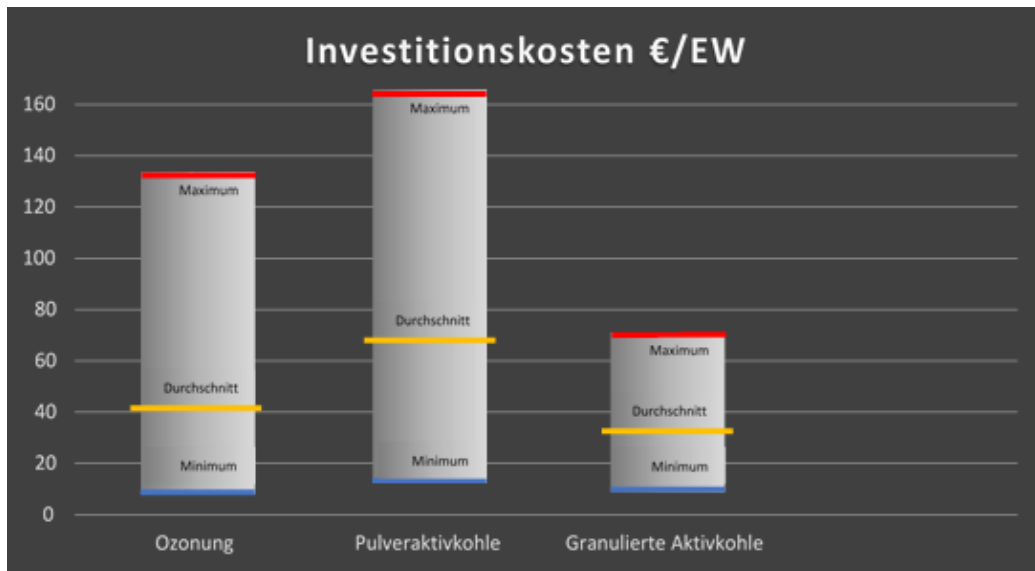


Abbildung 91: Investitionskosten je Einwohnerwert dargestellt als Durchschnittswert, Minimal- und Maximalwerte für Verfahren mit Ozonanlagen, Aktivkohle/Druckfilter sowie Pulveraktivkohle zur Mikroschadstoffelimination auf der Basis von Machbarkeitsstudien deutscher Kläranlagen

9.1.3.4 KOSTENABSCHÄTZUNG FÜR EINE GROßTECHNISCHE MEMBRANANLAGE IN KOMBINATION MIT AKTIVKOHLE

Die Kostenabschätzung für eine großtechnische Anlage wurde beispielhaft für eine Ausbaustufe von 15.000 EW (hydraulisch) vorgenommen. Der Kostenansatz basiert auf Angaben von Herstellern, Literaturangaben und Erkenntnissen aus den Laboruntersuchungen. Die abgeschätzten Investitions- und Betriebskosten sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt. Als kalkulatorischer Zinssatz wurden 3%, als Strompreis 0,15 €/kWh veranschlagt.

TABELLE 33 VERTEILUNG DER GESCHÄTZTEN KABITALGEBUNDENEN KOSTEN EINER MEMBRANANLAGE IN KOMBINATION MIT AKTIVKOHLE

Kostengruppen und Kostenarten	Anschaffungskosten in Euro	Nutzungsdauer in Jahren	Jahreskosten Euro/a
A. Kapitalgebundene Kosten			
Vorreinigung	120.000	15	10.052
Maschinentechnik (Membrananlage incl. Steuer- und Regelungstechnik)	1.440.000	15	103.871
Aktivkohle	8.842	15	741
Baumaßnahmen	200.000	30	10.204
Summe	1.768.842		141.620
B. Verbrauchsgebundene Kosten			
	Energieverbrauch (kWh/a)	Kosten pro Energieeinheit Euro	
Verbrauchsenergie	1.607.082	0,15	241.062
Verbrauchsmaterialien (Chemikalien, Aktivkohle)	103.312		103.312
Summe Verbrauchsgebundene Kosten			344.374
C. Betriebsgebundene Kosten			
	Einheiten	Preis	
Personal: Bedienung, Reinigung	182,5	50	9.125
Instandsetzung/Erneuerung			8.400
Summe Betriebsgebundene Kosten			17.525
D. Jahreskosten			
Investitionskosten €/EW	€ 118		
Betriebskosten €/EW	€ 24		

Nachfolgende Abbildung zeigt den Vergleich zwischen durchgeführten Kostenschätzungen zu laufenden Kosten der Spurenstoffentfernung aus dem Projekt mit publizierten Daten aus Pilotversuchen. Wesentlicher Preistreiber sind demnach die Energiekosten, bei einer maximalen Überstörung, die mit geschätzten 1,5 kWh/m³ deutlich über den Kosten für Ozon oder PAK liegen.

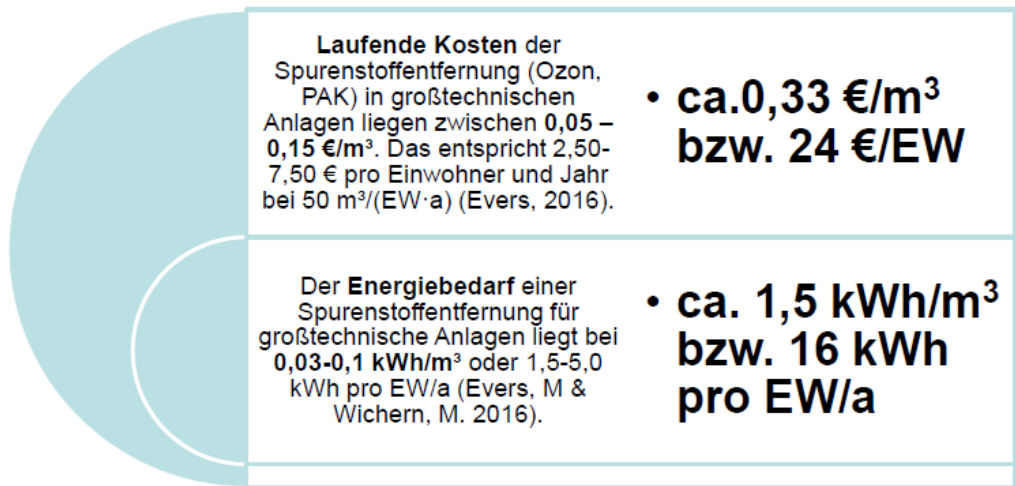


Abbildung 92: Vergleich laufender Kosten der Spurenstoffentfernung (Ozon, PAK) aus publizierten Daten in großtechnischen Anlagen mit einer Kostenschätzung für laufende Kosten einer kombinierten Membrananlage mit Aktivkohle

Zusammenfassend weist die Membrantechnik sowohl höhere Investitionskosten als auch Betriebskosten im Vergleich zu den derzeit etablierten Verfahren auf. Gleichzeitig ist derzeit aber eine starke Entwicklung in der Optimierung dieser Verfahrenstechnologie (Membranmaterialien, Trennpotential, Steuer- und Regelungstechnik) feststellbar, die die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens deutlich verbessern wird.

Betriebskosten gesamt	0,33	€/m³
Energie	0,22	€/m ³
Verbrauchsmaterialien	0,10	€/m ³
Personalkosten	0,01	€/m ³
Instandhaltung	0,01	€/m ³

Abbildung 93: Verteilung geschätzter laufender Kosten für den Betrieb einer Membranfilteranlage in Kombination mit Aktivkohle

Bei der Kostenaufstellung (Abbildung 95) handelt es sich um eine grobe Abschätzung, da wesentliche Grundlagen aus der betrieblichen Praxis derzeit fehlen. So kann der spezifische Energieverbrauch/m³ wesentlich beeinflusst werden durch Erhöhung/Minderung der Durchflussgeschwindigkeit mit Auswirkungen auf Deckschichtbildungen und somit Standfestigkeit, Spülzyklen und Chemikalienverbrauch, Adsorbentmaterial sowie Membranersatz.

