Rückhaltung von in der Trinkwasseraufbereitung relevanten organischen Spurenstoffen durch Nanofiltrationsmembranen

Der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der Gerhard-Mercator-Universität- Gesamthochschule Duisburg zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR

genehmigte Dissertation

von

Peter Berg
aus
Düsseldorf

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. Rolf Gimbel

Korreferent: Prof. Dr. Ir. J. Schippers

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2002

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg im Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik im Bereich Verfahrenstechnik/Wassertechnik und am IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gGmbH in Mülheim an der Ruhr.

Insbesondere die praxisnahen Untersuchungen erfolgten im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie vom DVGW Deutscher Verein des Gas und Wasserfaches e.V. geförderten Forschungsprojektes *„Halbtechnische Untersuchungen von Verfahrenskombinationen Membrantechnik/Sorption zur Aufbereitung von Elbuferfiltrat“*. Die Modellierung und die meisten Laborversuche wurden innerhalb des vom Ministerium für Schule, Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes NRW geförderten Projekts *„Entwicklung einer Methode zur Charakterisierung von Nanofiltrationsmembranen im Hinblick auf die Entfernung wasserwerks- bzw. trinkwasserrelevanter organischer Spurenstoffe“* durchgeführt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil R. Gimbel danke ich sehr herzlich für die Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Ir. J. Schippers von der Technischen Universität Delft danke ich sehr herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Für den hunderttausend mal besseren Einblick in Nanofiltrationsmembranen danke ich Herrn Peter Hinkel, der dies mit SEM-Untersuchungen ermöglichte.

Herrn Prof. Veeman von Institut für Chemie danke ich für die Versuche, Diffusionskoeffizienten von org. Spurenstoffen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie genauer zu bestimmen als dies mit Hilfe des „Aquariums“ (Diffusionstestzelle) möglich war.

Mein besonderer Dank gilt meinen ehemaligen Kollegen. Insbesondere Stefan Panglisch und Georg Hagmeyer aus der „Membrangruppe“ für die vielen, fruchtbaren Diskussionen; den Mitarbeitern des wassertechnischen Labors Barbara Hennig, Marita Rötgens und Marcel van Benthem für die unzähligen Analysen; Stefan Naß, Karl-Heinz Lakmann sowie Hans Keilholz für den Bau diverser Versuchanlagen und Ralph Hobby für die aufmunternden Worte.

Besonders möchte ich mich auch bei meinem langjährigen „Hiwi“ Andreas Abt und bei Miriam Sustrath für die äußerst sorgfältigen Versuchsdurchführungen bedanken. Miriam Sustrath danke ich darüber hinaus für viele fruchtbare Diskussionen und die ein oder andere Nachhilfestunde in organischer Chemie.

Für die tatkräftige Unterstützung beim Betrieb der halbtechnischen Anlagen im Wasserwerk Barby danke ich Karin Menzler, Ina Zenker, Renate Bernau und Frank Friedrich.

Herrn Dr. Werres, Peter Balsaa und dem gesamten Team der organischen Chemie des IWW danke ich für die Spurenstoffanalytik, die mit einigen Sonderwünschen verbunden war.

Mein ganz herzlichen Dank gilt meiner Freundin Kirsten Buschko, die mich immer wieder daran erinnert hat, dass „die Arbeit“ nicht das Einzige im Leben ist.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Grundlagen 3

2.1 Membranfiltration 3

2.2 Nanofiltration 5

2.2.1 Membranaufbau 6

2.2.2 Modulaufbau 7

2.3 Rückhaltung organischer Stoffe durch Nanofiltrationsmembranen 9

3 Zielsetzung 19

4 Experimenteller Aufbau 21

4.1 Eingesetzte Membranen 21

4.2 Membrananlagen im Labormaßstab 23

4.2.1 Plattenmodulanlage 23

4.2.2 Testzellenanlage 27

4.2.3 Vergleichbarkeit mit großtechnischen Anlagen 29

4.3 Halbtechnische Pilotanlage zur Elbuferfiltrataufbereitung 31

5 Rückhaltung von elektrisch ungeladenen organischen Spurenstoffen 34

5.1 Untersuchung der Einflüsse von Moleküleigenschaften 37

5.1.1 Molekulargewicht 37

5.1.2 Molekülgröße 38

5.1.3 Diffusionskoeffizienten in Wasser 41

5.1.4 Elektrische Ladung 45

5.1.5 Dipolmoment 47

5.1.6 Adsorptionsvermögen an der Membran 48

5.2 Rückhaltung in Abhängigkeit vom pH-Wert 49

5.3 Rückhaltung in Abhängigkeit von der Temperatur 53

5.4 Rückhaltung in Abhängigkeit vom Permeatfluss 55

5.5 Modellierung des Stofftransportes 56

5.5.1 Modellierung der Rückhaltung bei Annahme eines mittleren Porenradius 56
5.5.2 Modellierung der Rückhaltung bei Annahme einer Porenradienverteilung 64

6 Rückhaltung von elektrisch geladenen organischen Substanzen 78

6.1 Rückhaltung von organischen Basen 78

6.2 Rückhaltung von organischen Säuren 84

6.2.1 Rückhaltung in Gegenwart von Neutralsalzen 89

7 Praxisnahe Untersuchungen zur Aufbereitung von Elbuferfiltrat 95

7.1 Einfluss des organischen Hintergrundes auf die Rückhaltung organischer Spurenstoffe 97

7.2 Rückhaltung von Trihalogenmethanbildnern 100

7.3 Aufbereitung des Konzentrats mit Hilfe eines Sorptionsschrittes 101

7.3.1 Aufnahme von DOC-Isothermen mit Zulauf und Konzentrat der Pilotanlage 102
7.3.2 Aufnahme von DOC-Isothermen mit verschiedenen Aktivkohlen 108
7.3.3 Aufnahme von DOC-Isothermen bei verschiedenen pH-Werten 110
7.3.4 Aufnahme von Pestizid-Isothermen mit Konzentrat an der NF-Pilotanlage 111

7.4 Betrieb von Aktivkohlefilter an der NF-Pilotanlage 113

8 Zusammenfassung und Ausblick 116

9 Formelverzeichnis 120

10 Literaturverzeichnis 122

Anhang

A1 REM-Aufnahmen der Membranen
A2 Zeichnungen der Testzellenkomponenten
A3 Molekülstrukturen der untersuchten organischen Stoffe
A4 Analysemethoden und Geräte
A5 Vorversuch zur Adsorption an Anlagenteilen und Membranen
A6 Messung der Adsorbierbarkeit von Pestiziden an Nanofiltrationsmembranen

1 Einleitung

Zu einem vielversprechenden Membranverfahren in der Wasseraufbereitung könnte sich in den nächsten Jahren auch die sogenannte Nanofiltration entwickeln. Sie ist insbesondere in der Trinkwasseraufbereitung in der Lage, gleichzeitig mehrere konventionelle Aufbereitungsverfahren zu ersetzen, so dass sie auch wirtschaftlich ein konkurrenzfähiges Verfahren darstellen kann (HAGMEYER & GIMBEL (1991)). Dies ist insbesondere der Fall, da sie, im Vergleich zur Umkehrosmose, bei wesentlich geringeren Drücken betrieben wird, wodurch sich die Energie- und Investitionskosten stark verringern.

Das erste Einsatzgebiet der Nanofiltration zur Trinkwasseraufbereitung war Anfang der neunziger Jahre die simultane Entfernung von Härtebildnern und Huminstoffen in Florida (letzteres auch zur Minimierung der Desinfektionsnebenprodukte (TAYLOR ET AL. (1987)) (USA) (DYKES & CONLON (1989), AWWA WATER DESALTING AND REUSE COMMITTEE (1989) CONLON & MCCLELLAN (1989); WATSON & HORNBURG (1989)). Seit einigen Jahren findet sie auch in Europa eine immer größere Verbreitung. In Skandinavien wird sie in erster Linie zur Huminstoffentfernung aus Grund- und Oberflächenwässern angewendet. Allein in Norwegen und Dänemark sind zur Zeit mehr als 130, meist kleinere Anlagen installiert (ALBORZFAR ET AL. (1998), THORSEN (1999), ODEGAARD ET AL. (1999)). Sowohl in Deutschland (WUNSCH & NAGEL (1999), HAGMEYER & GIMBEL (1996)) als auch in Frankreich (GAID ET AL. (1998)) wird sie zur Entfernung von Sulfat aus Grundwässern eingesetzt, wofür sie, neben der Umkehrosmose, derzeit das einzige wirtschaftliche Verfahren darstellt. Die momentan weltweit größte Nanofiltrationsanlage zur Trinkwasseraufbereitung (6000 m³/h) befindet sich ebenfalls in Frankreich. Hier dient sie der gleichzeitigen Enthärtung, DOC-Entfernung und der Elimination von in Spuren vorhandenen Pflanzenschutzmitteln aus einem Flusswasser (VENTRESQUE & BABLON (1997), GAID ET AL. (1998)). Für einen ähnlichen Aufbereitungsfall wurde eine Anlage in Großbritannien installiert (GAID ET AL. (1998), WITTMANN ET AL. (1998)). Zusätzlich zu den in diesen Beispielen genannten Aufbereitungszielen kann die Nanofiltration auch zur Enteisenung/Entmanganung (MIDDLETON & HENDERSHAW (1995), HART & MESSNER (1991)) und zur Entfernung von

Radionukliden (RAFF & WILKEN (1999)) verwendet werden. Aufgrund der Entfernung von Krankheitserregern und einer sehr weitgehenden Nährstoffelimination (im Hinblick auf Wiederverkeimungsprobleme) kann außerdem die Sicherheitschlorung in vielen Fällen beim Einsatz der Nanofiltration entfallen.

In Deutschland könnte die Nanofiltration speziell zur Aufbereitung von Elbuferfiltrat zu Trinkwasser eine sehr interessante Technologie darstellen. Im Vergleich zu anderen Flüssen ist die Belastung der Elbe mit organischen Stoffen relativ hoch (GUDERITZ ET AL. (1992)). Weiter werden an der Elbe – ganz entgegen der Vorgänge bspw. am Rhein – die gut adsorbierbaren Substanzen bei der Uferpassage nicht bevorzugt entfernt (MÜLLER ET AL. (1996)). Dies führt zu relativ kurzen Standzeiten von Aktivkohlefiltern, insbesondere wenn neben organischen Spurenstoffen auch ein Teil des organischen Hintergrundes entfernt werden soll. Aufgrund von Grundwasserzuströmen ist weiterhin eine Verringerung der Härtebildner und des Sulfatgehaltes wünschenswert.

Ein Nachteil der Nanofiltration im Vergleich zu konventionellen Aufbereitungsverfahren ist oft die relativ große zu entsorgende Konzentratmenge, insbesondere an solchen Standorten, wo eine direkte Einleitung in einen Vorfluter nicht erlaubt ist. Pro produzierter Permeatmenge fallen ca. 25% Konzentrat an, das aber bei der Trinkwasseraufbereitung in der Regel kaum mit umweltrelevanten Chemikalien belastet ist.

Eine besondere Bedeutung könnte der Nanofiltration bei der Trinkwasseraufbereitung zukommen, da sie vermutlich auch in der Lage ist, sog. wasserwerks- bzw. trinkwasserrelevante organische Spurenstoffe zu entfernen. Hierunter werden Substanzen verstanden, die biologisch nicht oder nur sehr langsam mineralisiert werden und daher durch eine Ufer- bzw. allgemeine Untergrundpassage nicht zurückgehalten werden (wasserwerksrelevant) bzw. mit konventionellen Verfahren wie der Aktivkohlefiltration nicht eliminiert werden können (trinkwasserrelevant). Zu diesen Stoffen zählen insbesondere polare organische Spurenstoffe wie bspw. Komplexbildner (WILKEN (1996), BRAUCH & FLEIG (1994), SCHULLERER ET AL. (1999)), Sulfonsäuren (LANGE & BRAUCH (1994), FICHTNER ET AL. (1995), LANGE ET AL. (1998)), viele Pestizide, Arzneimittelwirkstoffe (WILKEN (1996); SCHULLERER ET AL. (1999)) und diverse andere Xenobiotika (PIETSCH ET AL. (1999), SCHRÖDER (1998), GÖTZ ET AL. (1998), GÖTZ ET AL. (1998)), deren Quellen sowohl im industriellen als auch landwirtschaftlichen und

häuslichen Bereich zu finden sind. Bei hohen organischen Hintergrundkonzentrationen können auch weitgehend unpolare organische Spurenstoffe zu den schwer entfernbaren Problemstoffen zählen, da die Effizienz von Aktivkohlefiltern in diesem Fall aufgrund von Vorbeladungseffekten stark herabgesetzt wird (HOBBY (1995)). Die Mechanismen, die für den Stofftransport, speziell von organischen Spurenstoffen, durch Nanofiltrationsmembranen verantwortlich sind, sind noch weitgehend unbekannt.

2 Grundlagen

2.1 Membranfiltration

Die Membranfiltration gehört zu den druckbetriebenen Membranverfahren, deren prinzipieller Aufbau in Abb. 2.1 dargestellt ist.

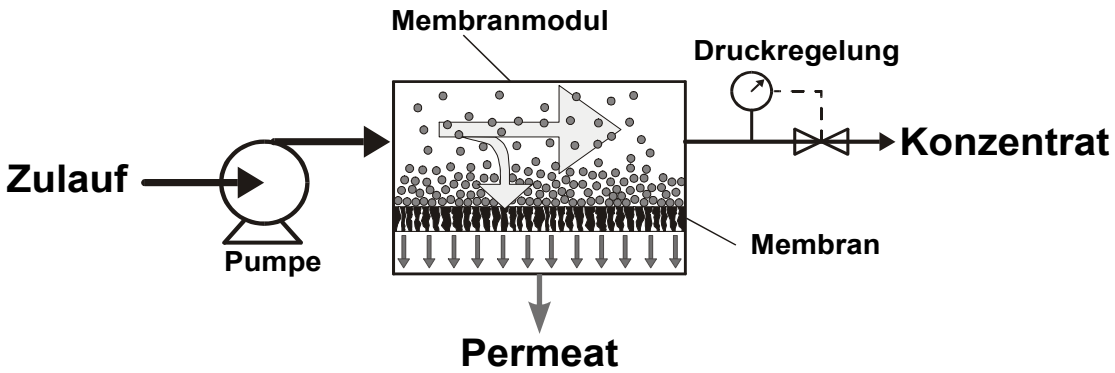


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Membranfiltration

Das aufzubereitende Wasser wird mittels einer Pumpe auf ein höheres Druckniveau gebracht und in das Membranmodul gefördert. Aufgrund der transmembranen Druckdifferenz permeiert ein Teil des Wassers durch die Membran, während die unerwünschten Wasserinhaltsstoffe möglichst weitgehend zurückgehalten werden. Um eine zu hohe Aufkonzentrierung der abzutrennenden Störstoffe an der Membran zu verhindern, wodurch es zur Ausfällung schwerlöslicher Salze bzw. zu einer Deckschichtbildung auf der Membran kommen kann, wird ein Teil des Wassers als Konzentrat verworfen. Je nach Membrantyp und Anwendungsfall geschieht dies

kontinuierlich oder während eines Rückspülvorgangs, bei dem zuvor filtriertes Wasser durch die Membran von der Permeatseite auf die Konzentratseite gespült und verworfen wird. Bei Membranen, die zur Entsalzung eingesetzt werden, wird kontinuierlich Konzentrat abgezogen, um das Ausfallen von schwer löslichen Salzen zu verhindern. Außerdem sind sie aufgrund ihrer Bauform in der Regel nicht rückspülbar. Bei der Ultra- und Mikrofiltration ist die Betriebsweise (kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Konzentratabzug) dagegen von der Art und Konzentration der Wasserinhaltsstoffe abhängig. Bei hohen Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe, die zur Ausbildung einer kompakten Deckschicht neigen, kann es sinnvoll sein, zusätzlich zu einer periodischen Rückspülung, kontinuierlich Konzentrat abzuziehen. Energetisch wesentlich günstiger ist es allerdings, wenn ein kontinuierlicher Konzentratabzug nicht erforderlich ist. Ein weiterer Vorteil dieser auch als „Dead-End-Mode“ bezeichneten Betriebsweise ist die wesentlich höhere erreichbare Ausbeute (Verhältnis des produzierten Permeats zur Zulaufmenge).

Die Rückhaltemechanismen für die abzutrennenden Wasserinhaltsstoffe unterscheiden sich ebenfalls je nach verwendeter Membran. Bei der als porenfrei geltenden Umkehrosmosemembran wird der Stofftransport im allgemeinen durch Diffusionsvorgänge beschrieben. Wie in Abb. 2.2 schematisch dargestellt ist, ist sie in der Lage, sowohl gelöste Substanzen wie Salze und organische Stoffe als auch partikuläre Wasserinhaltsstoffe zu entfernen.

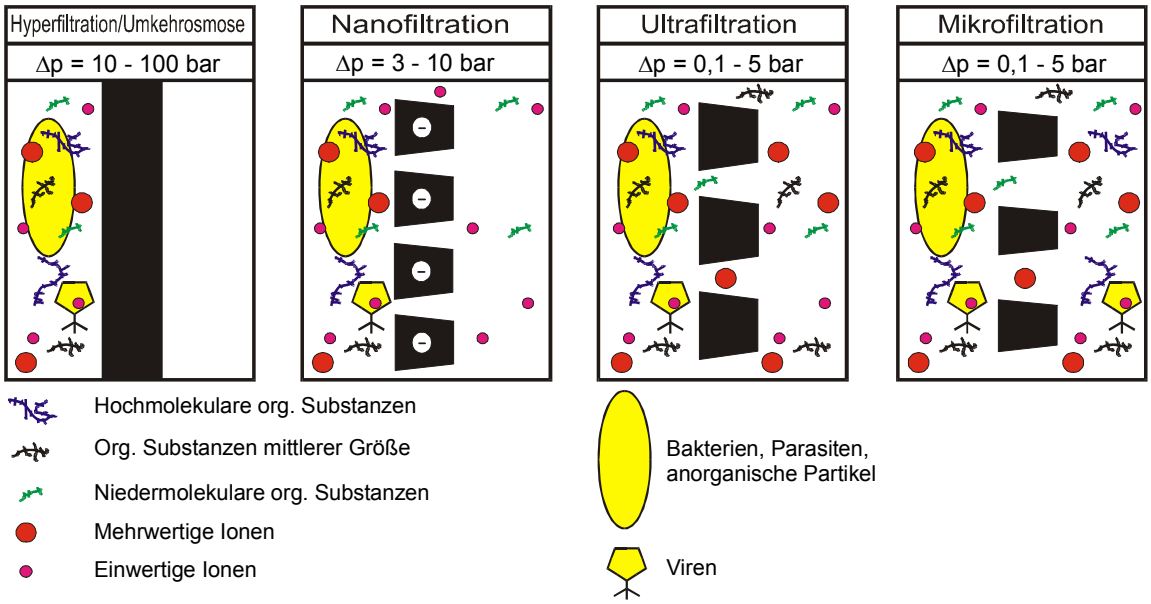


Abb. 2.2: Schematische Wirkungsweise der Membranfiltrationsverfahren

Bei Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen handelt es sich dagegen um Porenmembranen, so dass für die Stofftrennung in erster Linie sterische Effekte verantwortlich sind. Aufgrund der feineren Porenstruktur von Ultrafiltrationsmembranen können mit ihr neben partikulären Stoffen wie Bakterien und anorganischen Partikeln auch Viren und Makromoleküle zurückgehalten werden, für die die Mikrofiltration kaum eine Barriere darstellt.

2.2 Nanofiltration

Die Nanofiltration lässt sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften zwischen der Ultra- bzw. Mikrofiltration und der Umkehrosmose einordnen. Aufgrund von Rückhaltungsmessungen mit organischen Substanzen wird davon ausgegangen, dass die Membran eine Porenstruktur mit Porendurchmessern in der Größenordnung von ca. einem Nanometer besitzt. Die Rückhaltung von elektrisch ungeladenen Wasserinhaltsstoffen beruht daher vermutlich im wesentlichen auf sterischen Behinderungen. Charakteristisch für die Nanofiltration ist der Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen dem in der Regel negativ geladenen Membranmaterial und elektrisch geladenen Wasserinhaltsstoffen. So können mit diesen Membranen auch Ionen zurückgehalten werden, deren Molekülradien inkl. Hydrathülle kleiner sind als die Radien der Membranporen.