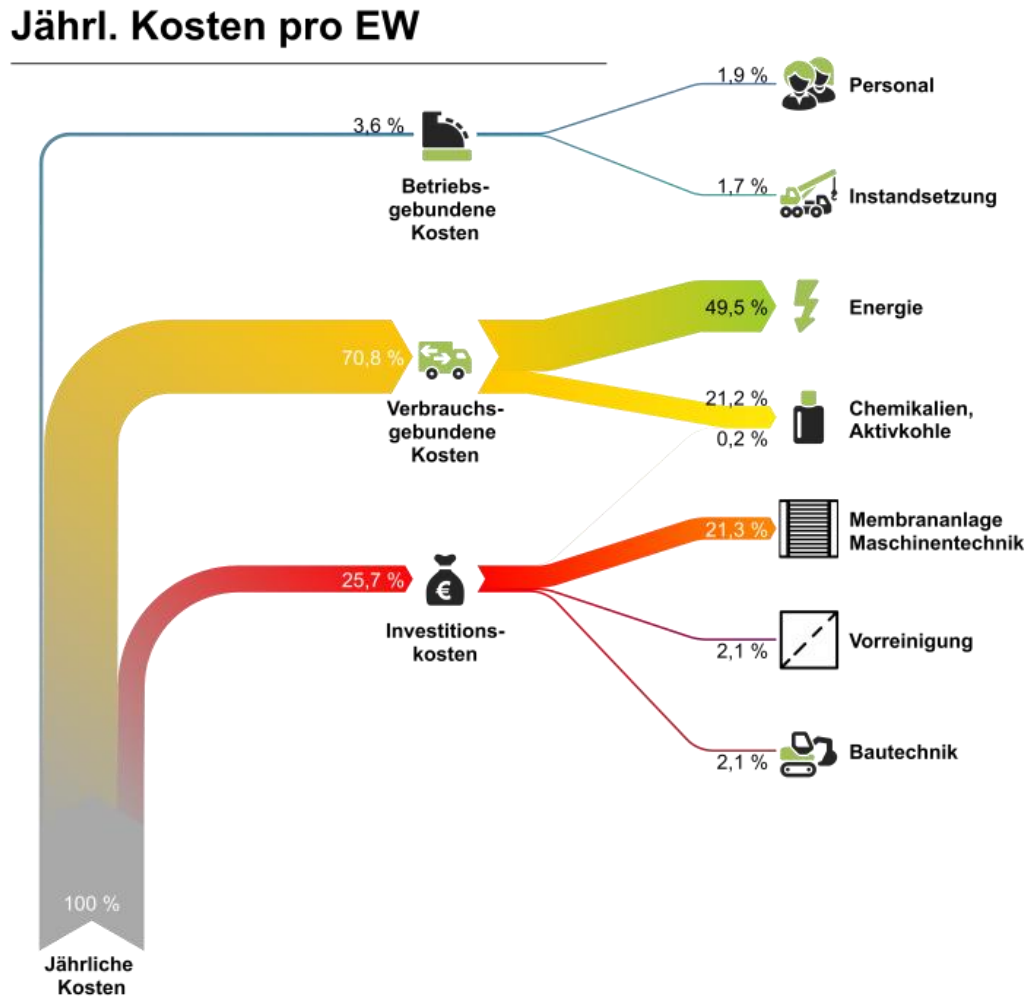
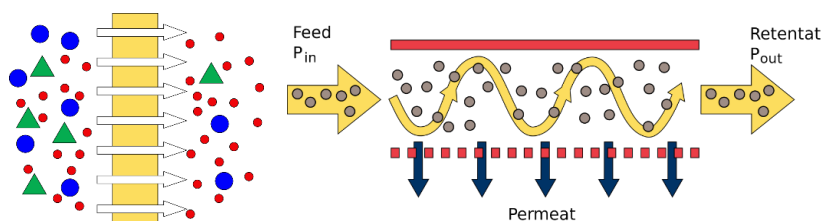


Abbildung 94 Jährliche Kosten pro EW bei einer 15.000 EW-Anlage

Aus den Bedingungen der Laboruntersuchungen kann man den Einfluss der Durchflussgeschwindigkeiten auf den Energieverbrauch errechnen. Im Dead End Betrieb ist der Energieeinsatz vergleichsweise gering mit dem Defizit einer Verblockung der Membran innerhalb kurzer Betriebsdauer. Im Crossflow Betrieb steigt der Energieverbrauch signifikant bei deutlich höheren Standzeiten. Dies zeigt u.a. ein wesentliches Optimierungspotential für die betriebliche Praxis.

TABELLE 34 VERGLEICH DER ENERGIEKOSTENENTWICKLUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER ANSTRÖMUNG DER MEMBRAN (DEAD END ODER CROSSFLOW) BEI UNTERSCHIEDLICHEN VOLUMENSTRÖMEN



	Dead End	2 m/s Überströmung	4 m/s Überströmung	
Überströmung	0,08	2	4	m/s
Leistung Pumpe	0,042	1,1	2,2	KW
Wirkungsgrad Pumpe - η_P (-)	0,75			
Wirkungsgrad E-Motor - η_M (-)	0,89			
Leistung Motor	0,06	1,67	3,34	kW
Aufschlag für MSR-Technik	10	%		
Leistung Motor und MSR	0,07	1,84	3,67	kW
Einsatzdauer	8760	h		
Energie pro Jahr	603	16.075	32.151	kWh
Volumenstrom pro Stunde	1,50	40,01	80,02	m ³ /h
Volumenstrom pro Jahr	13144	350499	700998	m ³ /a
spez. Energieverbrauch pro m ³	0,05	1,2	2,45	kWh/m ³

Abbildung 95: Vergleich der Energiekostenentwicklung in Abhängigkeit der Anströmung der Membran (Dead End oder Crossflow) bei unterschiedlichen Volumenströmen

Im direkten Vergleich mit den Kostenschätzungen aus dem Forschungsprojekt KOMOZAK (Kreuzinger et.al, 2015) erweist sich die Mikrofiltration/Adsorptionseinheit zurzeit als teuerste Verfahrenstechnologie zur Mikroschadstoffelimination. Dies sowohl in der Anschaffung, als auch bei den laufenden Betriebskosten.

TABELLE 35 KOSTENVERGLEICH

	Ozongung	Aktivkohle-Druckfilter	Membran-Aktivkohle
Investitionskosten	€ 736.785	€ 191.800	€ 1.768.842
Betriebskosten [€/a]	52.090	76.688	361.900
Energie			241.062
Verbrauchsmaterialien			103.312
Personalkosten			9.125
Instandhaltung			8.400
Investitionskosten €/EW	€ 49,1	€ 12,8	€ 117,9
Betriebskosten €/EW/a	€ 3,47	€ 5,11	€ 24,13

Die im Kapitel 5.4.2.4 angegebenen jährlichen Energiekosten wurden bereits mit einer optimierten Cross-Flow Konfiguration der Membran-Adsorptions-Kombination (optimierte Überströmung) gerechnet. Im aktuellen Kapitel Potentialanalyse wurde eine Abschätzung für den Kostenfall einer maximalen überströmten Membran gemacht. Es zeigt sich auch in diesem Fall die große Bandbreite der Kostenbetrachtung.

In der Kostenbetrachtung ist auch die Relation zu den dargestellten Bandbreiten der Kostenschätzungen für Machbarkeitsstudien deutscher Kläranlagen zu sehen. In einer wirtschaftlichen Gesamtbetrachtung ist ferner der zusätzliche Mehrwert der kombinierten Membran- und Adsorptionstechnologie aufgrund zusätzlicher Eliminationspotentiale (Multibarriensystem), wie etwa eine weitergehende Hygienisierung des Abwasserstroms zu sehen und in einem Technologievergleich zu berücksichtigen.

So können die zusätzlichen spezifischen Ausbaurkosten für UV Desinfektionsanlagen mit ca. € 25.--/EW zur Hygienisierung von biologisch gereinigtem Abwasser angenommen werden (Müller et.al, 2009). Damit wären rund 20% der Gesamtinvestitionskosten einer kombinierten Membran-Aktivkohle-Anlage, als Mehrwert gegenüber Anlagen, die nicht über dieses Leistungsspektrum verfügen gegenüber zu stellen.

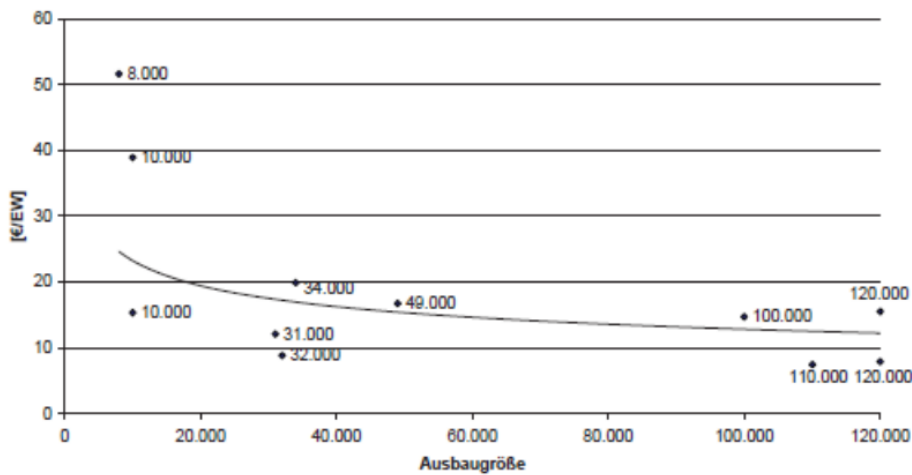


Abbildung 96: Spezifische Ausbaurkosten von UV-Anlagen als Verhältnis von Bruttoinvestitionskosten inklusive Nebenkosten zu Ausbaugröße der Kläranlage (Müller et.al, 2009)

9.2 FESTLEGUNG ZUKÜNFTIGER ENTWICKLUNGSSCHRITTE (HANDLUNGSEMPFEHLUNGEN/ SCHLUSSFOLGERUNGEN)

Zusammenfassend wird festgestellt, dass das Potential und die Entwicklungsmöglichkeiten der Membrantechnik derzeit bei weitem noch nicht ausgeschöpft sind. Alleine die Entwicklung der Biomembrantechnologie in der kommunalen Abwasserwirtschaft bzw. spezielle Applikationen in der industriellen Wasserwirtschaft zeigen die Dynamik an neuen Umsetzungen.

Die Vorteile der Membrantechnik liegen u.a. in der Verknüpfung mit weiteren Verfahrensschritten mit dem Ziel mehrere Aufbereitungsziele gleichzeitig zu erreichen.

Aus den vorliegenden Projektergebnissen zur Entwicklung einer integrierten Adsorptions-Membrantechnologie zur Elimination von Mikroschadstoffen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

Vorteile ergeben sich durch die Kombination beider Verfahren in einem geschlossenen Modul:

- Einfache Verfahrensintegration in bestehende Anlagen aufgrund der einfachen Prozessführung und des geringen Platzbedarfs
- Einfache Handhabung und Wartung der Module und des Prozesses
- Automatisierung problemlos möglich
- Auf Kläranlagen übliche Sicherheitsmaßnahmen ausreichend, da keine gefährlichen Einsatzstoffe (Ozon, Pulveraktivkohle) verwendet werden
- Keine zusätzliche Stufe zur Entfernung von Nebenprodukten notwendig, da im Gegensatz zur Ozonierung keine Nebenprodukte entstehen
- Einsatz von Standardmaterialien für Anlagenteile möglich, da das eingesetzte Verfahren keine negativen Einflüsse, wie Korrosivität oder Abrasivität, aufweist
- Im Gegensatz zu Ozon auch für stark mit Bromid belastete Abwässer geeignet
- Regeneration des beladenen Adsorptionsmaterials relativ einfach möglich
- Möglichkeit einer standortangepassten flexiblen Behandlungstechnologie für dezentrale Anwendungen

Zur Verifizierung bisheriger Laborergebnisse bzw. zur weiteren Optimierung einzelner Prozesse wird ein weiterführendes Forschungsprojekt angestrebt. Wesentliche Eckpunkte sollen dabei vertiefende Untersuchungen zur Morphologie und Geometrie der eingesetzten Membranmodule, Prozesskinetik und Betriebsstabilität sowie insbesondere die Minimierung des erforderlichen Energieeinsatzes stehen.

Ein verstärkter Aspekt soll auch auf die alternative Nutzung von Pyrolysekohlen als Adsorptionsmittel gelegt werden. Hinsichtlich des Technolgieedesigns sollten weiterführende Untersuchungen zur Thematik durchgeführt werden.

10 ZUSAMMENFASSUNG

IM RAHMEN DES FORSCHUNGSPROJEKTES PHARMAQUA wurden verschiedenste Membran-Adsorptions-Kombinationen im Labor auf die selektive Abtrennung von anthropogene Spurenstoffe getestet.

10.1 AUSWAHL DES GEEIGNETEN ADSORPTIONSMITTEL

Es wurden verschiedenste Aktivkohlen, Zeolithe und Vergaserkohlen auf ihre Abtrennleistung von anthropogenen Spurenstoffen überprüft.

Die Versuche zeigen, dass selbst bei den vergleichsweise hohen Mengen (100 mg/L) der untersuchten **Zeolithe** keine Entfernung von den untersuchten Spurenstoffen stattfand. Basierend auf diesen Ergebnissen ist Zeolith in Hinblick auf die Entfernung von organischen Spurenstoffen keine geeignete Alternative zu herkömmlicher Aktivkohle.

Die **Aktivkohlen** (Aktivkohle Epibon A pulverisiert, Aktivkohle Epibon A granuliert, reaktivierte Aktivkohle Epibon A pulverisiert und Aktivkohle Hydraffin CC pulverisiert) konnten eine geeignete Abtrennung erzielen. Es wurde auch gezeigt, dass durch eine Reaktivierung das ursprüngliche Adsorptionspotential fast vollständig wiederhergestellt werden kann und die reaktivierte Aktivkohle somit eine geeignete Alternative zu Frischkohle darstellt.

Die weiteren Ergebnisse zeigen, dass die untersuchten **Vergaserkohlen** (Vorau und Hatlersdorf) im Vergleich zur Aktivkohle ein deutlich geringeres Adsorptionsvermögen der untersuchten Spurenstoffe aufweisen. Die Versuche weisen aber darauf hin, dass sich die speziell für die Adsorption im Trink- und Abwasserbereich optimierten und eingesetzten Aktivkohlen eventuell durch Abfallkohlen aus der Biomassevergasung, bei entsprechender Aktivierung, ersetzen lassen.

Aufgrund der Untersuchungen von verschiedenen Korngrößen auf das Adsorptionsverhalten ist davon auszugehen, dass sich feineres Adsorptionsmaterial positiv auf die Adsorptionskinetik auswirkt, aber keinen Einfluss auf das Adsorptionsvermögen hat.

10.2 KOMBINATION MIKROFILTRATIONSMEMBRAN UND SORPTIONSMATERIAL

10.2.1 EMBEDDED-MEMBRANE

Ein Konzept ist die Einbettung von Substanzen mit adsorptiven Eigenschaften direkt in die Membranmatrix. Im ersten Schritte wird die Möglichkeit der Realisierbarkeit und Wirksamkeit der **embedded-Membranen** als Flachmembranen hergestellt. Diese Polyethersulfon-Membranen wurden mittels Phaseninversionsprozess hergestellt. Hauptaugenmerk dieser Verfahrensvariante war die Evaluierung hinsichtlich Diclofenac-Rückhalt und membranspezifische Leistungsparameter. Ferner wurden weiterführende Untersuchungen wie der Einfluss der Art der verwendeten Adsorbensmaterialien, Korngrößenverteilung, Beladungskapazität und Adsorptionsvermögen empirisch ermittelt. Dabei ergaben sich teils vielversprechende Ergebnisse, welche in möglichen anknüpfenden Forschungsvorhaben etabliert werden können.