Die genauen Transportmechanismen bei der Nanofiltration für Salze sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Bei relativ „offenen“ Nanofiltrationsmembranen mit Trenngrenzen[1] von ca. 10.000 g/mol sind für die Rückhaltung vermutlich in erster Linie elektrostatische Effekte verantwortlich. Je negativer die Ladung der Ionen ist, desto besser werden sie von der negativ geladenen Membran zurückgehalten. Salze mit zweiwertigen Anionen werden daher deutlich besser zurückgehalten als Salze mit einwertigen Anionen. Auf der anderen Seite werden Salze mit zweiwertigen Kationen schlechter zurückgehalten als solche mit einwertigen Kationen. Es ergibt sich folgende Reihenfolge der Rückhaltungen, die mit entsprechenden Modellen auch beschrieben

[1] Die Trenngrenze (engl. *molecular weight cutoff [MWCO]*) gibt das Molekulargewicht eines organischen Stoffes an, der zu 90% von der Membran zurückgehalten wird.

werden können (BERG (1994), BERG ET AL. (1997), TSURU ET AL. (1991)): $R_{A--} > R_{A-} > R_{K+} > R_{K++}$. Verkleinert sich die Trenngrenze der Membranen, ändert sich diese Reihenfolge. Bei Nanofiltrationsmembranen, die zur Enthärtung eingesetzt werden und aufgrund ihrer Trenngrenze von ca. 200 g/mol auch teilweise zur Entfernung organischer Spurenstoffe geeignet sind, ist die Rückhaltung für Salze mit zweiwertigen Kationen deutlich höher als für Salze mit einwertigen Kationen und Anionen ($R_{A--} > R_{K++} > R_{A-} > R_{K+}$). Die Effekte, die bei diesen Membranen für die hohe Rückhaltung der zweiwertigen Kationen verantwortlich sind, sind noch weitgehend unbekannt. In einem ersten modelltheoretischen Ansatz lässt sich jedoch zeigen, dass hierfür auch elektrostatische Effekte verantwortlich sein können (HAGMEYER (1999)). Für einen Einfluss von sterischen Behinderungen spricht dagegen die Tatsache, dass speziell mehrwertige Kationen eine große Hydrathülle ausbilden (BERG (1994)).

Charakteristisch für Nanofiltrationsmembranen ist die Konzentrationsabhängigkeit der Rückhaltung insbesondere von einwertigen Salzen. Dieses Verhalten lässt sich mit der Kompression der elektrischen Doppelschicht auf der Konzentratseite der Membran erklären, wodurch die elektrostatischen Abstoßungskräfte der Ionen von der Membran abnehmen (HAGMEYER (1999)).

Als Grundlage für die meisten mathematischen Modelle zum Transport von Ionen durch Nanofiltrationsmembranen wird in der Regel die erweiterte Nernst-Planck-Gleichung herangezogen. Mit ihr wird der Stofftransport durch Poren aufgrund der Diffusion, der Konvektion und elektrostatischer Wechselwirkungen beschrieben. Die Bestimmung der Gleichgewichtsverteilung der Ionen zwischen der freien Lösung und den Membranporen geschieht mit Hilfe des Donnangleichgewichtes (z.B. DRESNER (1972), TSURU ET AL. (1991), BERG (1994), HAGMEYER & GIMBEL (1991), BOWEN & MUKHTAR (1996)).

2.2.1 Membranaufbau

Der prinzipielle Aufbau von modernen Umkehrosmose- und Nanofiltrationsmembranen unterscheidet sich nicht. Es sind Kompositflachmembranen, deren Querschnitt schematisch in Abb. 2.3 dargestellt ist. Bei der Herstellung wird eine sehr dünne aktive Membranschicht auf eine Stützschicht aufgebracht, die wiederum von einem Gewebevlies getragen wird. Die Stützschicht und das Gewebevlies stellen prinzipiell

eine Ultrafiltrationsmembran dar. Für die aktive Membranschicht werden je nach Hersteller verschiedene Polymere eingesetzt wie bspw. Polyamid, Piperazin oder Polyvinylalkoholderivate (HAGMEYER (1999), PEETERS (1997)). Die Stützschicht besteht bei den meisten Nanofiltrationsmembranen aus Polysulfon und das Gewebevlies aus Polyester (SCHNEIDER (1994)).

Für die elektrische Oberflächenladung der Membranen werden in das Membranmaterial eingebrachte funktionelle Gruppen verantwortlich gemacht. Die negative Ladung bei pH-Werten oberhalb des isoelektrischen Punktes geht dabei von den dissoziierbaren Carbon- und Sulfonsäuregruppen aus. Bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punktes sorgen protonierbare Aminogruppen für die positive Oberflächenladung (HAGMEYER (1999), IKEDA ET AL. (1988), PEETERS (1997)). Als weitere Ursache der Oberflächenladungen wird eine Adsorption von Ionen an die Membranoberfläche diskutiert (TSURU ET AL. (1991), BOWEN ET AL. (1997), BOWEN & MUKHTAR (1996), CHILDRESS & ELIMELECH (1996)).

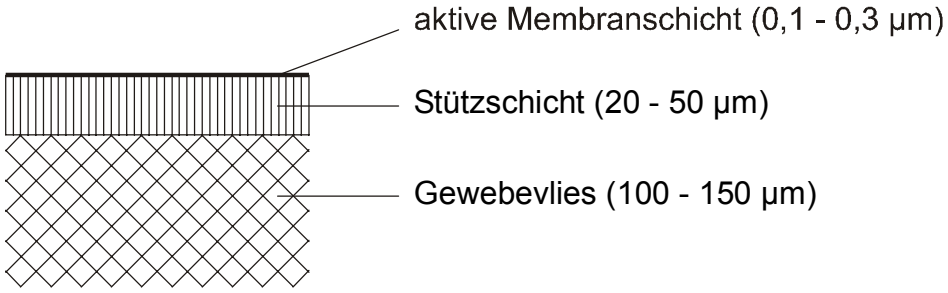


Abb. 2.3: Schematischer Aufbau einer Nanofiltrationsmembran

Seit einigen Jahren werden zunehmend auch anorganische, keramische Membranen mit Porengrößen von nur wenigen Nanometern entwickelt und oft als Nanofiltrationsmembranen bezeichnet. Da sie jedoch nicht die für Nanofiltrationsmembranen charakteristischen elektrostatischen Eigenschaften aufweisen, sind sie eher der Ultrafiltration zuzuordnen (HAGMEYER (1999)). In der Trinkwasseraufbereitung werden sie aufgrund ihres hohen Preises nicht eingesetzt.

2.2.2 Modulaufbau

In den meisten Anwendungsfällen, so auch in der Trinkwasseraufbereitung, erfolgt der Einbau der oben beschriebenen organischen Flachmembranen in sog. Wickelelemente,

deren prinzipieller Aufbau in Abb. 2.4 zu erkennen ist. Dabei werden aus jeweils zwei Membranblättern an drei Seiten verklebte Membrantaschen gebildet. Die offene Seite dieser ca. ein mal ein Meter großen Membrantasche wird an ein perforiertes Rohr befestigt, so dass das durch die außen liegende aktive Schicht permeierende Wasser in diesem Rohr gesammelt werden kann. Damit die Membranblätter der Membrantasche nicht direkt aufeinander liegen und so den Permeatfluss behindern, befindet sich in der Tasche ein grobes Gewebe, das als Permeatspacer bezeichnet wird. Um das Modul möglichst kompakt zu bauen, werden die Membrantaschen um das Permeatsammelrohr gewickelt, wobei zwischen den einzelnen Taschen wiederum ein grobes Gewebe (Konzentratspacer) als Abstandshalter dient. Prinzipiell unterscheiden sich die Wickelelemente für die Umkehrosmose und die Nanofiltration nicht. Aufgrund des größeren Permeatvolumenstromes bei der Nanofiltration und des damit verbundenen größeren Druckverlustes innerhalb der Membrantaschen ist es jedoch strömungstechnisch günstiger, kürzere und dafür entsprechend mehr Membrantaschen einzubauen (VAN DER MEER ET AL. (1997)). Von einem Hersteller ist bekannt, dass er die Länge der Membrantaschen auf einen halben Meter reduziert hat. Durch den Einbau von über 30 Membrantaschen kommt er so auf eine Membranfläche von ca. 37 m² (für ein in der Trinkwasseraufbereitung üblicherweise verwendetes Modul mit einem Durchmesser von acht Zoll und einer Länge von einem Meter). Diese Fläche ist, aufgrund eines optimierten Herstellungsprozesses, sogar noch etwas größer, als bei herkömmlichen Wickelelementen (DE WITTE (1996)).

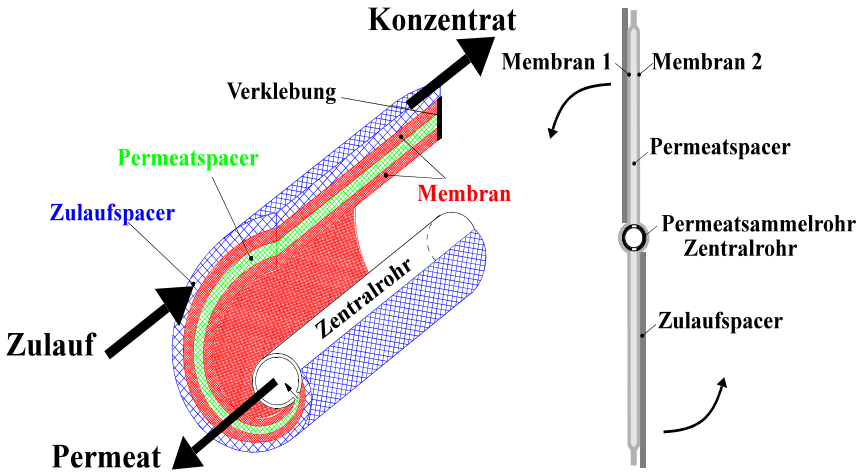


Abb. 2.4: Schematische Darstellung eines Wickelelementes (HAGMEYER (1996))

Um eine anschlussfähige Einheit zu erhalten, werden bis zu 6 Wickelelemente in einem Druckrohr zu einem Modul hintereinander geschaltet. Ein Beispiel für ein solches Modul ist in Abb. 2.5 dargestellt.

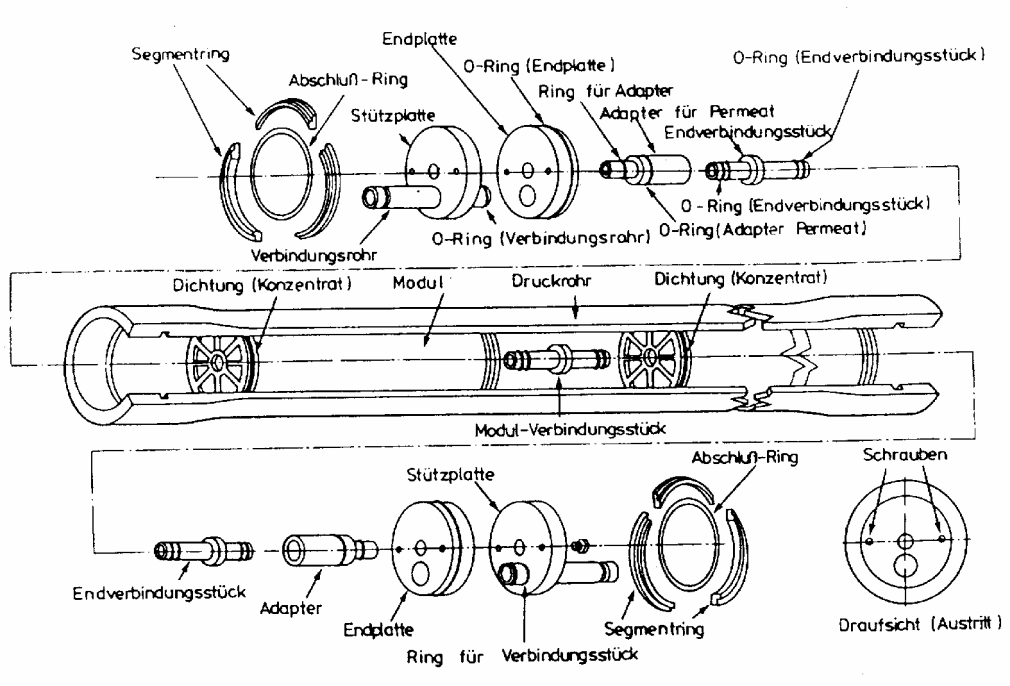


Abb. 2.5: Aufbau eines Druckrohrs (NAGEL (1990))

2.3 Rückhaltung organischer Stoffe durch Nanofiltrationsmembranen

Zur Charakterisierung von Membranen hinsichtlich der Rückhaltungseigenschaften von organischen Substanzen wird üblicherweise die Trenngrenze (siehe Seite 5) verwendet. Dabei wird die Annahme getroffen, dass die Rückhaltung durch Porenmembranen mit einem Siebeffekt zu erklären ist, so dass für die Stofftrennung die Molekülgröße entscheidend ist. Die für die Trenngrenze in der Regel verwendete Einheit des Molekulargewichtes ergibt sich aus der Tatsache, dass bei vielen höhermolekularen Stoffen die Molekülgröße mit dem eher bekannten Molekulargewicht korreliert. Bei Kenntnis des Diffusionskoeffizienten der organischen Substanz kann der Moleküldurchmesser auch mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung näherungsweise berechnet werden.

Die einfachste Erklärung für den Siebeffekt ist, dass Moleküle bzw. Partikel, deren Durchmesser kleiner sind als die Porendurchmesser, ungehindert die Membran passieren können, während Stoffe, die größer sind als die Porendurchmesser, vollständig von der Membran zurückgehalten werden.

Wenn die Membranen nur Poren einer Größe besitzen, würden die zu entfernenden Stoffe aufgrund des beschriebenen Siebeffektes, je nach Größe, entweder vollständig oder überhaupt nicht zurückgehalten. Da dies weder bei der Ultra- noch bei der Nanofiltration der Fall ist, ist die Annahme dieses Effektes und/oder die eines einheitlichen Porendurchmessers nicht gerechtfertigt.

Die meisten Untersuchungen zu sterischen Behinderungen beim Stofftransport wurden mit Ultrafiltrationsmembranen durchgeführt. Da die gewonnenen Erkenntnisse oft auf die Nanofiltration übertragen werden, erfolgt zunächst eine Diskussion der Rückhaltungsmechanismen bei der Ultrafiltration.

Mit Hilfe von unterschiedlichen Messmethoden (z.B. NAKAO (1994)) kann gezeigt werden, dass Ultrafiltrationsmembranen eine Porenradienverteilung aufweisen. Auch wurde erkannt, dass ein reiner Siebeffekt nicht ausreichend ist, die Trennwirkung von porösen Membranen, deren Porendurchmesser nahezu identisch sind, zu beschreiben. Dies wird darauf zurückgeführt, dass neben Transportwiderständen am Poreneingang (FERRY (1936), FORD & GLANDT (1995)) auch solche in den Poren zu berücksichtigen sind, auch wenn das Partikel bzw. das Molekül kleiner ist als der Porendurchmesser (DEEN (1987), BUNGAY & BRENNER (1973), ANDERSON & QUINN (1974)).

Daher ist die einzige grobe Abschätzung, die mit Hilfe der Trenngrenze möglich ist, diejenige, dass die Rückhaltung für Stoffe mit kleineren Molekulargewichten als die Trenngrenze niedriger ist bzw. für Stoffe mit größeren Molekulargewichten höher ist als 90%. Die Angabe eines genaueren Wertes der Rückhaltung ist dagegen nicht möglich.

MICHAELS (1980) stellte fest, dass der S-förmige Kurvenverlauf der Rückhaltung in Abhängigkeit des Einstein-Stokes-Radius der Moleküle bei der Ultrafiltration sehr gut mit Hilfe einer logarithmischen Normalverteilung beschrieben werden kann. Zur Bestimmung einer vollständigen Trennkurve ist daher die Angabe von mindestens zwei verschiedenen Rückhaltungen und den zugehörigen Molekülgrößen erforderlich. Aus ihnen kann der Mittelwert und die Standardabweichung der logarithmischen Normalverteilung ermittelt werden.

Dabei ist zu beachten, dass unterschiedliche Betriebsbedingungen nicht berücksichtigt werden, die die Membranfiltration teilweise drastisch beeinflussen. Dies gilt auch für deckschichtfreie Membranen. Als wichtigste Größen sind hier die Überströmgeschwindigkeit und der Permeatvolumenstrom, der wiederum in erster Linie von der transmembranen Druckdifferenz und Temperatur abhängt, zu nennen.

Bei Erhöhung des Permeatvolumenstroms kann in der Regel eine Verbesserung der Rückhaltung beobachtet werden (NAKAO & KIMURA (1981)), die mit der Annahme eines rein konvektiven Stofftransports nicht erklärt werden kann. Als zweiter Transportmechanismus muss daher die Diffusion berücksichtigt werden, deren treibende Kraft die Konzentrationsdifferenz zwischen der Permeat- und Konzentratseite darstellt. Wie der konvektive Transport durch die Poren, wird auch die Diffusion in den Poren behindert (BOHRER ET AL. (1984)). Um den Einfluss der Porenwände auf die Diffusion zu berücksichtigen, wurden zusätzlich Korrekturterme in die entsprechenden Berechnungsgleichungen für den Stofftransport eingeführt (DEEN (1987), BUNGAY & BRENNER (1973), ANDERSON & QUINN (1974)).

Die Überströmgeschwindigkeit hat einen großen Einfluss auf die sogenannte Konzentrationspolarisation (NAKAO & KIMURA (1981)). Hierunter wird die Aufkonzentrierung der von der Membran zurückgehaltenen Wasserinhaltsstoffe an der Membranoberfläche verstanden. Dabei wirkt dem konvektiven Transport der Wasserinhaltsstoffe an die Membranoberfläche ein Diffusionsstrom entgegen. Je dünner die Grenzschicht ist, in der es zu einer Aufkonzentrierung kommt, desto größer ist der Konzentrationsgradient, was die Rückdiffusion in die freie Lösung begünstigt. Eine Maßnahme, um die Konzentrationspolarisation möglichst klein zu halten, ist daher eine Verringerung der Grenzschichtdicke durch hohe Überströmgeschwindigkeiten und, im Fall von Wickelelementen, der Einbau von Konzentratspacern, die auch der Turbulenzerzeugung dienen (GIMBEL ET AL. (1997)). Da die Konzentrationspolarisation auch die Konzentrationsdifferenz zwischen der Permeat- und Konzentratseite und somit die Diffusion durch die Membranporen beeinflusst, verändert sich mit ihr auch die Rückhaltung.

Neben der Variation der Betriebsparameter kann die Rückhaltung auch von der Art bzw. der Struktur der organischen Moleküle abhängig sein. So ist beispielsweise zu erwarten, dass aufgrund von sterischen Behinderungen ein langes, schmales Molekül

anders zurückgehalten wird als ein kugelförmiges mit gleichem Molekulargewicht. Dieser Effekt könnte der Grund dafür sein, dass bspw. Dextrane bei gleichem Molekulargewicht deutlich besser zurückgehalten werden als Polyethylenglykole (PEG)[1] (z.B. YOUNG ET AL. (2000)).

Wie diese Ausführungen zeigen, eignet sich auch die an eine logarithmische Normalverteilung angepasste Trennkurve nur für eine grobe Einteilung der Membranen hinsichtlich der Rückhaltung elektrisch neutraler, ähnlicher organischer Substanzen. Aufgrund der vielen Einflussfaktoren bei der Bestimmung der Trenngrenze bzw. der Rückhaltung organischer Substanzen wäre daher eine Standardmethode für die Aufnahme von Trennkurven wünschenswert. In dieser Methode sollten neben den Betriebsparametern auch die zu verwendenden Substanzen festgelegt werden, mit denen mindestens zwei Messpunkte der Trennkurve aufgenommen werden (HAGMEYER (1996)).

Für Nanofiltrationsmembranen werden Trenngrenzen angegebenen, die in einem sehr großen Bereich zwischen ca. 200 und 20.000 g/mol variieren (TSURU ET AL. (1991), HAGMEYER (1999)).

Wie in Abb. 2.6 und Abb. 2.7 zu erkennen ist, korreliert auch bei der Nanofiltration die Rückhaltung mit dem Molekulargewicht, wenn die Trennkurven mit elektrisch ungeladenen, sehr ähnlichen Molekülen wie bspw. Alkoholen oder Zuckern aufgenommen werden. Der Verlauf dieser Trennkurven deutet darauf hin, dass sie ebenfalls mit Hilfe einer logarithmischen Normalverteilung beschrieben werden können. Unterscheiden sich die Molekülstrukturen von ungeladenen Stoffen voneinander und es wird nur ein relativ enger Molekulargewichtsbereich betrachtet, ist eine Korrelation der Rückhaltung mit dem Molekulargewicht nicht mehr gegeben. Dies wird auch bei Untersuchungen zur Rückhaltung von Pflanzenbehandlungsmitteln deutlich (Abb. 2.8) (KISO ET AL. (1996), HOFMAN ET AL. (1995)).