Im zweiten Schritt wurden **Multichannel-Kapillarmembranen** mit eingebettetem Adsorbentmaterial hergestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass Multichannel-Kapillarmembranen mit eingebetteter Pulveraktivkohle in der Lage sind Spurenstoffe abzutrennen. Hinsichtlich einer Optimierung der Membran in Bezug auf eine Steigerung des erzielbaren Rückhalts sind weitere Versuche erforderlich. Dabei sollen unter anderem der Aktivkohleanteil erhöht und die Polymerzusammensetzung untersucht werden.

10.2.2 ROHRMODUL-ADSORPTIONS-KOMBINATION

Eine technisch vielversprechende Prozessvariante stellt die Kombination von rohrförmigen Membranen (Rohrmodulen) mit Adsorptionsmaterialien dar. Die Aktivkohle wird dabei nicht in das Membranmaterial integriert und der Trennprozess zweistufig ausgeführt. In der ersten Trennstufe (Membran) erfolgt der Rückhalt im klassischen Mikrofiltrationsbereich der verwendeten Membran. Das Permeat der klassischen Membranfiltration wird im zweiten Trennschritt noch innerhalb des Rohrmodulmoduls mit der Aktivkohle kontaktiert und hinsichtlich der vorhandenen Spurenstoffe gereinigt. Es wurden die zwei Verfahrensweisen **Dead-End** und **Cross-Flow** untersucht. Es zeigte sich, dass die Dead-End Variante nicht geeignet ist, da der sich bildende Filterkuchen zum raschen Verlegen der Membran führt. Bei der Cross-Flow Variante wird die Membran tangential zum Filter angeströmt und durch die Überströmung der Membran ein Aufbau des Filterkuchens verhindert. Da bei der Cross-Flow Variante für dieselbe Permeatmenge systembedingt wesentlich höhere Wassermengen im Vergleich zur Dead-End Variante gepumpt werden müssen, ist der Energiebedarf um ein Vielfaches höher als bei der Dead-End Filtration. Um genauere Aussagen über das Langzeitverhalten der Cross-Flow Membranen tätigen zu können, müssen weitere Tests angestellt werden, bei denen neben der Untersuchung des Konkurrenzverhaltens von organischen Spurenstoffen ein Fokus auf die Erprobung verschiedener Rückspülintervalle und Abwässer gelegt wird.

Durch die Kombination von Membran- und Adsorptionsprozessen ergibt sich ein Multibarriersystem und es können positive Effekte beider Verfahren genutzt werden (z.B. Entkeimung durch Membranen, Spurenstoffentfernung durch Adsorption, Rückhalt von Mikroplastik). Von den zahlreichen getesteten Varianten und aufbauend auf den gewonnenen Erfahrungen aus dem Testbetrieb im Labor stellten sich die beiden Ansätze „**embedded Multichannel Kapillar Membranen**“ und „**Inside-Out (IO) Mikrofiltrationsmembran-Aktivkohle Kombination**“ als gangbare Varianten für eine technische Umsetzung eines Kombinationsansatzes dar.

10.3 BASIC ENGINEERING UND PROZESSSIMULATION

In dem Projekt wurden Prozesssimulation und numerische Strömungssimulation (CFD) zur detaillierteren Untersuchung des neuen Verfahrenskonzeptes verwendet. Mit Hilfe des „**Pharmaqua-Solvers**“ können jetzt Fragestellungen bezüglich des Einflusses der Geometrie oder der Prozessbedingungen auf die Prozessleistung beantwortet und mögliche Strömungsprobleme wie erhöhter Druckverlust oder Totvolumina erkannt werden. Für die zukünftigen Entwicklungsschritte können Simulationen somit reale Experimente ersetzen und dadurch die Entwicklungskosten gesenkt werden.

10.4 POTENTIALANALYSE

Zusammenfassend wird festgestellt, dass das Potential und die Entwicklungsmöglichkeiten der Membran-Adsorptionstechnik derzeit bei weitem noch nicht ausgeschöpft sind. Die Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle gewinnen immer mehr an Bedeutung, allerdings ist der Großteil der hierzulande genutzten Aktivkohle fossilen Ursprungs und meist importiert, daher soll ein verstärkter Aspekt auch auf die alternative Nutzung von **REGIONALER Pyrolysekohlen** als Adsorptionsmittel gelegt werden.

Aus wirtschaftlicher Sicht weist die Membrantechnik sowohl höhere Investitionskosten als auch Betriebskosten im Vergleich zu den derzeit etablierten Verfahren auf. Gleichzeitig ist derzeit aber eine starke Entwicklung in der Optimierung dieser Verfahrenstechnologie (Membranmaterialien, Trennpotential, Steuer- und Regelungstechnik) feststellbar, die die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens deutlich verbessern wird.

ZUSAMMENFASSUNG

In einer wirtschaftlichen Gesamtbetrachtung ist ferner der zusätzliche Mehrwert der kombinierten Membran- und Adsorptionstechnologie aufgrund zusätzlicher Eliminationspotentiale (Multibarriensystem), wie etwa eine weitergehende Hygienisierung des Abwasserstroms zu sehen und in einem Technologievergleich zu berücksichtigen.

Anwendungsmöglichkeiten der kombinierten Membran/Adsorptionstechnologie ergeben sich sowohl in der Trinkwasseraufbereitung als auch in der Abwasserentsorgung. Darüber hinaus sind Anwendungen als dezentrale Maßnahmen an Hotspots des Mikroschadstoffeintrags sinnvoll. Solche Hotspots können beispielsweise indirekt- oder direkt einleitende Industriebetriebe sein oder Einrichtungen des Gesundheitswesens, in denen ein hoher Arzneimittelverbrauch vorherrscht.

11 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1 Überblick über Wesentliche Einflussfaktoren auf die Effizienz und Wirtschaftlichkeit einer Membrananlage.....	14
Tabelle 2 Anzahl und Ausbaupkapazität der Kläranlagen in Österreich enstsprechend dem Branchenbild der österreichischen Abwasserwirtschaft 2016 (Assmann, et al., 2016)	15
Tabelle 3 Stand der Trinkwasserversorgung – Jahresrückblick 2013 (Bundesministerium für Gesundheit (BMG), 2013).....	16
Tabelle 4 Scheibenfilter.....	18
Tabelle 5 Tuchfilter.....	19
Tabelle 6 Feinstsiebe.....	20
Tabelle 7 Sandfilter.....	21
Tabelle 8 Kostenvergleich Komozak (Kreuzinger, et al., 2015).....	23
Tabelle 9 Flux und Diclofenac-Rückhalt der embedded-Membranen in Abhängigkeit der Adsorbiermenge (Aktivkohle Epibon A) bei einem TMP von 0,5 bar	38
Tabelle 10: Durchschnittliche Permeabilitäten in Abhängigkeit der Menge und Art der eingebetteten Adsorbiermaterialien	40
Tabelle 11: Kapazität der Adsorbiermaterialien im Rohrmodul (vier 6/10 Monokanäle), GAK = Granulierte Aktivkohle.....	47
Tabelle 12 Untersuchte Adsorbiermittel.....	55
Tabelle 13 Indikatorsubstanzen für die Adsorbierbarkeit an Aktivkohle.....	56
Tabelle 14 Ionisationsmodus, Retentionszeit (t_R), spezifische Massenübergänge (Q_1/Q_3), Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) sowie Signal-to-Noise-Verhältnis (S/N)	58
Tabelle 15 Untersuchte Adsorbiermengen (in mg/L).....	59
Tabelle 16 Particle Size Distribution.....	64
Tabelle 17 Konzentration der Modellsubstanzen im Feed.	68
Tabelle 18 Übersicht über die durchschnittliche Abweichung der Modelle von den Realdaten.....	77
Tabelle 19 Mittels DSM, HP und GPM bestimmte Werte für Q_{PERM} zum Zeitpunkt 0 und nach 6 h.....	78
Tabelle 20 Berechnete Abtrennleistung des Membran-Adsorbier-Moduls für HA, Diclofenac, Sulamethoxazol und CARbamazepin für Dead-End- (iwr) und Cross-Flow-Module (MCI).....	78
Tabelle 21 Übersicht über Druckverluste und Förderhöhen für die vierte Reinigungsstufe im Normal- und Spülbetrieb.	79
Tabelle 22 Zusätzlicher Energiebedarf und Energiekosten für eine Spurenstoffentfernung mittels Membran-Adsorbier-Kombination in einer 15.000 EW Kläranlage inkl. MSR-Technik.....	80
Tabelle 23: Abmessungen und charakteristische Aktivkohle und Membrandaten der verwendeten Kombinationsmodule	96
Tabelle 24: Übersicht über die durchgeführten Systemtest der Embedded-Flachmembranen.....	103
Tabelle 25: Übersicht über die durchgeführten Systemtests der Cross-Flow Konfiguration des Adsorbier-Filtrations Kombinationsmoduls	103
Tabelle 26: Übersicht über die durchgeführten Systemtests der Outside-In und Inside-Out Konfiguration des Adsorbier-Filtration Kombinationsmoduls.....	104
Tabelle 27: Verzeichnis der verwendeten Symbole	104
Tabelle 28: Zusammenfassung der Betriebseinstellungen und Ergebnisse der Systemtest des Adsorbier-Filtrations Kombinationsmoduls in Outside-In, Inside-Out und Cross-Flow Ausführung (OI = outside-In; IO = Inside Out).....	108
Tabelle 29: Ergebnisse der Untersuchungen zur Abhängigkeit des Fluxes vom feedseitigen Druck, sowie dem Druckverlust über die Membran.....	113
Tabelle 30: Ergebnisübersicht der Versuche CF-1 und CF-2.....	115
Tabelle 31 Ozonanlagen von unterschiedlichen, in Deutschland liegenden Kläranlagen durch Kriterien wie Ausbaugröße, Investitionskosten, sowie spezifischen Kosten zusammengefasst und verglichen.....	121
Tabelle 32 Auflistung deutscher Kläranlagen mit GAK zur Spurenstoffentfernung	124
Tabelle 33 Verteilung der geschätzten kapitalgebundenen Kosten einer Membrananlage in Kombination mit Aktivkohle.....	127
Tabelle 34 Vergleich der Energiekostenentwicklung in Abhängigkeit der Anströmung der Membran (Dead End oder Crossflow) bei unterschiedlichen Volumenströmen	130
Tabelle 35 Kostenvergleich.....	130

12 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1 Übersicht Spurenstoffe nach Anwendungsgebieten (Pinnekamp, Mousel, Palmowski, & Beier, 2015).....	11
Abbildung 2 Spezifische Investitionskosten in Abhängigkeit der Anlagenmembranfläche (Samhaber, 2003)	22
Abbildung 3 Energiebedarf der Mikroschadstoffentfernung (Pinnekamp, Mousel, Palmowski, & Beier, 2015).....	24
Abbildung 4 Eintragspfade von Mikroschadstoffen in Gewässer (Hillenbrand et al. 2015).....	31
Abbildung 5 Handlungsebenen und Ansatzpunkte zur Vermeidung bzw. Verminderung von Mikroschadstoffen (Hillenbrand et al. 2015)	32
Abbildung 6 Einschätzung der Eignung möglicher Verfahren zur Mikroschadstoffelimination (Abegglen & Siegrist 2012) (+ gut geeignet, möglich; 0 neutral bzw. bei Abfälle/Produkte Problemlösung vorhanden; - ungenügend, problematisch, schwierig; ? unbekannt, nicht anwendbar; F weitere Forschung nötig) ..	33
Abbildung 7 Leistung technischer Verfahren der Spureneliminierung auf Kläranlagen (Hillenbrand, et al., 2014).....	34
Abbildung 8 Schema embedded-Membrane	36
Abbildung 9 Morphologische Charakterisierung (Membranquerschnitt) in Abhängigkeit der Beladung an Adsorbens; (a) 0 m% Adsorbens, (b) 1 m% Adsorbens, (c) 5 m% Adsorbens, (d) 10 m% Adsorbens, (e) 25 m% Adsorbens, (f) 30 m% Adsorbens	37
Abbildung 10 Permeabilitäten in Abhängigkeit der eingebetteten Menge an Adsorbentmaterial	39
Abbildung 11: Gegenüberstellung der Diclofenac-Rückhalte der eingesetzten Adsorbentmaterialien und gleichen Korngrößenverteilung	40
Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer embedded Multi-channel-Kapillarmembran aus Polyethersulfon mit 1m% Pulveraktivkohle	41
Abbildung 13 Rückhaltsversuche mit 15 mg/L Diclofenac mit Multi-channel-Kapillarmembranen	42
Abbildung 14 Schema der Rohrmodul-Adsorption-Kombination (Ao.Prof.Dr.techn.Gamse, 2013)	43
Abbildung 15 Schema der geplanten Rohrmodul-Adsorptions-Kombination; (a) klassische Betriebsweise Inside-Out-Filtration (b) Betriebsweise Inside-Out-Filtration mit einer mit Adsorptionsmaterial gefüllten Kapillarmembran.....	44
Abbildung 16 mit Aktivkohle (1-3 mm) gefülltes keramisches Rohrmodul (Membrangeometrie 1 3/6).....	45
Abbildung 17: Herstellung keramisches Rohrmodul aus vier Monokanälen (Membrangeometrie 2 6/10)....	46
Abbildung 18: Schematische Darstellung der keramischen Rohrmodulmembran im Testmodul.....	46
Abbildung 19: Versuchsaufbau zur Leistungscharakterisierung der Rohrmodul-Adsorptions-Kombination.	48
Abbildung 20: Versuchsaufbau für Langzeitversuche (LV) zur Charakterisierung der Rohrmodul-Adsorptions-Kombination	48
Abbildung 21: Keramikmembranen vor- und nach der Filtration in einer GAK Epibon A 8x40 Rohrmodul-Adsorptions-Kombinationseinheit, oben unbenutzte Membran, unten Membran nach Langzeitversuch	49
Abbildung 22: Leistungscharakterisierung der Rohrmodul-Adsorptions-Kombination mittels Langzeitversuche, mittlere Diclofenac (DCF) Konzentration im Feed von 11 mg/L, Inside-out-Filtration mit GAK Epibon A 8x40.....	50
Abbildung 23: Leistungscharakterisierung der Rohrmodul-Adsorptions-Kombination mittels Langzeitversuche, mittlere Diclofenac (DCF) Konzentration im Feed von 19,7 mg/L, Inside-out-Filtration mit GAK Epibon A 8x30.....	52
Abbildung 24: Thermische Behandlung des Keramikmembranmoduls im Muffelofen	52
Abbildung 25: Keramikmembranen nach erfolgter thermischer Behandlung bei 550 °C.....	53
Abbildung 26 Beispiel-Chromatogramm für die Spurenstoffbestimmung im ESI-Modus (positiver Ionisationsmodus)	58
Abbildung 27 Spurenstoffadsorptionsvermögen von Aktivkohle in Leitungswasser (Hinweis: unterschiedliche x-Achsen bei Acesulfam K)	61
Abbildung 28 Spurenstoffadsorptionsvermögen von Aktivkohle in Kläranlagenablauf (Hinweis: unterschiedliche x-Achsen bei Acesulfam K)	61
Abbildung 29 Spurenstoffadsorptionsvermögen von Vergaserkohle im Vergleich zu Aktivkohle in Leitungswasser (Hinweis: unterschiedliche x-Achsen bei Acesulfam K und unterschiedliche y-Achsen bei Sulfamethoxazol).....	62
Abbildung 30 Spurenstoffadsorptionsvermögen von Zeolithen im Vergleich zu Aktivkohle in Leitungswasser (Hinweis: unterschiedliche x-Achsen bei Acesulfam K).....	63