[1] Dextrane und Polyethylenglykole sind in verschiedenen Molekulargewichten erhältlich und werden daher oft als Modellsubstanzen zur Ermittlung der Trenngrenze von Ultrafiltrationsmembranen herangezogen.

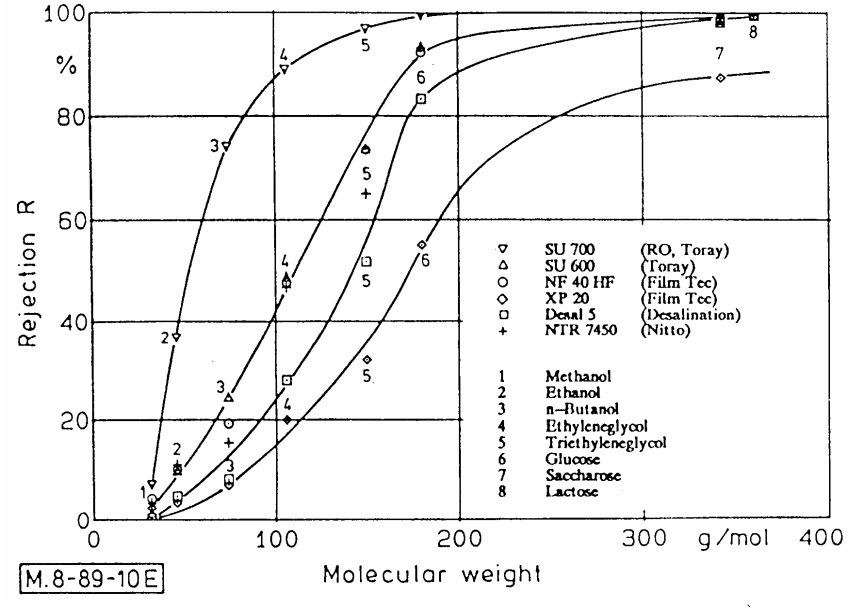


Abb. 2.6: Rückhaltung von organischen Stoffen durch NF-Membranen in Abhängigkeit des Molekulargewichtes (RAUTENBACH & GRÖSCHL (1990))

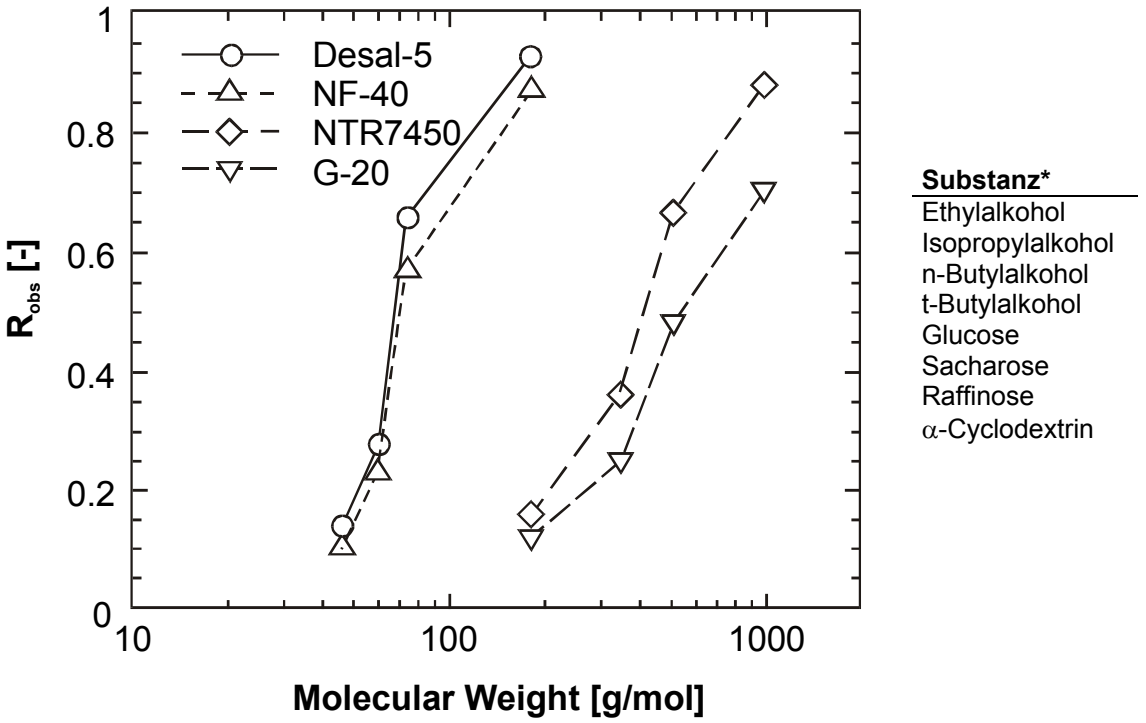
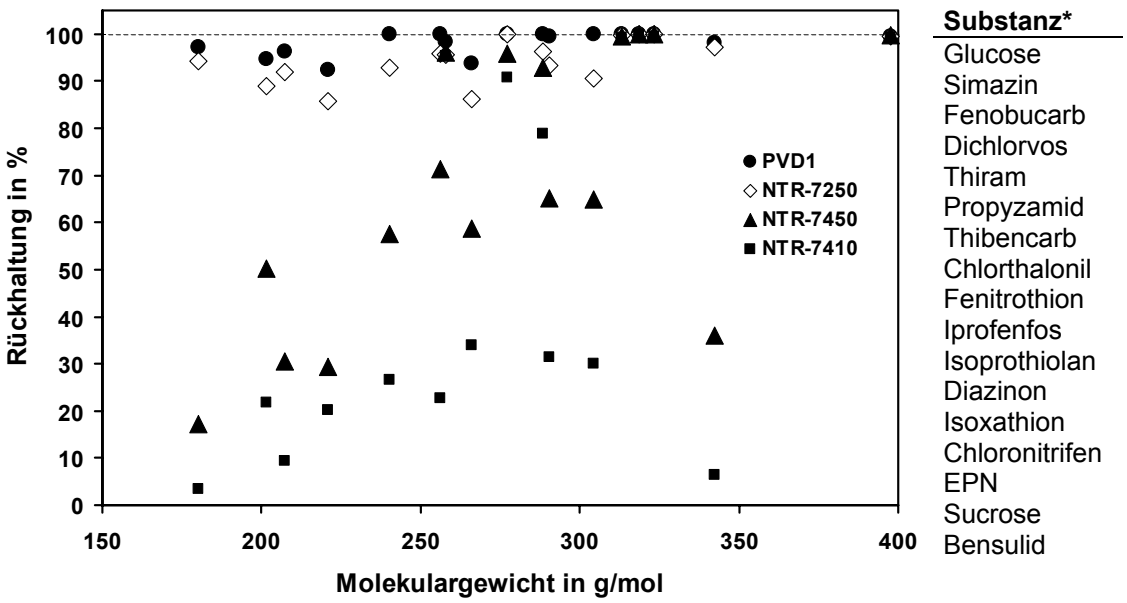


Abb. 2.7: Rückhaltung von organischen Stoffen durch NF-Membranen in Abhängigkeit des Molekulargewichtes (WANG ET AL. (1995))
* Sortiert in Reihenfolge des Molekulargewichtes



* Sortiert in Reihenfolge des Molekulargewichtes

Abb. 2.8: Rückhaltung von Pflanzenbehandlungsmitteln und Zuckern durch NF-Membranen in Abhängigkeit des Molekulargewichtes (KISO ET AL. (1996))

Welche Mechanismen für die unterschiedlichen Rückhaltungen organischer Substanzen bei der Nanofiltration verantwortlich sind, ist nicht bekannt. VAN DER BRUGGEN ET AL. (1999) untersuchten die Rückhaltung von 17 niedermolekularen elektrisch neutralen organischen Stoffen durch vier Nanofiltrationsmembranen. Sie stellten fest, dass die Rückhaltung tendenziell mit dem Molekulargewicht ansteigt. Die Streuung ist aber so groß, dass eine Vorhersage der Rückhaltung mit Hilfe des Molekulargewichtes nicht möglich ist. Außerdem untersuchten sie drei zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Molekülgröße.

- Der Moleküldurchmesser, der mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung ermittelt wird, ergibt sich unter der Annahme, dass das Molekül kugelförmig ist und dem umfließenden Wasser den selben hydrodynamischen Widerstand entgegensetzt wie eine makroskopische Kugel. Als wesentlicher Parameter geht in die Berechnung die Diffusionskonstante der untersuchten Substanz in Wasser ein. Für einen kleinen Teil der eingesetzten Stoffe konnten die Diffusionskonstanten der Literatur entnommen werden. Für die Mehrzahl der Stoffe wurden die Diffusionskoeffizienten dagegen mit

Hilfe der Beziehung von Wilke und Chang bestimmt, in die als wesentliche Parameter wiederum das Molekulargewicht und das aus Tabellenwerken zu entnehmende Molarvolumen eingeht (VAN DER WIELEN ET AL. (1997)). Eine bessere Korrelation der Rückhaltung mit den so bestimmten Moleküldurchmessern, verglichen mit dem Molekulargewicht, konnte nicht festgestellt werden.

- Der sog. „Äquivalente Molare Durchmesser“ wird mit Hilfe des Molekulargewichtes und der Dichte bestimmt. Welcher Wert bzw. welche Werte für die Dichte der Moleküle zu Grunde gelegt werden, wird nicht beschrieben. Da auch bei dieser Methode das Molekulargewicht den wesentlichen Parameter darstellt, ist auch mit dem „Äquivalente Molare Durchmesser“ keine bessere Korrelation zu erreichen.
- Der dritte untersuchte Parameter zur Beschreibung der Molekülgröße ergibt sich aus einer Molekülmodellierung. Zur Bestimmung des wirksamen Moleküldurchmessers wurde dabei zusätzlich ein Winkel zwischen der Membranoberfläche und der Längsachse des Moleküls angenommen. Eine nähere Beschreibung dieser Methode wird jedoch nicht angegeben. Auch mit diesem Parameter ergab sich keine Verbesserung der Anpassung.

Als weitere Einflussgrößen des Stofftransportes durch die Membran wurden von VAN DER BRUGGEN ET AL. (1999) die Dipolmomente der Stoffe betrachtet. Dabei wurden zunächst von den 17 untersuchten Stoffen drei ausgewählt, die sich hinsichtlich des Molekulargewichtes kaum unterscheiden, jedoch unterschiedliche Dipolmomente aufweisen. Bei diesen Stoffen zeigt die Substanz mit dem größten Dipolmoment die kleinste Rückhaltung. Danach konnte unter Ausschluss von vier der insgesamt 17 untersuchten Substanzen mit hohen Dipolmomenten (> 3 Debye) eine deutlich bessere Korrelation der Rückhaltung mit den oben beschriebenen drei Parametern beobachtet werden. Hieraus wurde abgeleitet, dass das Dipolmoment einen entscheidenden Einfluss auf die Rückhaltung hat. Erklärt wurde dieser Effekt damit, dass die stärker polaren Moleküle eine bevorzugte Ausrichtung gegenüber der Membranoberfläche annehmen, die ihnen die Permeation erleichtert. Eine genaue Beschreibung dieser postulierten Mechanismen wird nicht gegeben.

Speziell für elektrisch neutrale Pestizide kommen VAN DER BRUGGEN ET AL. (1998) zu dem Ergebnis, dass die Rückhaltung durch Nanofiltrationsmembranen sowohl von der

Molekülgröße als auch vom Dipolmoment bestimmt wird. Dazu führten sie Rückhaltungsversuche mit den vier Pestiziden Atrazin, Simazin, Isoproturon und Diuron durch. Obwohl Diuron nicht das kleinste Molekül ist (Molekülmodellierung[1]), wird es von allen untersuchten Membranen am schlechtesten zurückgehalten. Hierfür wird das relativ große Dipolmoment von Diuron verantwortlich gemacht.

KISO ET AL. (2000) konnten wie auch VAN DER BRUGGEN ET AL. (1999) nur eine tendenzielle Abhängigkeit der Rückhaltung von elektrisch neutralen Pestiziden vom Molekulargewicht feststellen. Zur Ermittlung eines weiteren Parameters zur Beschreibung der Molekülgröße wurde auch von ihnen die Molekülmodellierung herangezogen und mit Hilfe eines speziellen geometrischen Verfahrens ein *wirksamer* Molekülduchmesser bestimmt (KISO ET AL. (1992)). Auch mit diesem Parameter konnte jedoch nur eine geringfügig bessere Korrelation mit der Rückhaltung erreicht werden.

Eine etwas bessere Beschreibung der Rückhaltung von Pestiziden ergab sich für das n-Oktanol/Wasser-Verteilungsgleichgewicht der Pestizide. Je besser die Substanz in der organischen Phase löslich ist, desto besser ist die Rückhaltung. Weiter konnte ein Zusammenhang der Adsorbierbarkeit der Pestizide mit dem Oktanol/Wasser-Verteilungsgleichgewicht festgestellt werden. Hieraus wurde abgeleitet, dass hydrophobe Wechselwirkungen mit dem Membranmaterial einen entscheidenden Einfluss auf den Stofftransport durch die Membran haben (KISO ET AL. (2000)).

Aufgrund ihrer charakteristischen, meist negativen elektrischen Oberflächenladung ist die Rückhaltung von dissoziierten organischen Säuren deutlich besser als von elektrisch neutralen organischen Substanzen. Dieses Verhalten wurde von IKEDA ET AL. (1988) beschrieben, die die Rückhaltung von amphoterischen Aminosäuren durch Nanofiltrationsmembranen bei verschiedenen pH-Werten untersucht haben. Dabei stellten sie fest, dass die Rückhaltung bei Erhöhung des pH-Wertes über den isoelektrischen Punkt der Säuren sprunghaft größer wird. Dieses Verhalten führten sie auf elektrostatische Wechselwirkungen der negativ geladenen Säuren mit der ebenfalls

[1] Mit Hilfe der rechnergestützten Molekülmodellierung kann aus den atomaren Anziehungs- und Abstoßungskräften die Molekülgeometrie berechnet werden, bei der die Gesamtenergie des Moleküls ein Minimum aufweist.

negativ geladenen Membranoberfläche zurück. Weitere Versuche führten sie mit den stark negativ geladenen Adenosintri- (ATP) und Adenosindiphosphaten (ADP) durch.

Die deutlich bessere Rückhaltung des ATP im Vergleich zum ADP erklärten sie durch die größere Ladung dieser Substanz. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Molekülgröße von ATP größer ist als die von ADP, so dass auch sterische Behinderungen für die bessere Rückhaltung verantwortlich sein können.

Ein gleichzeitiger Einfluss von elektrostatischen Wechselwirkungen und sterischen Behinderungen bei der Rückhaltung von elektrisch geladenen organischen Substanzen wurde von WANG ET AL. (1997) untersucht. Als Modellsubstanzen verwendeten sie drei Säuren, die im dissoziierten Zustand einfach elektrisch geladen sind und sich hinsichtlich ihrer Größe (Molekulargewicht, Stokes-Einstein-Radius) deutlich voneinander unterscheiden. Die Reihenfolge der Rückhaltungen entspricht der Reihenfolge der Molekülgrößen, wobei das größte Molekül am besten zurückgehalten wird. Diese Reihenfolge bleibt auch nach Einstellung unterschiedlicher Natriumchlorid-Konzentrationen erhalten. Mit zunehmender Salzkonzentration wurde jedoch bei allen Stoffen eine deutliche Abnahme der Rückhaltung festgestellt, die, wie beim Stofftransport von Salzen durch Nanofiltrationsmembranen, mit einer Kompression der elektrischen Doppelschicht des Membranmaterials erklärt werden kann.

Ein Anstieg der Rückhaltung bei steigendem pH-Wert konnten HAN & CHERYAN (1995) für Essigsäure feststellen. Diesen Anstieg erklären sie ebenfalls mit der vom pH-Wert abhängigen Dissoziation der Säure. Gleichzeitig beobachteten sie einen Rückgang des Permeatvolumenstromes, den sie auf einen Anstieg der osmotischen Druckdifferenz, resultierend aus dem Anstieg der Rückhaltung, zurückführten. Auch mit steigender Konzentration der Essigsäure verringert sich die Rückhaltung, was auf eine Kompression der elektrischen Doppelschicht zurückzuführen ist.

TIMMER ET AL. (1998) untersuchten die Rückhaltung amphoterischer Aminosäuren, wobei sie pH-Werte einstellten, bei denen die Substanzen ungeladen oder in protonierter Form mit einer positiven elektrischen Ladung als Base vorliegen. Im letztgenannten Fall konnten sie mit steigender Aminosäurekonzentration ebenfalls eine Verringerung der Rückhaltung feststellen. Aufgrund der positiven Ladung der Aminosäure kann der Rückhaltungsmechanismus allerdings nicht wie bei Substanzen, die negative Ladungen tragen, mit einer Abstoßung vom Membranmaterial erklärt

werden. Verantwortlich für die Konzentrationsabhängigkeit wird daher das ebenfalls in der Lösung befindliche Chloridion gemacht, dessen Rückhaltung aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung den Stofftransport der organischen Base beeinflusst. Zur Modellierung der Rückhaltung von elektrisch geladenen organischen Stoffen müssen daher, wie bei der Modellierung der Salzrückhaltung, sowohl die ionogene Zusammensetzung als auch deren Konzentrationen berücksichtigt werden. Liegen die Aminosäuren als elektrisch neutrale Moleküle vor, konnte erwartungsgemäß keine Abhängigkeit der Rückhaltung von der Konzentration beobachtet werden.

Aufgrund der hohen Rückhaltung, speziell von elektrisch negativ geladenen organischen Substanzen, wurde die Nanofiltration auch zur Auftrennung von Farbstoff-Salzlösungen untersucht (SCHIRG & WIDMER (1992), SCHIRG (1992)). Dabei wurden die Farbstoffe wesentlich besser zurückgehalten als Natriumchlorid. Die bestimmenden Parameter für die Selektivität waren dabei der Permeatvolumenstrom und das Konzentrationsverhältnis Farbstoff/Salz. Für einen Farbstoff konnte sogar eine Rückhaltung von über 99,9% festgestellt werden, während sich für Natriumchlorid eine negative Rückhaltung (Aufkonzentrierung auf der Permeatseite) ergab. Ähnliche Untersuchungen wurden zur Auftrennung von Molke und Salzen in der Lebensmittelindustrie durchgeführt (VAN DER HORST ET AL. (1995), TIMMER ET AL. (1993)).

Eine Abhängigkeit der Rückhaltung von der Wassermatrix konnte von AGBEKODO ET AL. (1996) und DEVITT ET AL. (1998) auch für elektrisch ungeladene Pestizide festgestellt werden. Sie zeigten, dass die Rückhaltung mit steigender organischer Hindergrundkonzentration (DOC) zunimmt, wofür sie im wesentlichen eine vermehrte Anlagerung der Pestizide an die organischen Wasserinhaltsstoffe verantwortlich machen. Eine Verbesserung der Rückhaltung wird auf zwei Effekte zurückgeführt: Auf einen Anstieg der Molekülgröße durch die Assoziatbildung und auf die negative Ladung des Pestizid-DOC-Komplexes aufgrund von dissoziierten Carbonsäuregruppen des DOC.

3 Zielsetzung

Insbesondere in Flusswässern gibt es zahlreiche organische Spurenstoffe anthropogenen Ursprungs. Viele dieser meist niedermolekularen Stoffe sind zumindest als gesundheitlich bedenklich einzuordnen und daher im Trinkwasser nicht erwünscht. Eine wichtige Stoffgruppe stellen dabei mit mehreren hundert verschiedenen Wirkstoffen Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel dar. Zur Entfernung dieser Stoffe könnte die Nanofiltration ein interessantes Verfahren darstellen, insbesondere da mit ihr vermutlich auch stark polare organische Spurenstoffe entfernt werden können, die mit konventionellen Verfahren kaum eliminierbar sind.