Abbildung 31 Spurenstoffadsorptionsvermögen von Zeolithen im Vergleich zu Aktivkohle in Leitungswasser (Hinweis: unterschiedliche x-Achsen bei Acesulfam K).....	64
Abbildung 32: Abnahme der Konzentration von Diclofenac in deionisiertem Trinkwasser in Abhängigkeit von der Konzentration an Aktivkohle in der Lösung	66
Abbildung 33: Abbildung der Freundlich Isotherme von Diclofenac an Epibon A- GAK.....	66
Abbildung 34 Fließbild der vierten Reinigungsstufe, bestehend aus Membrantrennung und Adsorption, mit einer Vorbehandlung zur Entfernung von Trübstoffen. (A) Normalbetrieb, (B) Spülbetrieb.	69
Abbildung 35 Gegenüberstellung Ergebnisse des Deckschichtmodell – Laborversuch (4 mg/L HA in Leitungswasser).....	71
Abbildung 36 Abweichung der berechneten Werte aus dem Deckschichtmodell von den Laborversuchen mit 4 mg/L HA in Leitungswasser für alle drei Zyklen; gestrichelte Linien: +/- 5 % Abweichung, gepunktete Linien: +/- 10 % Abweichung.....	71
Abbildung 37 Gegenüberstellung Ergebnisse des Deckschichtmodell – Laborversuch (25 mg/L HA in Leitungswasser).....	72
Abbildung 38 Abweichung der berechneten Werte aus dem Deckschichtmodell von den Laborversuchen mit 25 mg/L HA in Leitungswasser; gestrichelte Linien: +/- 5 % Abweichung, gepunktete Linien: +/- 10 % Abweichung.	72
Abbildung 39 Gegenüberstellung Ergebnisse des Modells nach Hagen-Poiseuille – Laborversuch (4 mg/L HA in Leitungswasser).....	73
Abbildung 40 Abweichung der berechneten Werte aus dem Modell nach Hagen-Poiseuille von den Laborversuchen mit 4 mg/L HA in Leitungswasser für alle drei Zyklen; gestrichelte Linien: +/- 5 % Abweichung, gepunktete Linien: +/- 10 % Abweichung.	73
Abbildung 41 Gegenüberstellung Ergebnisse des Modells nach Hagen-Poiseuille – Laborversuch (25 mg/L HA in Leitungswasser).....	74
Abbildung 42 Abweichung der berechneten Werte aus dem Modell nach Hagen-Poiseuille von den Laborversuchen mit 25 mg/L HA in Leitungswasser ; gestrichelte Linien: +/- 5 % Abweichung, gepunktete Linien: +/- 10 % Abweichung.....	74
Abbildung 43 Gegenüberstellung Ergebnisse des Gel Permeation Modells – Laborversuch (4 mg/L HA in Leitungswasser).....	75
Abbildung 44 Abweichung der berechneten Werte aus dem Gel Permeation Model von den Laborversuchen mit 4 mg/L HA in Leitungswasser für alle drei Zyklen; gestrichelte Linien: +/- 5 % Abweichung, gepunktete Linien: +/- 10 % Abweichung.....	75
Abbildung 45 Gegenüberstellung Ergebnisse des Gel Permeation Modells – Laborversuch (25 mg/L HA in Leitungswasser).....	76
Abbildung 46 Abweichung der berechneten Werte aus dem Gel Permeation Model von den Laborversuchen mit 4 mg/L HA in Leitungswasser für alle drei Zyklen; gestrichelte Linien: +/- 5 % Abweichung, gepunktete Linien: +/- 10 % Abweichung.....	76
Abbildung 47 Jährlicher Energiebedarf pro EW einer Spurenstoffentfernung mittels Membran-Adsorptions-Kombination bei Einsatz in einer 15.000 EW Kläranlage.....	80
Abbildung 48 Schematische Darstellung des Moduls für die CFD-Simulation: Das Abwasser wird über die Membran der Adsorbens-Schüttung zugeführt.....	81
Abbildung 49 Beispiel einer Partikelschüttung mit Stromlinien des umströmenden Fluids. Im Vordergrund ist eine Zone mit besonders hohen Geschwindigkeiten aufgrund einer wandbedingten Packungsunregelmäßigkeit.....	82
Abbildung 50 Druckverlustkonturen und Stromlinien eingefärbt nach Absolutgeschwindigkeit für ein einfaches Hohlfaser-Membranmodul für Gaspermeation mit ca. 30 Fasern	83
Abbildung 51 Füllung der Mantelseite eines Hohlfasermoduls mit DEM-Partikeln, Fortschritt des Füllprozesses in acht verschiedenen Stufen	84
Abbildung 52: Darstellung des Simulationsmodells. Links: Gesamtgeometrie (Membran in blau, Adsorberwand transparent); Rechts: Kugelschüttung als Stützstruktur innerhalb des Membranrohres..	85
Abbildung 53: Zuordnung der Randbedingungen für das Simulationsmodell: Eintritt der Strömung („Inlet“), Membran-Wand („Membrane“), Austritt der Strömung („Outlet“), Kappe auf Membranrohr („blocked“).....	86
Abbildung 54: Detailansicht des Rechengitters des Kombimoduls (links: Übersicht, rechts oben: Querschnitt, rechts unten: Ausschnitt in Symmetrieebene)	87
Abbildung 55: Adsorptionsisotherme von DCF an Aktivkohle, mit Langmuir-Fit.....	88
Abbildung 56: Daten zur Ermittlung der Adsorptionskinetik - DCF-Beladung der Aktivkohle über die Adsorptionszeit aufgetragen.....	88

Abbildung 57: Meßanordnung für Schüttungsdruckverluste bei Durchströmung (TUW ICEBE) 89

Abbildung 58: Druckverlust der Adsorbenschüttung bei verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten 89

Abbildung 59: Druckverlust an der Membran des Kombimoduls..... 90

Abbildung 60: Detailliertes CFD-Modell: Statischer Druck in der Kugelschüttung, Geschwindigkeitsprofil in Symmetrieebene 91

Abbildung 61: Detailliertes CFD-Modell: Darstellung der Fluidgeschwindigkeit - links: Gesamtübersicht (Symmetrieebene), mitte: Vergrößerte Darstellung der Geschwindigkeit im Kugelbett, rechts: Stromlinien im Kugelbett 91

Abbildung 62: Beschleunigtes Modell: Adsorptionsrate, DCF-Beladung, DCF-Konzentration; Druckprofil und Fluidgeschwindigkeit in Symmetrieebenen nach 100 s Realzeit (erhöhte Eingangskonzentration und -volumenstrom); Kurve rechts unten: DCF-Konzentration am Austritt (Durchbruchskurve) – ein Video für den Gesamtprozeß ist verfügbar..... 92

Abbildung 63: Beschleunigtes Modell: DCF-Konzentration im durchströmenden Fluid nach 50, 100, 150, 200, 300, 400 und 500 s Realzeit (erhöhte Eingangskonzentration und -volumenstrom) 92

Abbildung 64: Skizze des Inside-Out und Outside In Filtrations-Kombinationsmoduls (Brandstätter, 2018)95

Abbildung 65: Skizze eines Cross-Flow Adsorptions-Filtrations- Kombinationsmoduls..... 96

Abbildung 66: Skizze der Adaption des Membranprüfstands "Memcell Classic" für die Systemtests des Adsorption- Filtration Kombinationsmoduls..... 97

Abbildung 67 Foto des adaptierten Membranprüfstands im Technikum des iwr an der TU Wien..... 98

Abbildung 68 Aufbau Fluxmessung der Inside-Out Filtration..... 98

Abbildung 69: Aufbau der Cross-Flow Filtration 99

Abbildung 70: Übernommen aus Reif (2017)- Gibt einen Überblick über die stoffspezifischen Daten der eingesetzten organischen Spurenstoffe..... 100