Hinsichtlich der für die einzelnen Stoffe mit der Nanofiltration zu erwartenden Rückhaltungen können kaum Voraussagen getroffen werden, da die genauen Transportmechanismen durch diese Art von Membranen nicht bekannt sind. Aus diesem Grund sind zur Untersuchung der Eignung der Nanofiltration für einen speziellen Aufbereitungsfall immer noch sehr aufwändige Vorversuche erforderlich.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist daher die Untersuchung des Transportes von organischen, niedermolekularen Spurenstoffen durch Nanofiltrationsmembranen. Von besonderer Bedeutung ist dabei, welche spezifischen molekularen Eigenschaften den Stofftransport bestimmen, um damit die Rückhaltung im Voraus abschätzen zu können. Des Weiteren soll so auch die Grundlage für eine Membranoptimierung geschaffen werden. Hierbei ist von besonderer Bedeutung, ob für den Transport von Salzen andere Mechanismen als für org. Substanzen verantwortlich sind. Wenn dies der Fall ist, könnte es möglich sein, Membranen zu entwickeln, die sehr hohe Eliminierungsraten für organische Substanzen aufweisen und gleichzeitig eine ausreichende Salzpassage zulassen, so dass eine anschließende Aufsalzung des Permeates bei der Trinkwasseraufbereitung nicht erforderlich ist.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit sind praxisnahe Untersuchungen zur Rückhaltung, speziell von organischen Spurenstoffen, am Beispiel von Elbuferfiltrat. Hierbei stellen sich insbesondere die Fragen, wie die Entfernungsleistungen von den Betriebsbedingungen einer großtechnischen Anlage beeinflusst werden und welche Auswirkungen der organische Hintergrund in diesem Fall auf die Rückhaltungen hat.

Außerdem soll zur Verringerung bzw. zur Vermeidung des Konzentratanfalls eine weitergehende, sorptive Konzentratbehandlung untersucht werden.

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Eingesetzte Membranen

Die Versuche wurden mit den Membranen NF200 der Firma DOW, DK5 der Firma Desalination/Osmonics und PVD1 der Firma Hydranautics durchgeführt. Alle Membranen besitzen ein Gewebevlies aus Polyester und eine Stützschicht aus Polysulfon. Sie unterscheiden sich jedoch hinsichtlich des Materials ihrer aktiven Schichten. Bei der Membran NF200 ist es ein Polypiperazin, bei der Membran DK5 ein Polyamid und bei der Membran PVD1 ein Polyvinylalkoholderivat.

Ein weiteres Kriterium bei der Auswahl der Membranen waren ihre zuvor teilweise bekannten Rückhaltungseigenschaften. Die Membran PVD1 zeigte bei einem Membranscreening bzgl. Pestizidrückhaltungen vergleichsweise hohe Werte (GIMBEL ET AL. (1997)) und die Membran NF200 wurde speziell zur Entfernung von Pestiziden entwickelt. Dabei sollte die Membran so optimiert werden, dass sie neben einer hohen Pestizidrückhaltung eine nur geringe Calciumrückhaltung aufweist (DE WITTE (1996)). Dies ist in vielen Fällen wünschenswert, damit das Wasser nicht zu weitgehend entmineralisiert wird. Aufgrund der notwendigen hohen Eliminierungsraten für die Pestizide ist das sonst übliche Verschneiden des Permeates mit dem Rohwasser nicht möglich. Die Membran DK5 stellt eine klassische Enthärtungsmembran dar (COMSTOCK (1989)).

Abb. 4.1 zeigt rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der drei untersuchten Membranen. Zur Präparation wurden sie zusammen zwischen zwei seitlich zu erkennenden Kunststoffplatten eingespannt und mit Hilfe eines Mikrotoms so beschnitten, dass sich eine möglichst gerade Schnittkante ergab. Nachteilig an dieser Methode ist das „Verschmieren“ der Membranstruktur aufgrund der mechanischen Einwirkung des Messers. Um diese störenden Deformationen zu entfernen, wurde eine dünne Schicht der Probe anschließend mittels eines Argon-Plasmas weggeätzt. Beim Vliesmaterial gelang dies jedoch nur teilweise.

In der Abbildung sind das Gewebevlies sowie die Stützschicht zu erkennen. Die aktive Membranschicht wurde bei dieser Präparationsmethode stark beschädigt, so dass sie auch bei entsprechenden Vergrößerungen nur schlecht zu erkennen ist. Die sichtbaren Schichtdicken der Membranen unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Die Membran DK5 hat mit ca. 130 µm sowohl die dickste Vliesschicht als auch mit ca. 50 µm die dickste Stützschicht. Bei den Membranen NF 200 und PVD1 sind die Vliesschichten ca. 100 µm und die Stützschichten ca. 30 µm dick.

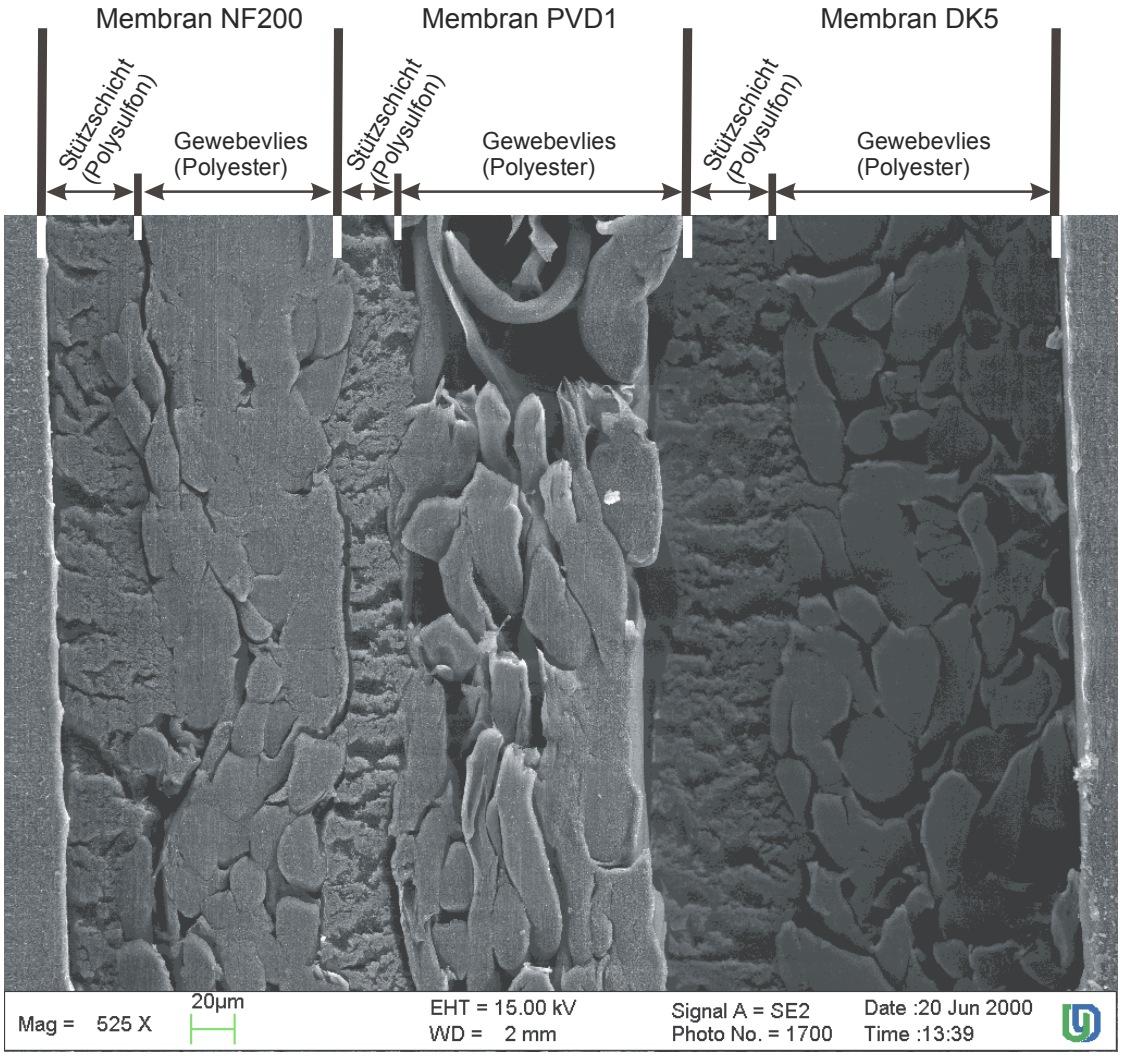


Abb. 4.1: REM-Aufnahmen der untersuchten Membranen

Mittels eines zweiten Präparationsverfahrens konnten die aktiven Schichten näher untersucht werden. Dazu wurden die Membranen in flüssigem Stickstoff gekühlt, so

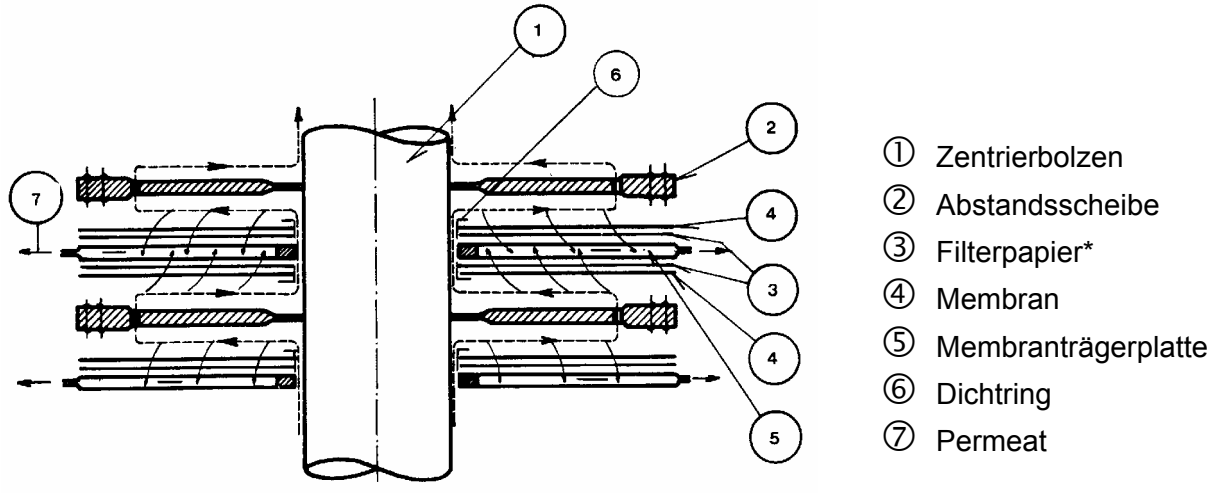
dass sie möglichst spröde wurden. Mit einer Papierschere wurden dann Stücke der Membran abgeschnitten. Bei dieser Methode ergaben sich ungleichmäßige Schnitt- bzw. Bruchkanten, so dass nicht der gesamte Querschnitt aufgenommen werden konnte. Die aktive Membranschicht wurde dabei jedoch nicht zerstört, was eine nähere Untersuchung ermöglichte.

Auf den in Anhang 1 dargestellten Bildern ist zunächst der asymmetrische Aufbau der Stützschichten zu erkennen, wobei die Porengrößen in Richtung der Membranoberflächen kontinuierlich abnehmen. Auf den Stützschichten befinden sich die aktiven Membranschichten mit Dicken von ca. 100 nm. Besonders bei der Membran PVD1 fällt auf, dass die aktive Schicht anscheinend aus zusammengelagerten, miteinander verbundenen kugelförmigen Partikeln besteht. Erwartet wurde dagegen eine dichte Polymerschicht. Ob diese unerwartete Struktur aus der Art der Probenaufbereitung resultiert, konnte nicht geklärt werden. Bei Untersuchungen anderer Polymerwerkstoffe mit der selben Methode konnte eine solche Struktur nicht beobachtet werden.

4.2 Membrananlagen im Labormaßstab

4.2.1 Plattenmodulanlage

Um im Labormaßstab ein Membranscreening und grundlegende Versuche zur Rückhaltung organischer und anorganischer Stoffe durchführen zu können, wurde eine Plattenmodulanlage verwendet. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass in das Modul (Abb. 4.2) bis zu 20 unterschiedliche Flachmembranen, mit je einer Fläche von 360 cm², eingebaut werden können. Dabei kann das Permeat von jeder Membran einzeln abgezogen werden. Abb. 4.3 zeigt das Schema der Anlage. Aus einem Edelstahlbehälter mit einem Volumen von ca. 300 l (die großzügige Dimensionierung des Vorlagenbehälters erfolgte aufgrund der relativ großen Probenahmemenge für die



* Nicht notwendig, wenn die Membran auf ein poröses Trägermaterial aufgebracht wurde, was in der Regel der Fall ist.

Abb. 4.2: Schnittzeichnung des Plattenmoduls (FIRMA DOW DANMARK A/S SEPARATION SYSTEMS (1993))

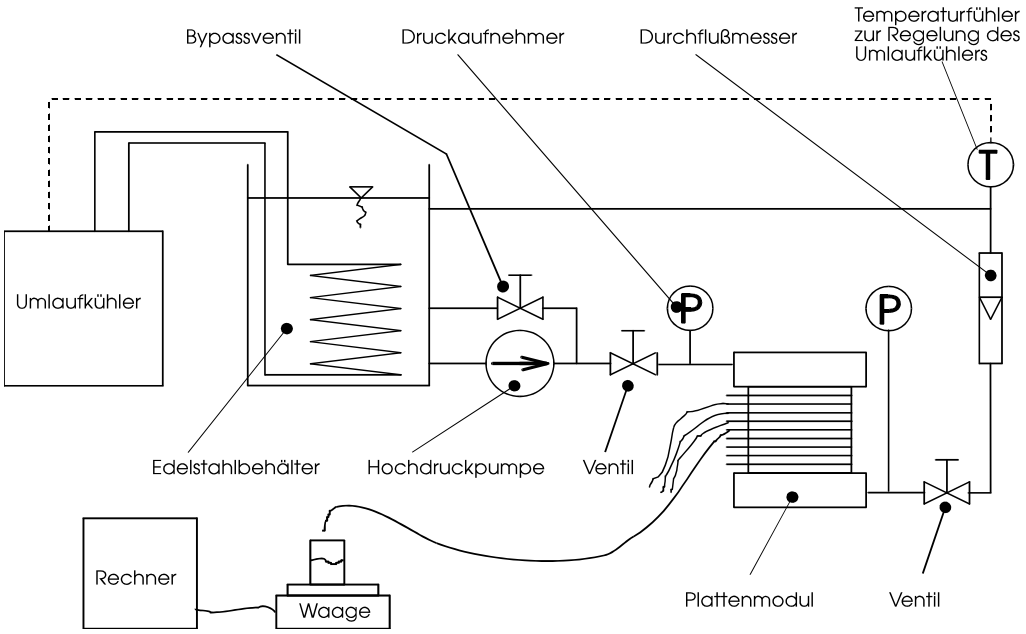


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Plattenmodulanlage

Spurenstoffanalytik) wird das Wasser mittels einer Hochdruckkreiselpumpe in das Plattenmodul[1] gepresst, in dem die Membranen nacheinander überströmt werden. Von dort gelangt es als Konzentrat wieder in den Vorlagenbehälter zurück. Mit den Regelventilen vor und hinter dem Plattenmodul kann sowohl der Zulaufvolumenstrom als auch der Druck über den Membranen eingestellt werden. Um die Anlage ohne Druckstöße anfahren zu können, befindet sich parallel zur Pumpe ein Bypassventil, mit dem auch bei kleinen Zulaufvolumenströmen der Mindestvolumenstrom der Pumpe eingehalten werden kann. Der Druck bzw. der Druckabfall über das Modul kann mit davor und dahinter installierten Manometern gemessen werden. Ein Schwebekörperdurchflussmesser hinter dem Modul ermöglicht die Bestimmung des Konzentratvolumenstromes. Mit Hilfe des Umlaufkühlers und des Temperaturfühlers unmittelbar hinter dem Modul kann die Temperatur des Wassers in der Anlage konstant gehalten werden. Zur Messung der sehr kleinen Permeatvolumenströme dient eine Analysenwaage, mit deren Hilfe aus der Gewichtszunahme und der dabei verstrichenen Zeit der Volumenstrom berechnet werden kann. Um die Permeatvolumenstrommessung präziser und schneller durchführen zu können, ist die Waage an einen Rechner angeschlossen, der diese Berechnungen übernimmt. Um Adsorptionseffekte insbesondere bei der Messung der organischen Spurenstoffrückhaltung zu minimieren, wurden die Anlagenteile weitgehend aus Edelstahl gefertigt.

Der Konzentratvolumenstrom wurde bei den Messungen so gewählt, dass es nur zu einer vernachlässigbaren Aufkonzentrierung des Zulaufwassers der Membranen kommt, so dass jedes Membranpaar praktisch mit dem selben Zulaufwasser beaufschlagt wird. Die Ausbeute (Permeatvolumenstrom aller Membranen bezogen auf den Zulaufvolumenstrom) betrug daher in der Regel weniger als 3%. Außerdem musste durch eine entsprechend hohe Überströmgeschwindigkeit die Konzentrationspolarisation (Aufkonzentrierung der zurückgehaltenen Wasserinhaltsstoffe an der Membranoberfläche) möglichst verhindert werden, da sie die Rückhaltung negativ beeinflusst. Zur Bestimmung des optimalen Zulaufvolumenstromes, bei dem die Effekte der Konzentrationspolarisation

[1] Lab Modul Typ 20 der Firma Dow Danmark A/S

vernachlässigbar sind und der Druckverlust über dem Plattenmodul nicht zu groß ist, wurden an der Anlage Vorversuche mit einer Natriumsulfat-Lösung bei verschiedenen Zulaufvolumenströmen durchgeführt. Die Konzentrationen wurden dabei mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. Da sich die Diffusionskoeffizienten der organischen Spurenstoffe von denen der Salzionen unterscheiden, lässt sich die Aufkonzentrierung der organischen Spurenstoffe mit dieser Methode nur abschätzen. In Abb. 4.4 ist die Abhängigkeit der Rückhaltung von der Überströmgeschwindigkeit deutlich zu erkennen. Die Rückhaltung für die meisten Membranen nehmen ab einem Zulaufvolumenstrom von ca. 400 l/h etwa konstante Werte an. Der Druckverlust über das Plattenmodul mit acht Membranpaaren nimmt bei diesem Wert noch akzeptable Werte von etwas weniger als einem bar an, so dass für die weiteren Versuche ein Zulaufvolumenstrom von 400 l/h gewählt wurde.

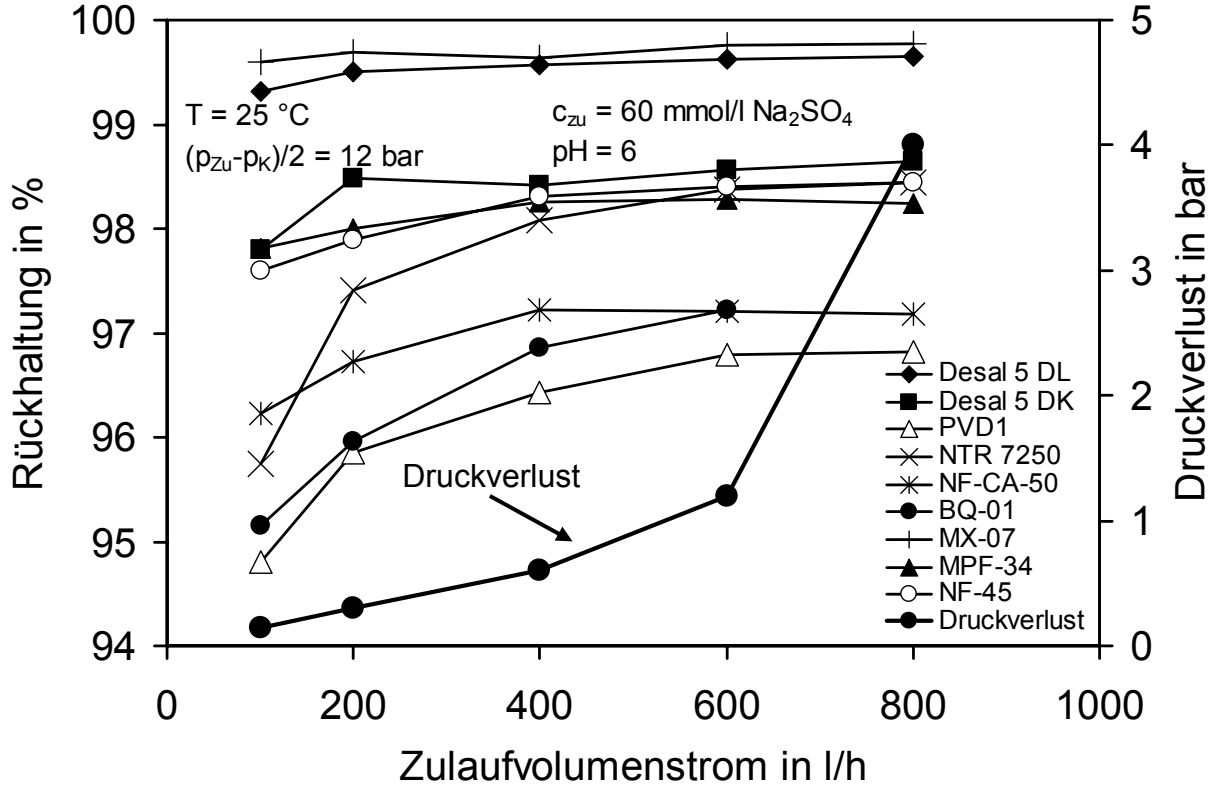
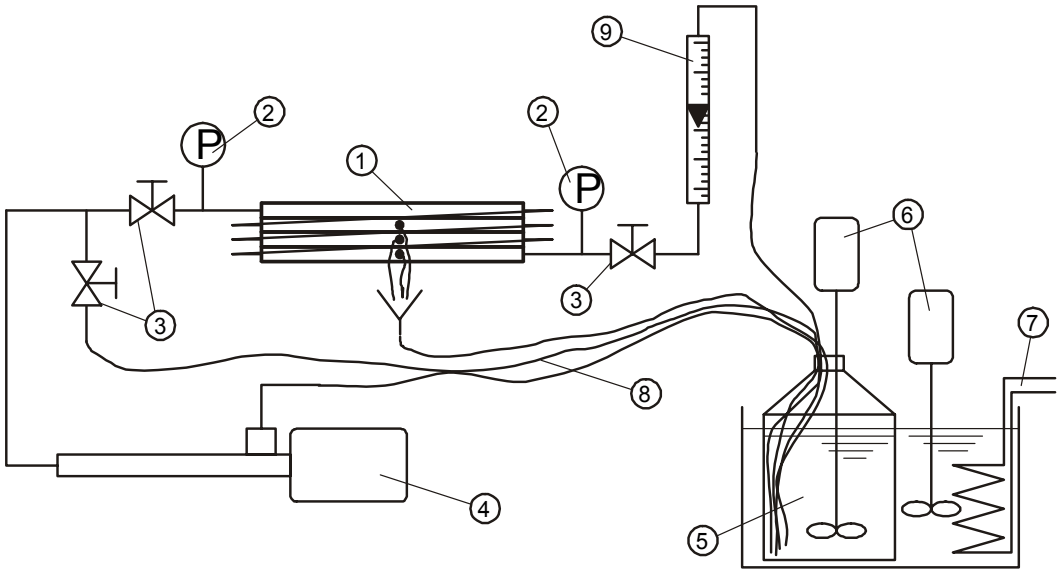


Abb. 4.4: Änderung der Rückhaltung und des Druckverlustes in Abhängigkeit des Zulaufvolumenstromes

4.2.2 Testzellenanlage

Nachteilig an der Plattenmodulanlage ist der relativ hohe Druckverlust der Ein- und Auslaufbauteile sowie der schmalen Kanäle innerhalb des Plattenmoduls (vergl. Abb. 4.3). Insbesondere bei Untersuchungen mit kleinen transmembranen Drücken ist es daher nicht möglich, den Zulaufvolumenstrom von 400 l/h einzuhalten. Des Weiteren sind bei diesen Bedingungen die Unterschiede der Drücke über den einzelnen Membranen nicht mehr vernachlässigbar. Auch aus diesem Grund wurde eine Flachtestzelle konzipiert und gebaut, die eine Weiterentwicklung der von HAGMEYER (1999) verwendeten Testzelle darstellt (Anhang 2). Mit ihr ist es möglich, drei Membranen mit je einer Fläche von 190 cm² gleichzeitig zu testen. Aufgrund der Verwendung von Konzentrat- und Permeatspacern herrschen in der Testzelle die selben hydrodynamischen Bedingungen wie in kommerziell erhältlichen Wickelelementen, so dass eine Vergleichbarkeit gegeben ist. Ein weiterer Vorteil ist die Kompaktheit der Anlage, was die nötigen Spülvorgänge beim Wechsel der Modellsubstanzen wesentlich vereinfacht. Der prinzipielle Aufbau der in Abb. 4.5 dargestellten Anlage ist mit dem der Plattenmodulanlage vergleichbar. Als Werkstoff für die Testzelle wurde Plexiglas gewählt, um eine unerwünschte aber mögliche Deckschichtbildung beobachten zu können. Zur Verhinderung einer Algenbildung wird die Testzelle mit einer lichtundurchlässigen Folie abgedeckt. Als Werkstoff wurde Edelstahl für die Verrohrung und Teflon für die Schlauchverbindungen gewählt. Als Vorlagenbehälter dient eine Glasflasche, die in ein temperiertes Becken gestellt wird. Zur Regelung der Badtemperatur befindet sich in der Glasflasche ein Temperaturfühler, der an einen Kryostaten angeschlossen ist.

Zur Ermittlung des optimalen Zulaufvolumenstromes wurden auch an der Testzellenanlage Vorversuche mit einer Natriumsulfatlösung durchgeführt. Ab einem Zulaufvolumenstrom von ca. 80 l/h bleiben die Rückhaltungen nahezu konstant (vergl. Abb. 4.6), so dass diese Einstellung für die Rückhaltungsversuche verwendet wurde. Der Druckverlust über alle Membranen beträgt dabei etwas weniger als 0,3 bar.



① Testzelle
② Druckaufnehmer
③ Regelventil
④ Exzenterschneckenpumpe
⑤ Glasflasche (25l)
⑥ Rührer
⑦ Kühlschlange
⑧ Teflonschläuche
⑨ Schwebekörperdurchflussmesser

Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Testzellenanlage

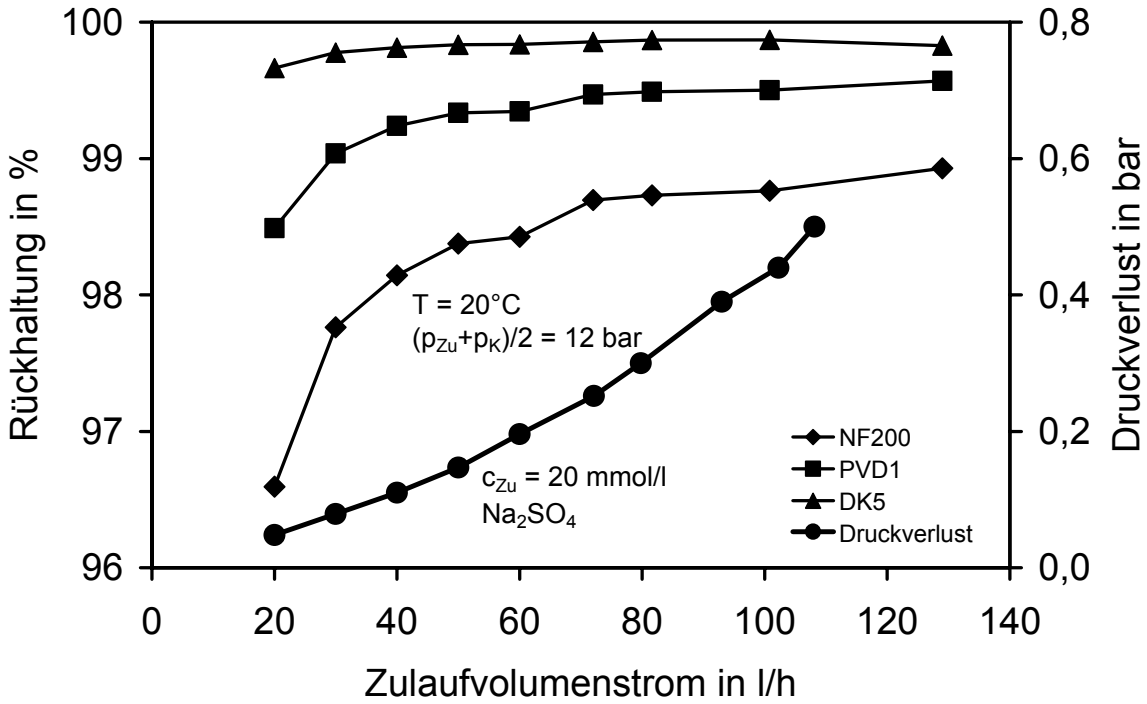


Abb. 4.6: Änderung der Rückhaltung und des Druckverlustes in Abhängigkeit des Zulaufvolumenstromes

4.2.3 Vergleichbarkeit mit großtechnischen Anlagen

Da großtechnische Nanofiltrationsanlagen mit Ausbeuten von ca. 60 bis 90% betrieben werden, sind die mit den Laboranlagen ermittelten Rückhaltungen größer als die Rückhaltungen, die mit realen Anlagen erreicht werden, wenn bei diesen Anlagen zur Berechnung der Rückhaltung die Permeatkonzentration auf die Zulaufkonzentration bezogen wird. Mit Hilfe der folgenden Gleichungen lässt sich die Aufkonzentrierung und damit die Anlagenrückhaltung (R_{Anl}) in Abhängigkeit der Rückhaltung an der Membran (R) und der Ausbeute (ϕ) für eine Anlage grob abschätzen. Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Rückhaltung von der Konzentration unabhängig ist, was zumindest für ungeladene Stoffe zu erwarten ist (s. Kap. 2.3). Außerdem wurde im Unterschied zu einer realen Anlage angenommen, dass der Anstieg der Konzentration an der Membran vom Zulauf zum Konzentratauslass linear verläuft. Die in den Gleichungen verwendeten Volumen- und Konzentrationsbezeichnungen sind in Abb. 4.7 dargestellt.

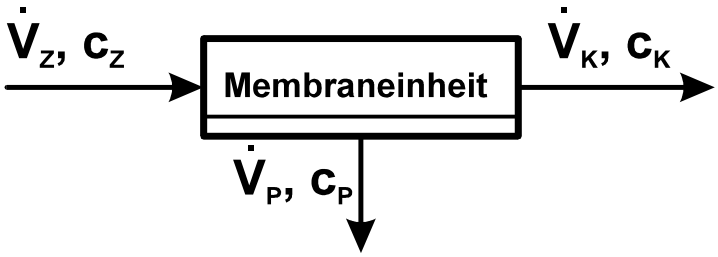


Abb. 4.7: Stoffströme einer Membrananlage

Rückhaltung:

Gl. 4.1 $$R = 1 - \frac{2 \cdot c_P}{(c_Z + c_K)}$$

Ausbeute:

Gl. 4.2 $$\phi = \frac{\dot{V}_P}{\dot{V}_Z}$$

Massenbilanz des Wassers:

Gl. 4.3 $\dot{V}_Z = \dot{V}_K + \dot{V}_P$

Massenbilanz des gelösten Stoffes:

Gl. 4.4 $\dot{V}_Z \cdot c_Z = \dot{V}_K \cdot c_K + \dot{V}_P \cdot c_P$

Anlagenrückhaltung:

Gl. 4.5 $$\boxed{R_{Anl} = 1 - \frac{c_P}{c_Z} = 1 - \frac{2R - R\phi + \phi - 2}{R\phi + \phi - 2}}$$

In dem mit dieser Gleichung erstellten Diagramm (Abb. 4.8) ist die Abnahme der Anlagenrückhaltung mit steigender Ausbeute zu erkennen. Wird beispielsweise mit Hilfe der Laboranlage eine Rückhaltung von 90% bestimmt, ist bei einer Anlage, die bei einer Ausbeute von 85% betrieben wird, mit einer Rückhaltung von ca. 70% zu rechnen.

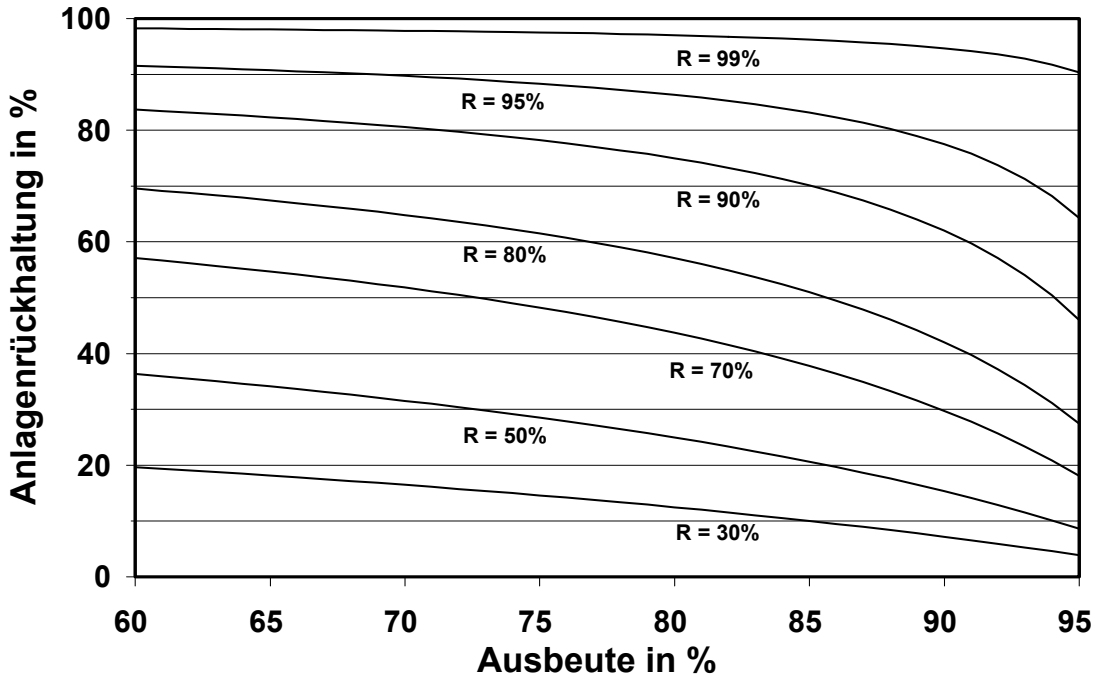


Abb. 4.8: Anlagenrückhaltung in Abhängigkeit der Ausbeute und der Rückhaltung an der Membran

4.3 Halbtechnische Pilotanlage zur Elbuferfiltrataufbereitung

Die in Abb. 4.9 skizzierte Pilotanlage wurde im Wasserwerk Barby nahe Magdeburg betrieben. Da das Elbuferfiltrat aufgrund von relativ hohen Eisen- und Mangangehalten, die nicht in vollständig gelöster Form vorliegen, nicht direkt mit der Nanofiltration aufbereitet werden kann, muss eine Enteisenungs- bzw. Entmanganungsstufe vorgeschaltet werden. Die primär zu diesem Zweck im Wasserwerk Barby vorhandenen Sandfilter konnten dazu nicht verwendet werden, da vor der ersten Filterstufe Pulverkohle dosiert wurde, wodurch sich der organische Hintergrund um ca. 25% verringerte und die betrachteten Pestizide nahezu vollständig aus dem Wasser entfernt werden konnten (KAATZ ET AL. (1996)). Zur Enteisenung und Entmanganung wurde daher ein separater Mehrschichtfilter (7) vor der Nanofiltrationsanlage installiert, der mit dem Rohwasser nach Belüftung und Kalkmilchzugabe beschickt wurde. Bei kontinuierlichem Betrieb des Filters konnten die Eisen- und Mangankonzentrationen bis unter die Bestimmungsgrenzen (0,02 mg/l) reduziert werden. Der Filter wurde anfangs einmal pro Woche, später zweimal pro Woche mit einer Luft-Wasser-Spülung zurückgespült. Dabei wurde ungechlortes Reinwasser des Wasserwerks Barby verwendet, um die biokatalytische Entmanganung nicht zu gefährden. Das so vorbehandelte Wasser wurde einem Vorlagenbehälter (17) zugeführt, der so dimensioniert wurde, dass die Wasserversorgung der Membrananlage auch während der Rückspülung des Filters gesichert werden konnte. Zur Untersuchung der organischen Spurenstoffrückhaltung wurden außerdem zusätzlich Pestizide in diesen Behälter dosiert. Von diesem Vorratsbehälter gelangte das Wasser in einen zweiten Behälter (18), in dem eine automatische pH-Wert-Regelung durch Dosierung von Salz- oder Schwefelsäure erfolgte (19) und als Scaling-Inhibitor Natriumhexametaphosphat (NHMP) dosiert wurde. Vor die Hochdruckpumpe wurde zum Schutz der Pumpe und der Membranen ein Kerzenfilter (20) mit einer Trenngrenze von 5 µm installiert. Die Membraneinheit, bestehend aus zwei nacheinander geschalteten PVD1-Wickelelementen (2,5“ x 40“) (16), wurde so betrieben, dass ein Teilstrom des Konzentrats wieder vor die Hochdruckpumpe geführt wurde. So war es möglich, die gewünschte Ausbeute unabhängig von der Überströmgeschwindigkeit einzustellen. Die Nanofiltrationsanlage wurde mit Hilfe eines Rechners gesteuert, mit dem auch eine automatische Messdatenerfassung und Archivierung erfolgte. Dadurch war es möglich,

durch Änderung der transmembranen Druckdifferenz den Permeatvolumenstrom trotz Membrankompaktion, Membranfouling oder Temperaturänderungen konstant zu halten, wie es auch in großtechnischen Anlagen gefordert ist. Parallel zu den Wickelelementen wurde eine durchsichtige Membrantestzelle aus Plexiglas installiert, um eine mögliche Belagbildung auf der Membran beobachten zu können. Diese Testzelle entspricht prinzipiell der in Kap 4.2.2 vorgestellten Bauweise, wobei nur ein Membranblatt eingelegt werden konnte.

Zur vergleichenden Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von organischem Hintergrund bzw. organischer Spurenstoffe im Konzentrat und im Zulauf der Nanofiltrationsanlage wurden drei Aktivkohlefilter betrieben (15). Dabei wurde das Zulaufwasser vor und nach der pH-Wert-Einstellung und Scaling-Inhibitordosierung betrachtet.

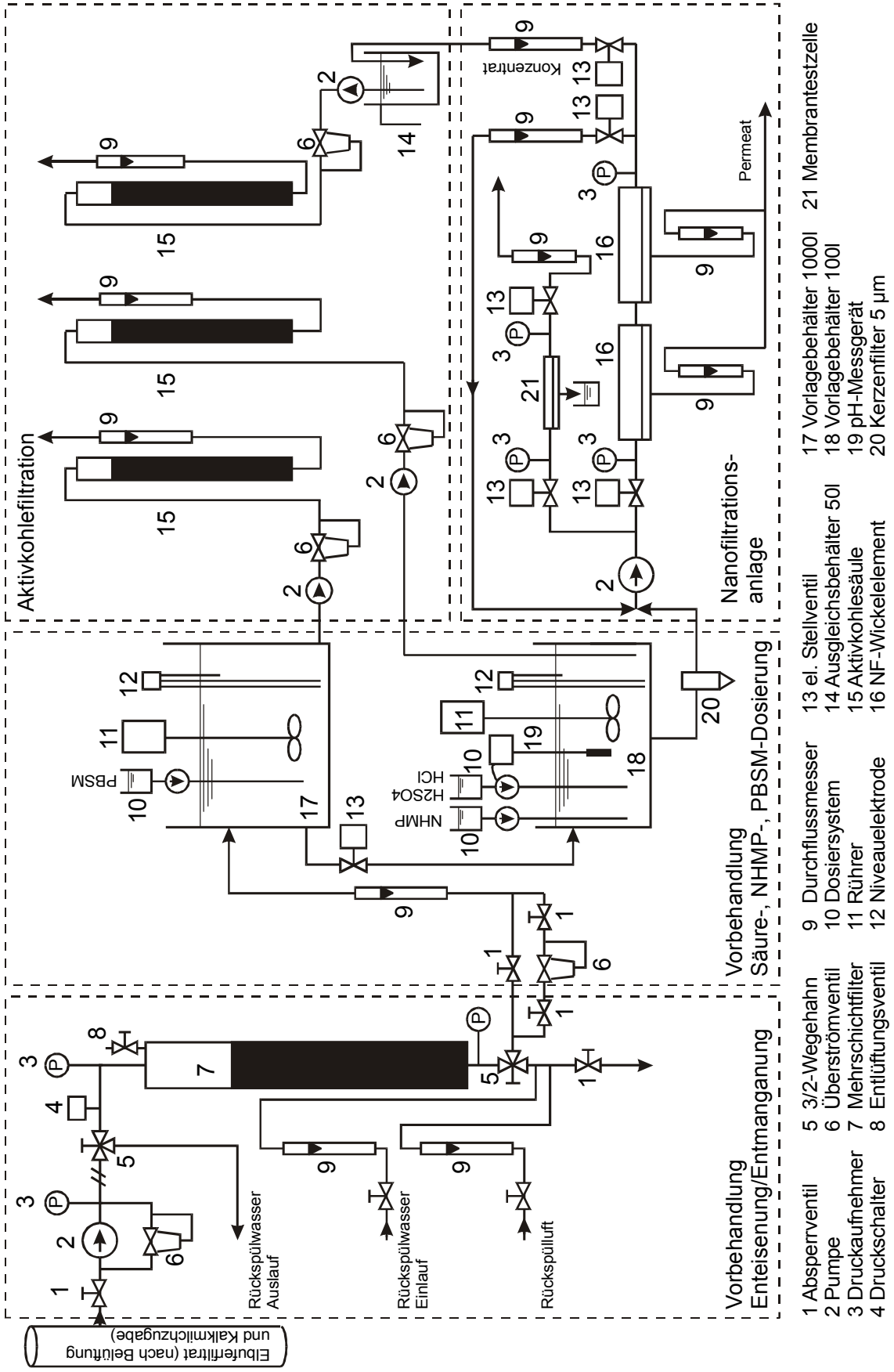


Abb. 4.9: Pilotanlage zur Elbuferfiltrataufbereitung

5 Rückhaltung von elektrisch ungeladenen organischen Spurenstoffen

Wie im Kapitel 2 diskutiert wurde, hat die elektrische Ladung der Wasserinhaltsstoffe einen wesentlichen Einfluss auf die Rückhaltung durch Nanofiltrationsmembranen. Um die Rückhaltungsmechanismen unabhängig von elektrostatischen Effekten untersuchen zu können, werden zunächst elektrisch ungeladene organische Spurenstoffe betrachtet.