Abbildung 71: Abhängigkeit des Fluxes vom Anteil der Aktivkohle in den Embedded-Flachmembranen . 105

Abbildung 72: Getestete Embedded-Flachmembranen mit 0 m%, 5 m%, 10 m%, 20 m% Aktivkohle (von links)..... 106

Abbildung 73: Entfernungen ausgewählter organischer Spurenstoffe mit Embedded- Membranen aus Trinkwasser 106

Abbildung 74: Entfernungen ausgewählter organischer Spurenstoffe mit Embedded-Membranen aus Kläranlagenablauf 107

Abbildung 75: Outside-In Membran nach 48 Stunden Betrieb 109

Abbildung 76: Verlauf des Fluxes eines Outside-In Kombinationsmoduls mit einem Rückspülintervall von circa 2h 109

Abbildung 77: Darstellung des Fluxes des Versuchs IO 1: Membranmodul + Trinkwasser + Huminsäure. 110

Abbildung 78: links:Scaling nach 51h Filtration (IO-3: Trinkwasser + DCF) rechts:Fouling nach 16h Filtration (IO 6: Kläranlagenablauf + DCF)..... 111

Abbildung 79: Aufgezeichneter Flux des Versuchs IO 3: Trinkwasser + DCF- Versuch mit längster Dauer, trotzdem kommt es zum Absinken des Fluxes durch Scalingprozesse an der Membran 111

Abbildung 80: Konzentrationen in den Proben des Rückspülwassers- Probe 1 wurde zur Beginn entnommen, Probe 2 nach 5 Minuten Rückspülzeit und Probe 3 nach 10 Minuten Rückspülzeit..... 112

Abbildung 81: IO 7: Kläranlagenablauf + DCF- bei einem Rückspüldruck von 3 bar kann der transmembrane Fluss wiederhergestellt werden..... 113

Abbildung 82: Zusammenhang zwischen Druck und Flux für Membran + Aktivkohle 114

Abbildung 83: Versuch CF-1: Trinkwasser + DCF (BZT/SMX/CBZ)- Flux und Konzentration des Permeats über die Betriebszeit..... 115

Abbildung 84: Verlauf des Fluxes bei der Cross Flow Filtration CF 2 von Kläranlagenablauf 116

Abbildung 85 Investitionskosten je Einwohnerwert einer Vorfiltrationsanlage für Abwässer aus der Nachklärung und vor einer Membrananlage 118

Abbildung 86 Anlagenlayout und mögliche Produkte 120

Abbildung 87: Übersicht über Kläranlagenstandorte in Nordrheinwestfalen mit umgesetzten oder geplanten Maßnahmen zur Elimination von Mikroschadstoffen (Stand 05/2018) 121

Abbildung 88: Investitionskosten je Einwohnerwert für Ozonanlagen zur Mikroschadstoffelimination auf der Basis von Machbarkeitsstudien deutscher Kläranlagen 122

Abbildung 89: Investitionskosten je Einwohnerwert Verfahren mit Pulveraktivkohle zur Mikroschadstoffelimination auf der Basis von Machbarkeitsstudien deutscher Kläranlagen..... 124

Abbildung 90: Investitionskosten je Einwohnerwert Verfahren mit Aktivkohle/Druckfilter zur Mikroschadstoffelimination auf der Basis von Machbarkeitsstudien deutscher Kläranlagen..... 125

Abbildung 91: Investitionskosten je Einwohnerwert dargestellt als Durchschnittswert, Minimal- und Maximalwerte für Verfahren mit Ozonanlagen, Aktivkohle/Druckfilter sowie Pulveraktivkohle zur Mikroschadstoffelimination auf der Basis von Machbarkeitsstudien deutscher Kläranlagen..... 126

Abbildung 92: Vergleich laufender Kosten der Spurenstoffentfernung (Ozon, PAK) aus publizierten Daten in großtechnischen Anlagen mit einer Kostenschätzung für laufende Kosten einer kombinierten Membrananlage mit Aktivkohle..... 128

Abbildung 93: Verteilung geschätzter laufender Kosten für den Betrieb einer Membranfilteranlage in Kombination mit Aktivkohle..... 128

Abbildung 94: Jährliche Kosten pro EW bei einer 15.000 EW-Anlage..... 129

Abbildung 95: Vergleich der Energiekostenentwicklung in Abhängigkeit der Anströmung der Membran (Dead End oder Crossflow) bei unterschiedlichen Volumenströmen 130

Abbildung 96: Spezifische Ausbaurkosten von UV-Anlagen als Verhältnis von Bruttoinvestitionskosten inklusive Nebenkosten zu Ausbaugröße der Kläranlage (Müller et.al, 2009)..... 131

13 LITERATURVERZEICHNIS

- (kein Datum). Abgerufen am 2018 von <https://www.masterplan-wasser.nrw.de/das-kompetenzzentrum/>
- Abegglen, C., & Siegrist, H. (2012). *Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen.*
- Alt, K., Heuner, F., & Barnscheidt, I. (März 2015). Energetische und wirtschaftliche Betrachtung der Spurenstoffelimination. *WWT- Wasserwirtschaft und Wassertechnik*, S. 8-15.
- Ao.Prof.Dr.techn.Gamse. (2013). LV Grundlagen Verfahrenstechnik und Anlagenbau. Graz: FH Joanneum.
- Assmann, M., Dürr, K., Haberfellner-Veit, E., Laber, J., Lindtner, S., & Tschiesche, U. (2016). *Branchenbild der österreichischen Abwasserwirtschaft 2016.* Wien: Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (ÖWAV), Wien.
- Bergman, Å., Heindel, J. J., Jobling, S., Kidd, K. A., & Zoeller, R. T. (2012). *State of the science of endocrine disrupting chemicals.*
- Bergmann, W. (1978). *Zur Strukturaufklärung von Huminsäuren aus Abwasser.* Universität Tübingen: Dissertation.
- BOKELA GmbH. (2011). *Scheibenfilter.* Abgerufen am 25. 07 2017 von <http://www.bokela.de/de/technologien/vakuumfiltration/scheibenfilter/allgemeines.html>
- Bundesministerium für Gesundheit (BMG). (2013). Österreichischer Trinkwasserbericht 2011 - 2013 - Bericht der Bundesministerin für Gesundheit über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasser) zur Information der VerbraucherInnen. Wien: Bundesministerium für Gesundheit (BMG).
- Canzano, S. I. (2012). Use and Misuse of Sorption Kinetic Data. *A Common Mistake That Should Be Avoided. Adsorption Science & Technology*, S. 30(3), pp. 217 – 225, from doi: 10.1260/0263-6174.30.3.217.
- Christman, R. F., & Gjessing, E. T. (1983). *Aquatic and terrestrial humic materials.* Ann Arbor: Ann Arbor Science Publ.
- Europäische Union (EU). (2000). *Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.*
- Evers, M. &. (2016). Mikroschadstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen im Spannungsfeld zwischen Kosten und Nachhaltigkeit. Vortragsserie TU Graz.
- Flemming, H. (1995). *Biofouling bei Membranprozessen.* Berlin: Springer-Verlag.
- Frimmel, F., Christman, R. F., & Bracewell, J. M. (1988). Humic substances and their role in the environment - Report of the Dahlem Workshop on Humic Substances and their Role in the Environment. *Dahlem Workshop on Humic Substances and their Role in the Environment.* Chichester: Wiley.
- Gorenflo, A. (2003). *Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration.* Karlsruhe: Karlsruhe. Abgerufen am 05. April 2017 von <https://www.google.at/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjLn8K166DSAhWDchQKHeEGDKwQFgglMAI&url=https%3A%2F%2Fpublikationen.bibliothek.kit.edu%2F4712003%2F2666&usq=AFQjCNEgoJtjnzR12C59QG1GmP92fjKPNw&sig2=nYCLLvkiw77l-okIjS>
- Haddadi B., J. C. (2016). Investigation of the pressure drop of random packed bed adsorbers. *Chemical Engineering Transactions*, S. 2, 439-444 DOI:10.3303/CET1652074 – Retrieved Aug. 2, 2018 from <http://www.aidic.it/cet/16/52/074.pdf>.
- Haddadi Sisakht, B. J. (2016). Designing Better Membrane Modules Using CFD. *Chemical Product and Process Modeling*, S. 11(1), pp. 57-66. Retrieved 2 Aug. 2018, from doi:10.1515/cppm-2015-0066.

- Haddadi, B. J. (2017). Numerical Investigation of Particle Types Influence on Packed Bed Adsorber Behaviour. *SINTEF - 12th International Conference on CFD in Oil & Gas, Metallurgical and Process Industries*, S. Trondheim, 30.05.-01.06.2017. Retrieved Aug. 2, 2018 from <http://hdl.handle.net/11250/2480090>.
- Hess, T. (kein Datum). *Der Sandfilter als Kläranlage*. Abgerufen am 20. 07 2017 von <http://www.hausjournal.net/sandfilter-klaeranlage>
- Hillenbrand, T., Tettenborn, F., Menger-Krug, E., Marscheider-Weidemann, F., Fuchs, S., Toshovski, S., . . . Abegglen, C. (2014). Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer. *Umweltbundesamt Texte 85/2014*.
- HUBER SE. (2017). *DynaSand® Sandfilter zur kontinuierlichen Filtration*. Abgerufen am 25. 07 2017 von <http://www.nordic-water.de/index.php/produkte/dynasand-filter>
- HUBER SE. (kein Datum). *ROTAMAT® Membrane Screen RoMem*. Abgerufen am 19. 07 2017 von http://www.huber.de/fileadmin/01_products/01_screens/01_rotamat_screens/08_romem/pro_romem_de.pdf
- Hutter, G. (2015). *Schadstoffe im Gespräch. Der chemische Zustand*. Abgerufen am 08. 08 2017 von <https://www.vorarlberg.at/pdf/schadstoffeimgesprach.pdf>
- Jacob, A., Bischofberger, N., & Lagref, J.-J. (April 2014). Kosteneinsparung für Membranprozesse. *WWT - Wasserwirtschaft und Wassertechnik*, S. 40-42.
- Jekel, M. e. (2016). Anthropogene Spurenstoffe und Krankheitserreger im urbanen Wasserkreislauf.
- Kinniburgh, D. G. (1986). General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science & Technology*. S. 20 (9), pp. 895-904. Retrieved Aug. 2, 2018 from doi: 10.1021/es00151a008.
- Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B., & Kroiss, H. (2004). Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, S. 149–156.
- Kreuzinger, N., Haslinger, J., Kornfeind, L., Schaar, H., Saracevic, E., Winkelbauer, A., . . . Wieland, A. (2015). *KomOzAk Endbericht - Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe*. Wien: BUNDESMINISTERIUM.
- Lenntech. (kein Datum). *Vorbehandlung bei der Entsalzung*. Abgerufen am 20. 07 2017 von <http://www.lenntech.de/prozesse/entsalzung/vorbehandlung/vorbehandlung.htm>
- Liu, Y. S. (2008). From Langmuir Kinetics to First- and Second-Order Rate Equations for Adsorption. *Langmuir*. S. 24(20), pp. 11625-11630. Retrieved Aug. 2, 2018 from doi: 10.1021/la801839b.
- Loos, R., Comero, S., António, D. C., Ghiani, M., Lettieri, T., Locoro, G., . . . Haglund, P. (2012). *EU wide monitoring survey on waste water treatment plant effluents*. Luxembourg: Publications Office. Abgerufen am 0 2017
- Lyko, H. (2016). Membrantechnik zur weitergehenden Wasser- und Abwasseraufbereitung: Herausforderungen durch Mikroschadstoffe, Mikroplastik, Keime und hohe Salzgehalte. *F&S, Filtrieren und Separieren*, 30(3), S. 134-139.
- Mecana Umwelttechnik GmbH. (kein Datum). *Scheibenfilter*. Abgerufen am 25. 07 2017 von <http://www.mecana.ch/de/produkte/tuchfiltration/scheibenfilter>, http://www.mecana.com/images/sampledData/PDF/Downloads/PCMF_englisch/Deutsch/Polstofffiltration_Broschre_0715A_klein.pdf, http://www.mecana.com/images/sampledData/PDF/Downloads/PCMF_englisch/De
- Mikroplastik. (2016). *Tuchfilter: Ein hervorragendes Instrument gegen Mikroplastik*. Abgerufen am 20. 07 2017 von <http://mikroplastik.de/?p=623>

- Müller, K., Bleisteiner, S., Pirchner, A., Gnirss, R., & Hübner, M. (2009). Desinfektion von biologisch gereinigtem Abwasser. *KA - Abwasser, Abfall*(6), S. 593-599.
- Napetschnig, D. S. (2015). *ÖSTERREICHISCHER TRINKWASSERBERICHT 2011-2013*. Spargelfeldstraße 191, 1220 Wien: Bundesministerium für Gesundheit.
- Nordic Water GmbH. (kein Datum). *DynaSand® Sandfilter zur kontinuierlichen Filtration*. Abgerufen am 25. 07 2017 von <http://www.nordic-water.de/index.php/produkte/dynasand-filter>
- Pinnekamp, J., & Friedrich, H. (2003). *Membrantechnik für die Abwasserreinigung*.
- Pinnekamp, J., Mousel, D., Palmowski, L., & Beier, S. (2015). Elimination von Arzneimitteln aus Krankenhausabwasser. *Landeskongress 2015 - Neue Herausforderungen in der Abwassertechnik*. Schwerte: Bund der Ingenieure für Wasserwirtschaft, Abfallwirtschaft und Kulturbau (BWK).
- Probst, S. J., & Dietl, F. (September 2014). Röntgenkontrastmittel separieren. *WWT - Wasserwirtschaft und Wassertechnik*, S. 45.
- Rautenbach, R. (1997). *Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Berlin: Springer-Verlag.
- Ripperger, S. (2009). *Andwendungen der Mikro- und Ultrafiltration zur Wasseraufbereitung*. Abgerufen am 20. 07 2017 von http://www.fs-journal.de/Schwerpunktthemen/2009/03_schwerpunktthemen_0509.pdf
- Samhaber, W. (2003). Trennpotentiale und Anwendungen moderner Membrane in der Abwassertechnik. *Wasser, Abwasser, Membranbelegung, WAV 2003*.
- Søholm, J., & Nielsen, U. (2015/16). Neuer dezentraler Ansatz für die Aufbereitung von Krankenhausabwasser. *WWT - Wasserwirtschaft und Wassertechnik Modernisierungsreport*, S. 20-25.
- Sperlich, A. e. (14. September 2015). Szenarien und Kosten verschiedener Verfahrensoptionen zur Spurenstoffentfernung. Präsentation zur Abschlussveranstaltung der Verbundprojekte ASKURIS und ISTR4.
- Stroh, K. (2005). *Umweltchemikalien mit hormoneller Wirkung*. Augsburg. Abgerufen am 08. 08 2017
- Umweltbundesamt. (2016). *Hormonell (endokrin) schädigende Chemikalien*. Abgerufen am 08. 08 2017 von <http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/chemikalien/ed/>
- Veolia Water Technologies. (2017). *Veolia Water Technologies*. Abgerufen am 25. 07 2017 von <http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/contifilt/de/?bu=berkefeld.de>
- Wett, M. (2005). *Foulingverhalten des Membranbelegungsverfahrens und Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit*. Kassel: kassel university press GmbH (kup).
- Widjojo, N., Chung, T. S., & Krantz, W. B. (2007). A morphological and structural study of Ultem/P. *Journal of Membrane Science*, S. 132–146.
- Zhu, W.-P., Sun, S.-P., Gao, J., Fu, F.-J., & Chung, T.-S. (2014). Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. *Journal of Membrane Science*, S. 117–127.
- Zimmer, G., Brauch, H.-J., & Sontheimer, H. (1989). *Activated-Carbon Adsorption of Organic Pollutants*. Washington DC.