Zur Untersuchung, wie sich von der Struktur sehr ähnliche Moleküle bei der Nanofiltration verhalten, wurden insbesondere Stoffe aus den Gruppen der Triazin- und Harnstoffderivate ausgewählt. Diese besitzen Aminogruppen, die allerdings nur bei sehr kleinen pH-Werten (< 3), die bei der Trinkwasseraufbereitung nicht von Bedeutung sind, protonieren und so eine elektrische Ladung annehmen (vergl. Kap. 5.1.4).

Des Weiteren sind die in diesem Kapitel untersuchten Pflanzenschutzmittel sehr unpolar, was sich in der sehr geringen Wasserlöslichkeit widerspiegelt.

Bei der Auswahl der Substanzen wurde außerdem sowohl deren Relevanz für die Trinkwasseraufbereitung als auch ihre Analysierbarkeit berücksichtigt. Die meisten hier untersuchten Pestizide können nach vorheriger Festphasenanreicherung mit Hilfe der High-Pressure-Liquid-Chromatography (HPLC) analysiert werden, während speziell einige chlorierte Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Gaschromatographie nachgewiesen werden (Anhang 4). Ein wesentlicher Vorteil dieser Analysenmethoden liegt darin, dass die Substanzen gleichzeitig in einem Gemisch vorliegen können. So kann gewährleistet werden, dass bei den Messungen der Membranrückhaltungen der verschiedenen Substanzen die exakt gleichen Versuchsbedingungen herrschen.

Zunächst wurde die Rückhaltung von 9 Pflanzenschutzmitteln durch die drei Membranen untersucht. Wie in Abb. 5.1 zu erkennen ist, ist die Reihenfolge der Rückhaltungen der hier untersuchten Substanzen an jeder Membran nahezu identisch. Die einzigen Ausnahmen bilden Terbutylazin bzw. Metazachlor bei der Membran NF200 und Ethofumesat bzw. Atrazin bei der Membran PVD1. Da es sich trotz der für die Trinkwasseraufbereitung sehr hohen Zulaufkonzentrationen von ca. 5 µg/l um eine sehr empfindliche Spurenstoffanalytik handelt, könnten diese Abweichungen von der Reihenfolge auf Messfehler zurück zu führen sein. Dies ist auch an den im Diagramm

eingetragenen Fehlerbalken zu erkennen, die sich aus einer Messungenauigkeit der Spurenstoffanalytik von 3% ergeben.

In einer weiteren Messung der Rückhaltungen wurden deutlich mehr Substanzen untersucht (Abb. 5.2). Auch bei dieser Messung ist zu erkennen, dass die Reihenfolgen der Rückhaltungen der einzelnen Stoffe an den Membranen, sieht man von der Membran PVD1 ab, bis auf wenige Ausnahmen die Gleichen sind und gut mit den Reihenfolgen der ersten Messung übereinstimmen. Insbesondere die Triazinderivate zeigen bei allen Membranen die gleiche Reihenfolge wie bei der ersten Messung. Der Grund für einige Differenzen der Reihenfolge der Rückhaltung ist vermutlich die organische Hintergrundkonzentration des Versuchswassers, die in den Chromatogrammen der HPLC- und GC-Analysen ein störendes „Hintergrundrauschen“ verursachen, wodurch die Genauigkeit der Analyse herabgesetzt wird. Dies macht sich insbesondere bei kleinen Konzentrationen bemerkbar, was bei den Rückhaltungen durch die Membran PVD1 zu erkennen ist. Da für eine genauere Fehleranalyse zahlreiche, zusätzliche und aufwändige Messungen notwendig sind, wurde auf eine solche verzichtet.

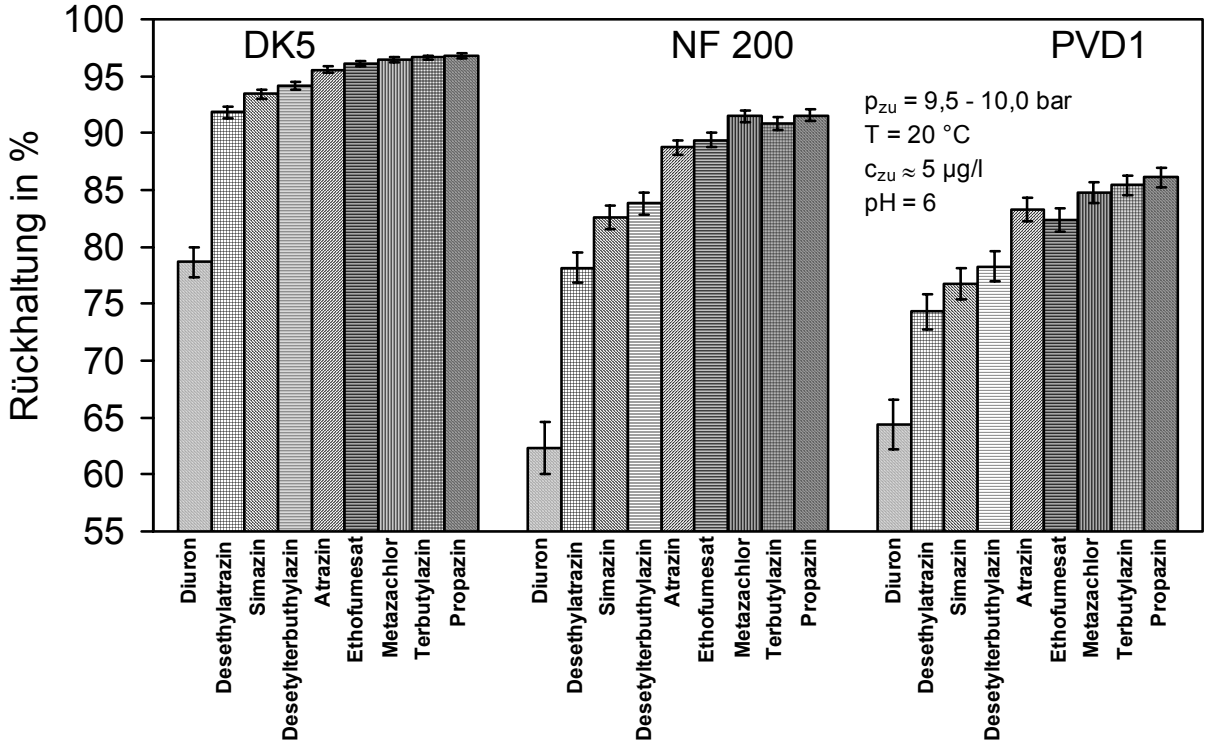
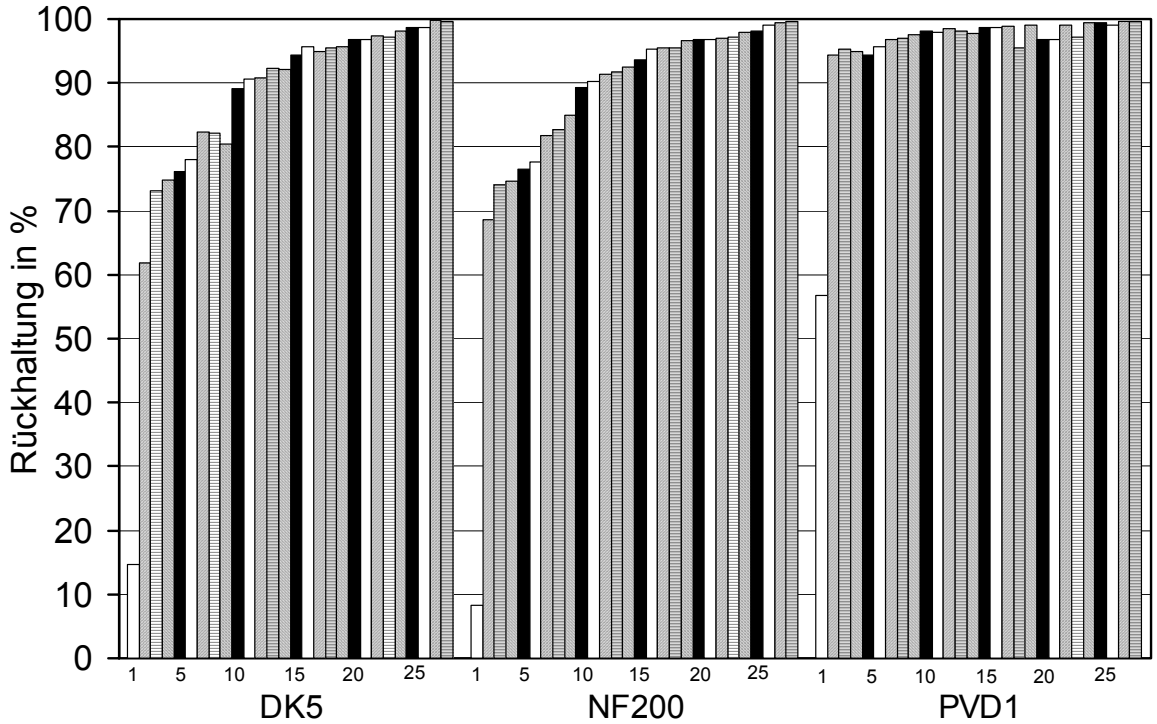


Abb. 5.1: Rückhaltung von rel. unpolaren Pestiziden (Versuchswasser: Mülheimer Leitungswasser nach Ionenaustausch und Umkehrosmosebehandlung [c_{DOC} < 0,2 mg/l])

Auffällig ist weiter, dass sich die Beträge der Rückhaltungen der einzelnen Membranen von denen in Abb. 5.1 unterscheiden. Während bspw. bei der ersten Messung (Abb. 5.1) die Membran PVD1 die kleinsten Rückhaltungen aufwies, zeigt sie bei der zweiten Messung (Abb. 5.2) die größten Rückhaltungen. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte darin liegen, dass die Membranblätter unterschiedlichen Lieferungen bzw. Chargen entstammen. Bei der Membran NF 200 ist ebenfalls eine höhere Rückhaltung, verglichen mit der ersten Messung, zu erkennen. Da es sich bei den Membranen um Membranblätter aus der selben Lieferung handelt, könnte für den Unterschied eine Inhomogenität des Membranmaterials verantwortlich sein. Auf die Tatsache, dass sich die Versuchswässer unterscheiden (1. Messung: Aufbereitetes Mülheimer Leitungswasser; 2. Messung: Aufbereitetes Duisburger Leitungswasser) sind die Unterschiede vermutlich nicht zurückzuführen, da der Einfluss der organischen



1 Dichlobenil	8 Methabenzthiazuron	15 Simazin	22 Atrazin
2 Chloroxuron	9 Neburon	16 Desethylterbutylazin	23 Bromophosmethyl
3 Chlorbromuron	10 Metoxuron	17 Ethidimuron	24 Terbutylazin
4 Diuron	11 Desethylatrazin	18 Ethofumesat	25 Propazin
5 Fenuron	12 Buturon	19 Lindan	26 Karbutilat
6 Monolinuron	13 Isoproturon	20 Bromophosethyl	27 Metolachlor
7 Chlortoluron	14 Thiazafluron	21 Chlorpyriphosmethyl	28 Metazachlor

Abb. 5.2: Rückhaltung von rel. unpolaren Pestiziden, sortiert nach den Rückhaltungen der Membran NF200 (Versuchswasser: Duisburger Leitungswasser nach Bidestilation und Aktivkohlefiltration [c_{DOC} < 0,2 mg/l])

Hintergrundbelastung aufgrund der kleinen Konzentrationen wahrscheinlich vernachlässigbar ist. Die Tatsache, dass die Reihenfolge der Höhe der Rückhaltungen von der Membran unabhängig sind, macht den Einfluss der Stoffeigenschaften der Pestizide deutlich. Die Stoffeigenschaften und ihr Einfluss auf die Rückhaltung werden daher im folgenden näher untersucht. Dabei werden insbesondere die verschiedenen Stoffklassen differenziert betrachtet.

Die obigen Versuche wurden bei relativ hohen transmembranen Drücken durchgeführt. Dadurch ist es möglich, zunächst nur den konvektiven Transport zu betrachten (Kap. 5.4). Wie die Ergebnisse an der halbtechnischen Pilotanlage zur Aufbereitung von Elbuferfiltrat zeigen, unterscheidet sich die Reihenfolge der Rückhaltungen bei praxisrelevanten transmembranen Drücken nicht (Kap. 7).

5.1 Untersuchung der Einflüsse von Moleküleigenschaften

5.1.1 Molekulargewicht

Wie bereits in Kap. 2.3 festgestellt wurde, korreliert die Rückhaltung mit dem Molekulargewicht oft dann, wenn sich die Molekülstrukturen der betrachteten Substanzen nicht wesentlich voneinander unterscheiden bzw. wenn sie der selben chemischen Stoffgruppe angehören. Abb. 5.3 zeigt, dass bei Betrachtung aller hier untersuchten Stoffe keine Korrelation zwischen dem Molekulargewicht und der Rückhaltung existiert. Wird dagegen nur die Stoffgruppe der Triazinderivate betrachtet, ist eine Abhängigkeit der Rückhaltung vom Molekulargewicht eher zu vermuten. Im Vergleich zu den Triazinen unterscheiden sich die Molekülstrukturen der Harnstoffderivate deutlich voneinander (siehe Anhang 3). Dies könnte der Grund für die größere Streuung der Rückhaltungen der Harnstoffderivate sein. Es ist daher zu vermuten, dass die Rückhaltung von der Molekülgröße beeinflusst wird, das Molekulargewicht bei solch niedermolekularen Stoffen jedoch nicht der geeignete Parameter ist, sie zu beschreiben. Im nächsten Kapitel wird daher untersucht, ob die Rückhaltung mit den Molekülgrößen korreliert, die mit Hilfe eines Molekülmodellierungsprogramms berechnet werden.

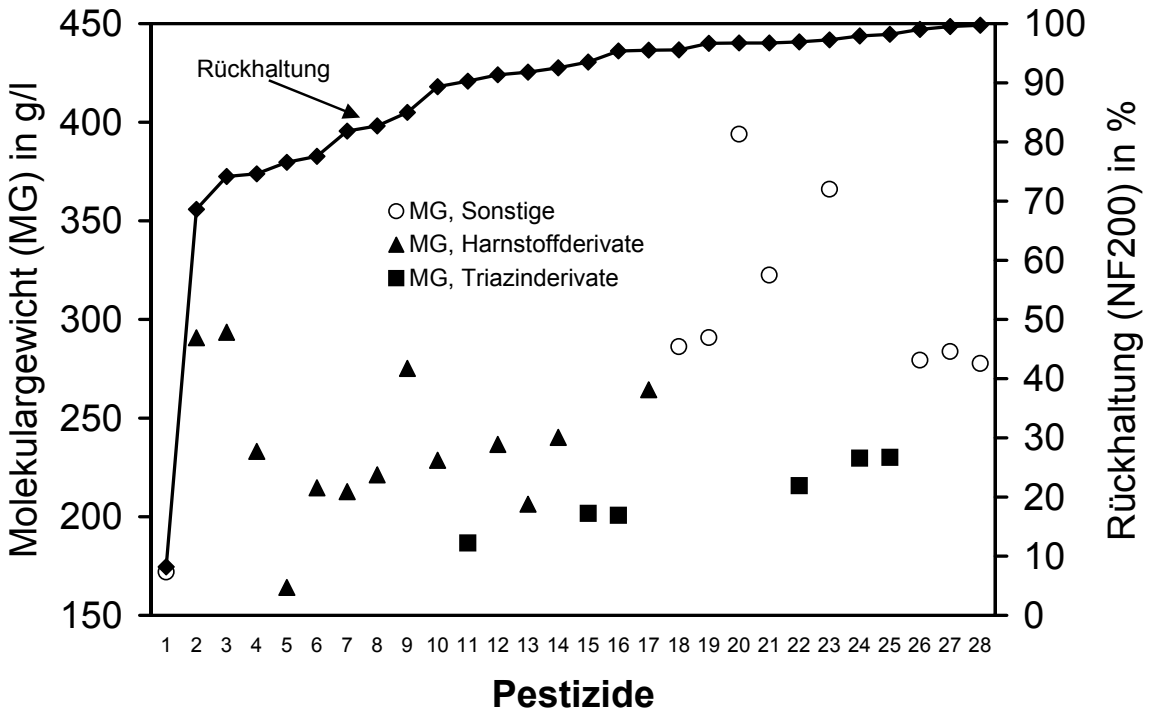


Abb. 5.3: Molekulargewicht und Rückhaltung (Membran NF200, vergl. Abb. 5.2) der untersuchten Pestizide (geordnet nach Rückhaltung)

5.1.2 Molekülgröße

Zur Auswertung des Einflusses der Molekülgröße wurden diese mit Hilfe eines Molekülmodellierungsprogramms[1] berechnet. Abb. 5.4 zeigt die so ermittelten Maße der Substanzen, die in der ersten Messung (Abb. 5.1) untersucht wurden. Die Moleküle wurden dazu in ihrer Längsachse so ausgerichtet, dass auf ihr die am weitesten entfernten Atome liegen. Eine Korrelation dieser Größen mit den Rückhaltungen ist nicht zu erkennen. Weder für die Breite des Moleküls (Breite > Höhe), die für eine sterische Behinderung verantwortlich ist, wenn es sich um runde Porenöffnungen in der Membran handelt, noch für die Höhe der Moleküle, die im Fall von spaltförmigen Poren für die Trennung verantwortlich ist (vergl. Abb. 5.5)

[1] Molecular Modeling Pro Rev. 3.01 der Firma NorGwyn Montgomery Software™ Inc.

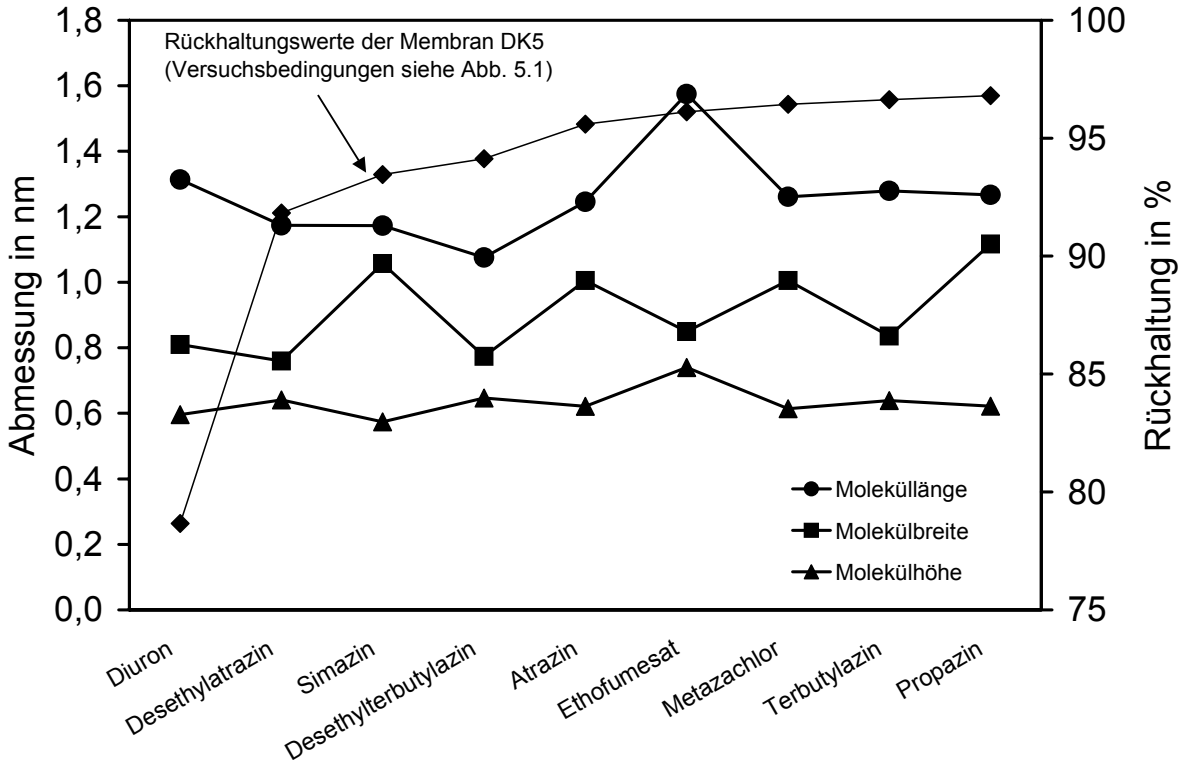


Abb. 5.4: Molekülabmessungen der untersuchten Pestizide

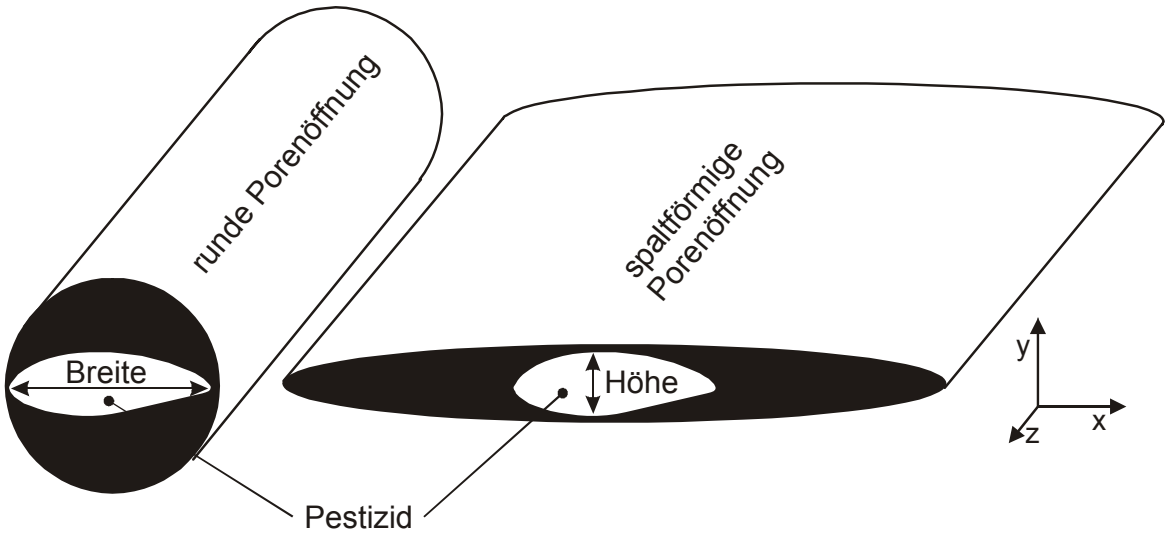


Abb. 5.5: Schematische Darstellung von sterischen Behinderungen bei runden und spaltförmigen Porenöffnungen

Es ist unwahrscheinlich, dass die Moleküle genau in der oben angenommenen Ausrichtung auf die Membran treffen bzw. an die Porenöffnungen gelangen (Längsachse der Moleküle senkrecht zur Membranoberfläche). Daraus resultiert, dass für die Rückhaltung nicht genau die Abmessungen der Längen, Breiten oder Höhen verantwortlich sein können. Es wurden daher die Abmessungen der Stoffe für 16 mögliche, räumliche Ausrichtungen berechnet. Dabei wurden die Stoffe jeweils in 30 Grad-Schritten um die x- und y-Raumkoordinate gedreht (vergl. Abb. 5.5) und für jede Stellung die Höhe in y-Richtung bzw. die Breite in y-Richtung berechnet. Die Länge (Ausdehnung in z-Richtung) wurde nicht berücksichtigt, da sie nicht von Bedeutung ist, wenn die x-y-Ebene der Ausrichtung der Membranoberfläche entspricht. Aus den Abmessungen dieser 16 Stellungen wurde dann der Mittelwert der Molekülbreiten (relevant bei runder Porenöffnung) bzw. der Molekülhöhen (relevant bei spaltförmiger Porenöffnung) ermittelt. In Abb. 5.6 ist zu erkennen, dass auch hier keine Korrelation mit den Rückhaltungen vorliegt. Dies gilt auch für die jeweils kleinste Höhe bzw. Breite der 16 Stellungen.

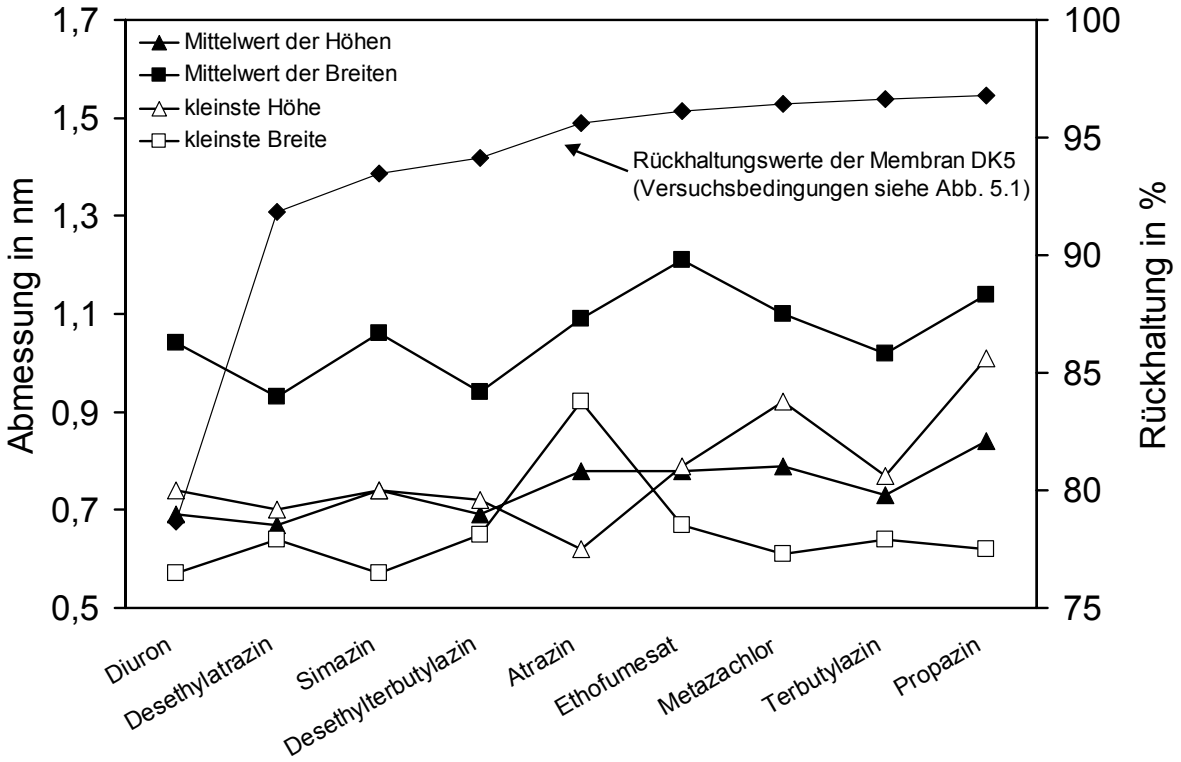


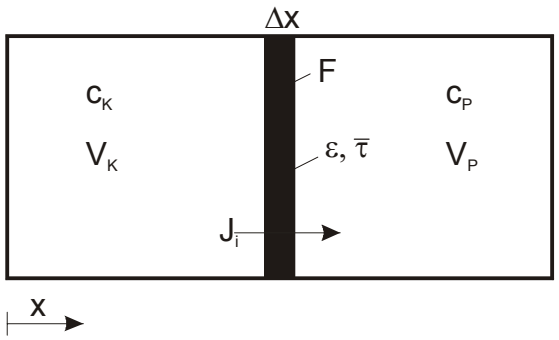
Abb. 5.6: Molekülabmessungen der untersuchten Stoffe, die sich aus 16 möglichen Stellungen ergeben

5.1.3 Diffusionskoeffizienten in Wasser

Die meisten der untersuchten Pflanzenschutzmittel enthalten in ihren Molekülen die relativ stark elektronegativen Stickstoff- und Sauerstoffatome, die zu Wasserstoffbrückenbindungen neigen (JOHANNSEN (1993)). Infolge der sich dabei ausbildenden Hydrathüllen können sich die bei der Membranfiltration wirksamen Molekülabmessungen von den oben berechneten unterscheiden. Die Abmessungen der Moleküle mit ihren Hydrathüllen lassen sich nicht berechnen bzw. modellieren. Sie können aber über Diffusionskoeffizienten in Wasser abgeschätzt werden. Je kleiner die Diffusionskoeffizienten sind, desto größer ist der Widerstand, der das umgebende Wasser der Bewegung des Moleküls entgegensetzt. Dieser Widerstand ist von der Molekülgröße bzw. -form abhängig. Eine oft benutzte Methode, um einen Molekülradius mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten abzuschätzen, ist daher die Anwendung der Stokes-Einstein-Gleichung, bei der vorausgesetzt wird, dass die Stokes'sche Gleichung zur Berechnung des Strömungswiderstandes von Kugeln auch auf Moleküle angewendet werden kann (Atkins (1990)).

Die Diffusionskonstanten der untersuchten Pestizide sind nicht bekannt. Heutige, moderne Verfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bspw. mit Hilfe von Lichtbeugungsverfahren können aufgrund der kleinen Konzentrationen der schlecht löslichen Pestizide nicht angewendet werden. Es wurde daher versucht, sie mit Hilfe einer Diffusionstestzelle zu messen. Sie besteht prinzipiell aus zwei Kammern, die zur Verhinderung eines konvektiven Stofftransportes durch eine poröse Sinterglasscheibe voneinander getrennt sind, deren Porenabmessungen wesentlich größer sind als die der zu untersuchenden Substanzen (Abb. 5.7). Liegen in den beiden Kammern Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen einer Substanz vor, wird sie durch die Sinterglasscheibe von der höher konzentrierten Seite in die Kammer mit der geringeren Konzentration diffundieren. Rührer sorgen dabei dafür, dass ein Konzentrationsgradient idealer weise nur in der Sinterglasscheibe auftritt. Sind die Porosität, die Fläche, die Tortuosität und die Dicke der Sinterglasscheibe bekannt, kann aus der Abnahme bzw. der Zunahme der Konzentrationen über der Zeit der Diffusionskoeffizient nach Gl. 5.1 bestimmt werden. Bei den üblichen Bauweisen dieser Diffusionstestzellen ist das Fassungsvermögen der beiden Kammern aus konstruktiven Gründen relativ klein. Aufgrund der notwendigen Spurenstoffanalytik, für die je nach Konzentration

mindestens 500 ml Probenvolumen erforderlich ist, ist eine solche Testzelle zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Pestiziden nicht geeignet. Aus diesem Grund wurde die in Abb. 5.8 skizzierte Testzelle verwendet. Es handelt sich dabei um ein Glasbecken mit einem Fassungsvermögen von ca. 80 l, das durch eine PVC-Wand in zwei Kammern unterteilt ist. In die PVC-Wand sind vier Sinterglasscheiben mit einer Fläche von insgesamt ca. 450 cm² und einer Dicke von 5 mm eingelassen. Die genauen Daten (Porosität, mittlere Tortuosität) der Sinterglasscheibe sind nicht bekannt. Sie können jedoch mit Hilfe eines Diffusionsversuches, der mit einer Substanz durchgeführt wird, deren Diffusionskoeffizient bekannt ist, ermittelt werden.



Δx	Sinterglasdicke
F	Sinterglasfläche
ε	Porosität
$\bar{\tau}$	mittlere Tortuosität
c_K	Konzentratkonzentration
c_P	Permeatkonzentration
V_K	Konzentratvolumen
V_P	Permeatvolumen

Abb. 5.7: Schematische Darstellung einer Diffusionstestzelle

Gl. 5.1 $$D_i = -\frac{\bar{\tau} \cdot \Delta x}{F \cdot \varepsilon \cdot t} \cdot \frac{V_P \cdot V_K}{V_P + V_K} \cdot \ln \frac{c_K - c_P}{c_{K0} - c_{P0}}$$

Index 0 = zur Zeit t = 0

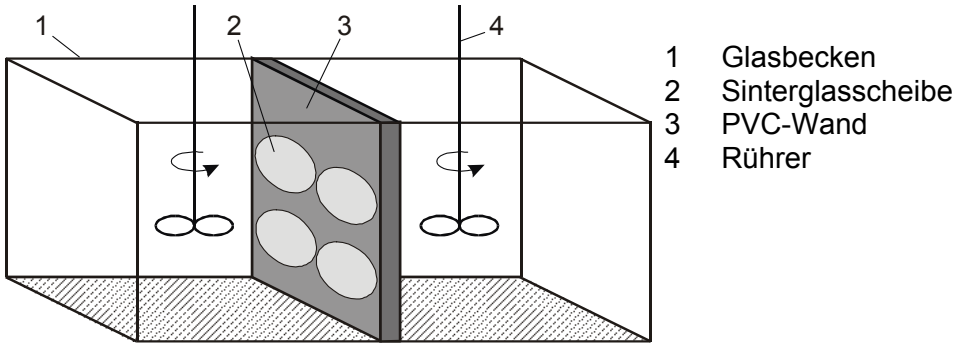


Abb. 5.8: Testzelle zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Pestiziden

Zur Ermittlung, ob die mit Hilfe von Diffusionskoeffizienten bestimmbaren Molekülgrößen für die Rückhaltung verantwortlich sind, sind die absoluten Werte der Diffusionskoeffizienten nicht erforderlich. Es reicht die Information aus, wie sie sich relativ zueinander verhalten. Da die unbekannten Größen der Porosität und der mittleren Tortuosität bei der Berechnung für jede Substanz gleiche Faktoren darstellen, sind sie zur Bestimmung der relativen Größen der Diffusionskoeffizienten nicht erforderlich, so dass sie nicht mit Hilfe von Vorversuchen ermittelt werden müssen. Als Maß für den Diffusionskoeffizient bzw. die Molekülgröße wird daher die Konzentrationszunahme in einer bestimmten Zeit herangezogen. Je höher das Verhältnis der Diffusatkonzentration zur Konzentratkonzentration ist, desto größer ist der Diffusionskoeffizient und desto kleiner ist der wirksame Molekülradius. Abb. 5.9 zeigt die Konzentrationsverhältnisse der untersuchten Pestizide nach einer Versuchsdauer von 14 Tagen. Auf der Abszisse sind die Pestizide in der Reihenfolge ihrer Rückhaltungen durch Nanofiltrationsmembranen (vergl. Abb. 5.2) aufgetragen. Wenn der Diffusionskoeffizient bzw. die daraus ermittelbare wirksame Molekülgröße für die Höhe der Rückhaltung durch Nanofiltrationsmembranen verantwortlich ist, sollte das Verhältnis der Diffusat- zur Konzentratkonzentration mit steigender Rückhaltung durch Nanofiltrationsmembranen abnehmen. In Abb. 5.9 ist eine solche Abhängigkeit aufgrund der Streuung der Messwerte nicht eindeutig zu erkennen. Dies gilt auch, wenn die beiden Stoffgruppen der Harnstoff- und Triazinderivate getrennt betrachtet werden. Zumindest tendenziell nimmt jedoch das Verhältnis von Diffusat- zur Konzentratkonzentration mit steigender Rückhaltung ab. Dies zeigt auch die negative Steigung der Ausgleichsgeraden.

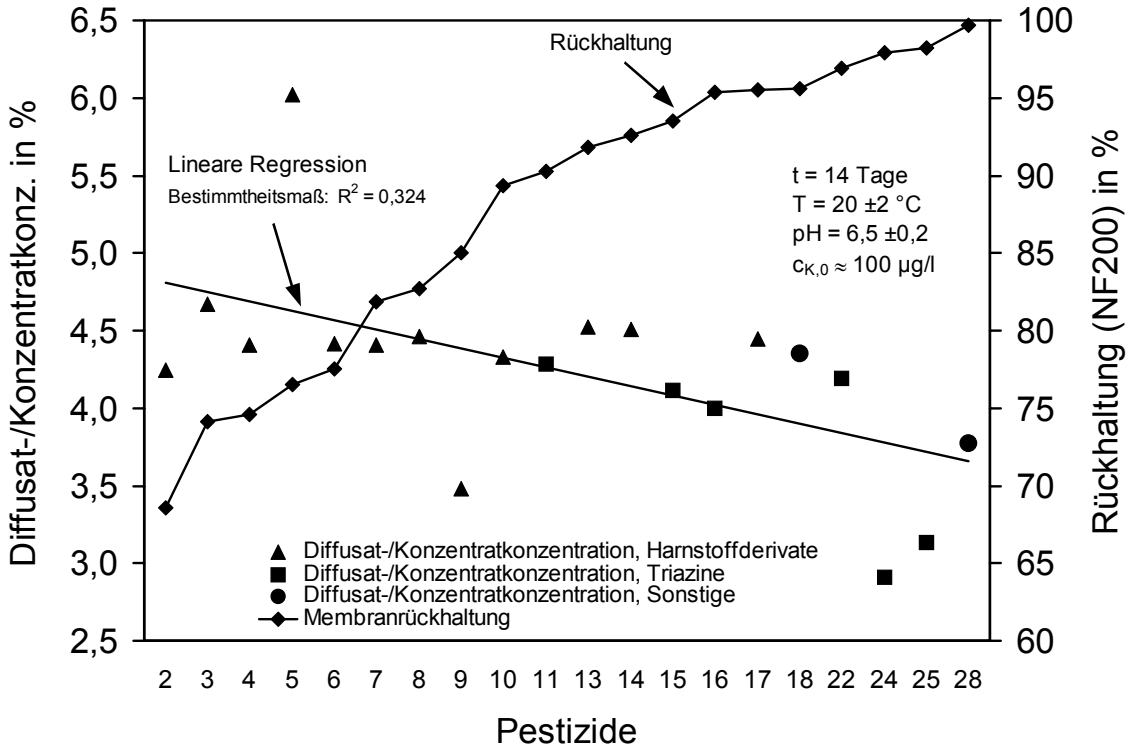


Abb. 5.9: Verhältnis der Diffusat- zur Konzentratkonzentration nach einer Versuchsdauer von 14 Tagen. Die Pestizide sind in der Reihenfolge ihrer Rückhaltungen durch Nanofiltrationsmembranen (NF200) aufgetragen (vergl. Abb. 5.2).

Der Grund für die große Streuung der Messwerte könnte in einer Degradation der Pestizide während der relativ langen Versuchszeit liegen. Aufgrund der vergleichsweise sehr geringen Diffusatkonzentrationen kann die Degradation nicht mit einer Massenbilanz überprüft werden. Für die Degradation könnten sowohl biologische als auch hydrolytische Prozesse verantwortlich sein. Um biologische Prozesse ausschließen zu können, können dem Versuchswasser prinzipiell Biozide zudosiert werden. Oxidierend wirkende anorganische Biozide (bspw. Chlor und Ozon) kommen jedoch nicht in Frage, da sie auch die Pestizide oxidieren. Dies gilt auch für die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Natriumbisulfit als reduzierendes Biozid ändert den pH-Wert des Wassers während der gesamten Versuchsdauer, so dass es nicht möglich ist, einen konstanten pH-Wert einzustellen. Dagegen wirken organische Biozide nur spezifisch auf einzelne Bakterienarten, so dass vor dem Einsatz dieser Stoffe aufwändige Vorversuche durchzuführen wären. Eine andere Möglichkeit, die Degradation zu minimieren, besteht darin, die Versuchsdauer zu reduzieren. Dies kann durch eine Erhöhung der Konzentratkonzentration erreicht werden. Aufgrund der

geringen Löslichkeiten der Pestizide ist eine weitere Steigerung der Konzentrationen jedoch nur in einem begrenzten Ausmaß möglich.

Eine weitere Fehlerquelle stellt die relativ große, innere Oberfläche der Sinterglasscheiben aufgrund von Adsorptionseffekten dar. Zur Minimierung dieses Effektes sind größere Konzentrationen auf der Diffusatseite der Testzelle wünschenswert, die mit längeren Versuchzeiten und ebenfalls höheren Konzentratkonzentrationen erreicht werden können.

5.1.4 Elektrische Ladung

Die meisten der untersuchten Pestizide enthalten Stickstoffatome, die für den basischen Charakter der Verbindungen verantwortlich sind. Im sauren pH-Bereich können sie daher protonieren, wodurch sie eine positive elektrische Ladung annehmen. Die Dissoziationskonstanten der stickstoffhaltigen Pestizide konnten in der Literatur nur für sehr wenige Stoffe gefunden werden (Tab. 5.1). Für diese Stoffe liegen die pK_S-Werte deutlich unter zwei. Das bedeutet, dass sie im für die Trinkwasseraufbereitung relevanten pH-Bereich praktisch neutral vorliegen und elektrostatische Effekte die Rückhaltung durch Nanofiltrationsmembranen nicht beeinflussen.

Tab. 5.1: Dissoziationskonstanten einiger Pestizide

Substanz	**pK_S**
Atrazin	1,68 (U.S. DEPT. OF AGRICULTURE (2000))
Propazin	1,85 (PERRIN (1972))
Simazin	1,62 (U.S. DEPT. OF AGRICULTURE (2000))

Da für die anderen untersuchten stickstoffhaltigen Pestizide keine Daten der Dissoziationskonstanten aus der Literatur zur Verfügung stehen, wurde ihre Wasserlöslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert als Maß für die Protonierung ermittelt (Wenn kleinere pH-Werte zu einer stärkeren Protonierung der Pestizide führen, muss sich die Wasserlöslichkeit infolge der stärkeren Polarität der Stoffe erhöhen). Zur Messung der Wasserlöslichkeit wurden zwei 100 ml-Messkolben mit 50 ml

entionisiertem Wasser gefüllt. Zu diesem Wasser wurden die Pestizide als Gemisch im Überschuss hinzugegeben und mit Hilfe von Salzsäure bzw. Natronlauge wurde ein pH-Wert von 4 bzw. 10 eingestellt. Anschließend wurden die Kolben bei ständigem Rühren auf eine Temperatur von ca. 50°C erwärmt. Nach sieben Tagen wurde die Temperatur für weitere 3 Tage auf ca. 20°C abgesenkt. Während der gesamten Zeit wurde der pH-Wert täglich kontrolliert und ggf. korrigiert. Dann wurde der Überstand der Lösungen über Glasfaserfilter filtriert, gewogen und zur Verhinderung des Ausfallens bei der kühlen, dunklen Lagerung bis zur Analyse auf 500 ml mit entionisiertem Wasser aufgefüllt.

Wie in Abb. 5.10 zu erkennen ist, stimmen die so bestimmten Wasserlöslichkeiten gut mit den Literaturwerten überein. Ein Unterschied der Löslichkeit bei den pH-Werten 4 und 10 kann nicht beobachtet werden. Da sich die anderen in dieser Arbeit untersuchten stickstoffhaltigen Pestizide von ihrer Struktur nicht wesentlich voneinander unterscheiden, wird davon ausgegangen, dass auch sie im betrachteten pH-Bereich praktisch nicht in protonierter Form vorliegen.

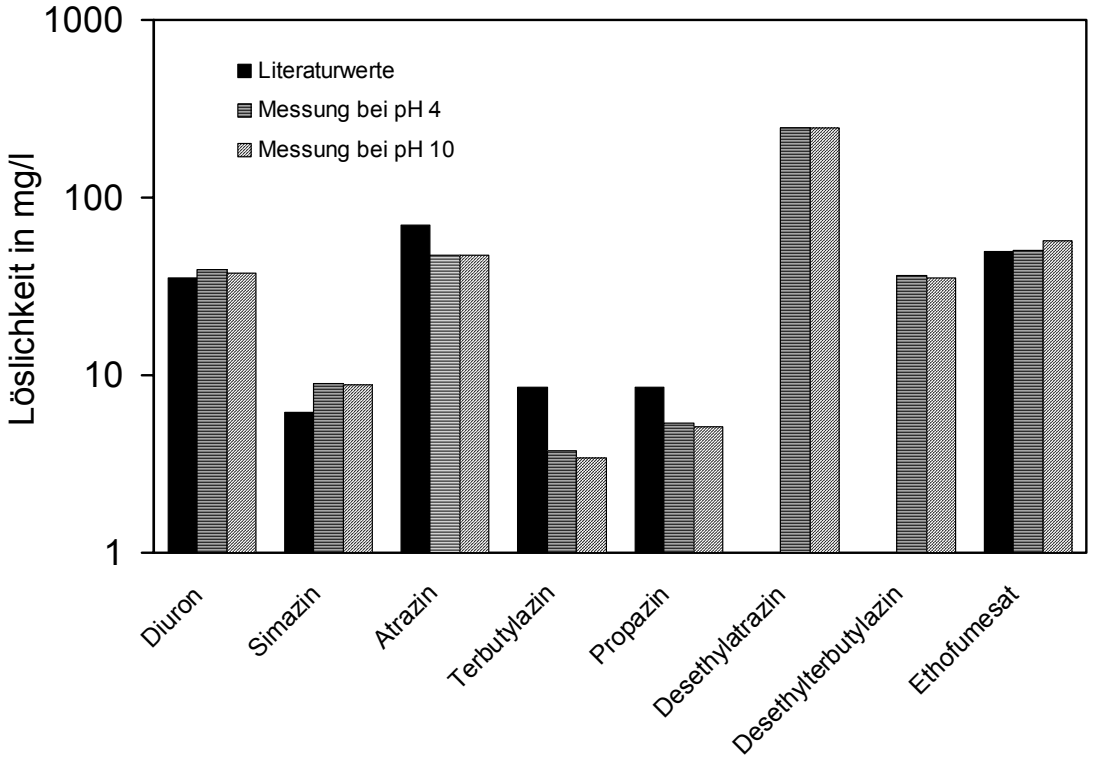


Abb. 5.10: Wasserlöslichkeit verschiedener, stickstoffhaltiger Pestizide in Abhängigkeit vom pH-Wert (Literaturwerte aus PERKOW (1997) [pH 6-8])

5.1.5 Dipolmoment

VAN DER BRUGGEN (1998) postulierte eine Abhängigkeit der Rückhaltung vom Dipolmoment infolge einer Ausrichtung der Moleküle an den Poreneingängen. Danach sollte die Rückhaltung mit steigenden Dipolmoment sinken (vergl. Kap. 2.3).

In Abb. 5.11 sind die Dipolmomente der untersuchten Stoffe dargestellt, die der Literatur entnommen wurden bzw. mit Hilfe des Programms zur Molekülmodellierung berechnet wurden. Zunächst ist zu erkennen, dass die berechneten und die der Literatur entnommenen Werte zum Teil stark voneinander abweichen. Eine Abhängigkeit der Rückhaltung vom Dipolmoment ist jedoch weder für die berechneten noch für die aus der Literatur entnommenen Werte zu erkennen.

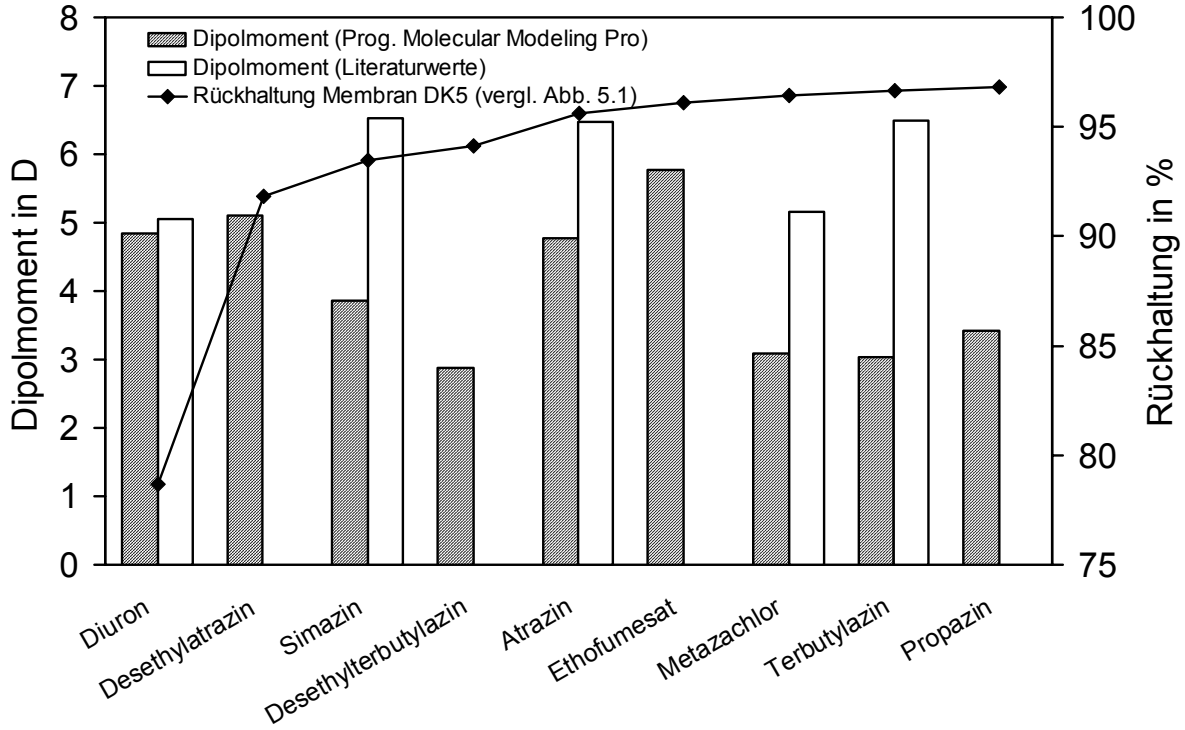


Abb. 5.11: Dipolmomente in Debye der untersuchten Stoffe (Literaturwerte aus PERKOW (1997))

5.1.6 Adsorptionsvermögen an der Membran

In Vorversuchen konnte gezeigt werden (Anhang 5), dass eine Anreicherung der Pestizide auf der Membranoberfläche und die damit verbundene Entnahme aus dem System nicht für die Rückhaltung verantwortlich ist. Eine mengenmäßig kaum messbare, geringe Adsorption an der Membranoberfläche kann aber den ersten Schritt des Stofftransportes durch die Membran darstellen. Ein solches Transportmodell wurde erstmals von SOURIRAJAN (1970) für Celulose Acetat Umkehrosmosemembranen aufgestellt („Preferential Sorption – Capillary Flow Model“).

Grundlegende Versuche zu Wechselwirkungen organischer Stoffe mit Polymeren, die bei der Herstellung von Umkehrosmosemembranen und teilweise auch bei Nanofiltrationsmembranen Verwendung finden, haben JIANG ET AL. (1989) durchgeführt. Dazu befüllten sie Chromatographie-Säulen mit Quarzpulver, das mit dem jeweiligen Polymer beschichtet war. Mit Hilfe der „high-performance liquid chromatography“ (HPLC) Methode berechneten sie aus den Retentionszeiten Verteilungskoeffizienten als Maß für die Adsorbierbarkeit zahlreicher org. Stoffe. Sie stellten fest, dass sich die Adsorbierbarkeiten der untersuchten Stoffe stark unterscheiden. Alle Polymere weisen jedoch für aromatische Verbindungen relativ hohe Verteilungskoeffizienten auf, was auf die ähnliche Molekülstruktur zurückgeführt werden kann. Bei der Umkehrosmose sind die Rückhaltungen für diese Stoffe in der Regel vergleichsweise gering, woraus ein Einfluss der Adsorption beim Stofftransport abgeleitet wurde. Aufgrund der sehr empfindlichen modernen Spurenstoffanalytik ist es möglich, auch sehr kleine Konzentrationsänderungen zu detektieren. Zur Untersuchung des Einflusses der Adsorption auf den Stofftransport durch Nanofiltrationsmembranen war es daher möglich, die Adsorption direkt mit Hilfe eines Batch-Versuches zu messen. Dazu wurde ein Wickelmodul mit einer Pestizidlösung beaufschlagt und 2 Stunden geschüttelt (ausführliche Versuchsbeschreibung siehe Anhang 6). Die Reduzierung der Anfangskonzentrationen in dieser Zeit kann als Maß für die Adsorption herangezogen werden. In Abb. 5.12 ist zu erkennen, dass es zu erheblichen Anlagerungen der Pestizide an die Membran kommt. Eine Korrelation mit den Membranrückhaltungen ist jedoch nicht zu erkennen (Die Pestizide sind auf der Abszisse in der Reihenfolge der Rückhaltung aufgetragen (vergl. Abb. 5.1)).

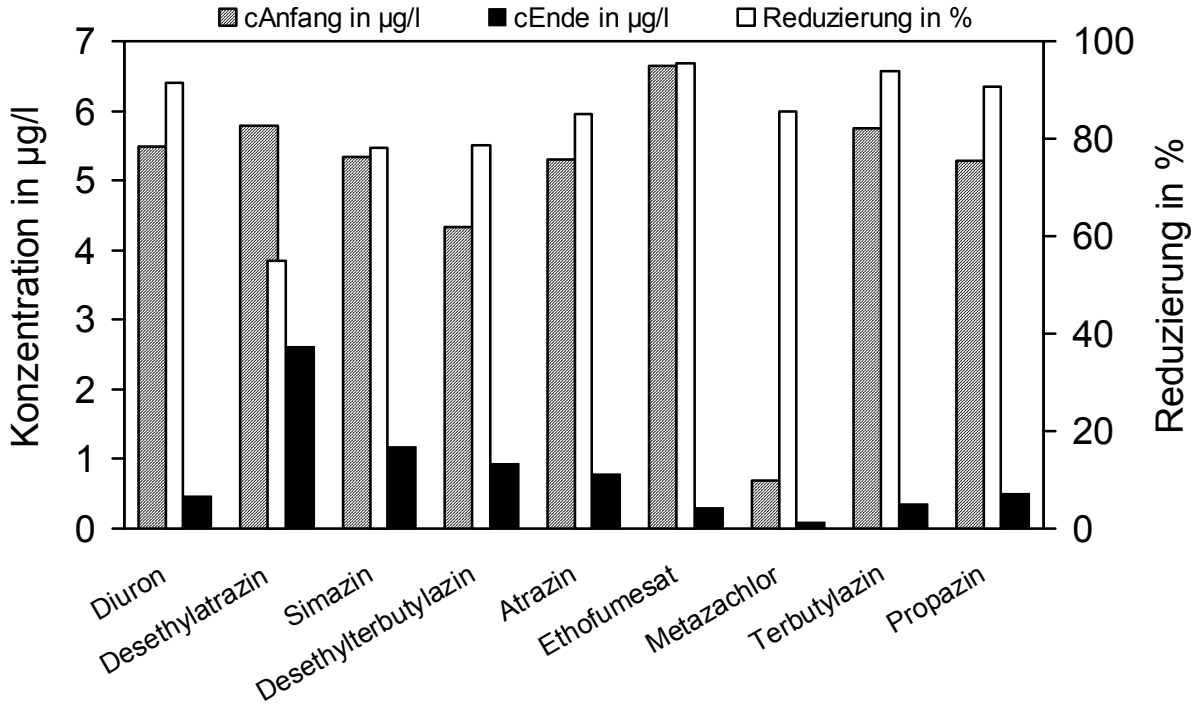


Abb. 5.12: Verringerung der Konzentration org. Spurenstoffe durch Adsorptionseffekte (pH ca. 7)

5.2 Rückhaltung in Abhängigkeit vom pH-Wert

Mit direkten Messungen bzw. Berechnungen der Moleküleigenschaften ist es nicht gelungen, einen eindeutigen Parameter zu bestimmen, der für die Rückhaltung von el. neutralen Pestiziden durch Nanofiltrationsmembranen verantwortlich ist. Der einzige Parameter, der einen Einfluss auf die Rückhaltung zumindest vermuten lässt, ist die Molekülgröße, die mit Hilfe von Diffusionskonstanten in Wasser grob abgeschätzt wurde.

Bei Untersuchungen zur Rückhaltung von Salzen konnte gezeigt werden, dass der pH-Wert neben der elektrischen Oberflächenladung von Nanofiltrationsmembranen auch deren Permeabilität beeinflusst (ROMANSKI (1994)). Dieser Effekt wird bei Ultrafiltrationsmembranen mit Quellungseffekten des Membranmaterials erklärt, wodurch es zu einer Veränderung der Porengrößen kommt. Als Ursache der Quellung wird die Dissoziation der funktionellen Gruppen des Membranmaterials genannt. In Folge dessen kommt es zu elektrostatischen Abstoßungen der Polymerketten

untereinander und zu einer vermehrten Wassereinlagerung in das Membranmaterial (OAK ET AL. (1997), GUDEMAN & PEPPAS (1995)). Da die Polymere von Nanofiltrationsmembranen ebenfalls Säure- und Basegruppen enthalten, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Effekt auch hier für die Änderung der Permeabilität verantwortlich ist.

Während bei der Rückhaltung von Elektrolyten durch Nanofiltrationsmembranen, aufgrund des dominierenden elektrostatischen Einflusses, die Porengrößenänderung wenig Beachtung findet, sollte sie bei der Rückhaltung von el. ungeladenen Substanzen einen entscheidenden Einfluss haben, wenn die Molekülgröße primär für den Stofftransport verantwortlich ist. Daraus folgt, dass die Rückhaltung dieser Stoffe bspw. bei steigender Permeabilität durch Veränderung des pH-Wertes abnehmen sollte; sich also genau entgegengesetzt zur Permeabilität verhält.

Bei Messungen der Rückhaltung von ungeladenen Pestiziden in Abhängigkeit des pH-Wertes (die pH-Wert-Einstellung erfolgte mit Salzsäure bzw. Natronlauge) kann genau dieses Verhalten beobachtet werden. Insbesondere bei den Membranen PVD1 (Abb. 5.13) und NF200 (Abb. 5.14) ist deutlich zu erkennen, dass sich die Rückhaltungen genau entgegengesetzt zu den Permeabilitäten verhalten. Bei der Membran DK5 (Abb. 5.15) ist dieser Effekt nicht so deutlich ausgeprägt. Sieht man von Diuron ab, ist aber auch bei ihr zumindest tendenziell der obige Zusammenhang zwischen der Rückhaltung und der Permeabilität zu erkennen. Beim Verlauf der Diuronrückhaltung fällt auf, dass ihr Maximum (ca. pH 9) nicht mit dem Minimum der Permeabiltät (ca. pH 7) zusammenfällt und, dass sie ein Minimum (bei pH 4) aufweist. Bei einer Wiederholung der Messung, speziell mit Diuron als Einzelstoff bei einer höheren Konzentration (so konnten die Konzentrationen mit Hilfe der Messung des spektralen Adsorptionskoeffizienten einfach bestimmt werden), lässt sich der obige Verlauf der Rückhaltung bzw. der Permeabilität nicht reproduzieren (Abb. 5.16). Stattdessen ergeben sich Verläufe, die denen der Membranen PVD1 und NF200 sehr ähnlich sind. Im Unterschied zur ersten untersuchten Membran, entstammt die Membran, mit der die Wiederholungsmessung durchgeführt wurde, einer anderen Lieferung. Ob dies der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse ist, kann jedoch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. HAGMEYER (1999) stellte jedoch ebenfalls größere Abweichungen dieses Membrantyps aus unterschiedlichen Lieferungen fest.

HAN & CHERYAN (1995) stellten für Glucose, die el. ungeladen vorliegt, ebenfalls eine Vergrößerung der Rückhaltung bei steigenden pH-Werten fest. Eine gleichzeitige Verkleinerung des Permeatvolumenstromens führten sie auf einen erhöhten osm. Druck zurück, der von der ebenfalls im Wasser befindlichen Essigsäure hervorgerufen wird, die aufgrund ihrer Dissoziation bei hohen pH-Werten besser zurückgehalten wird. Die rechnerische Überprüfung dieser These zeigt jedoch, dass die Vergrößerung des osmotischen Druckes nicht ausreicht, die Verringerung der Permeabilität zu beschreiben. Auch bei den hier untersuchten Membranen ist daher eine vom pH-Wert abhängige Änderung der Porenstruktur zu vermuten.

Aufgrund der deutlichen Korrelation der Permeabilität mit der Rückhaltung von elektrisch ungeladenen Pestiziden bei Variation des pH-Wertes kann davon ausgegangen werden, dass sterische Effekte beim Stofftransport von ungeladenen organischen Molekülen durch Nanofiltrationsmembranen einen wesentlichen Beitrag liefern.

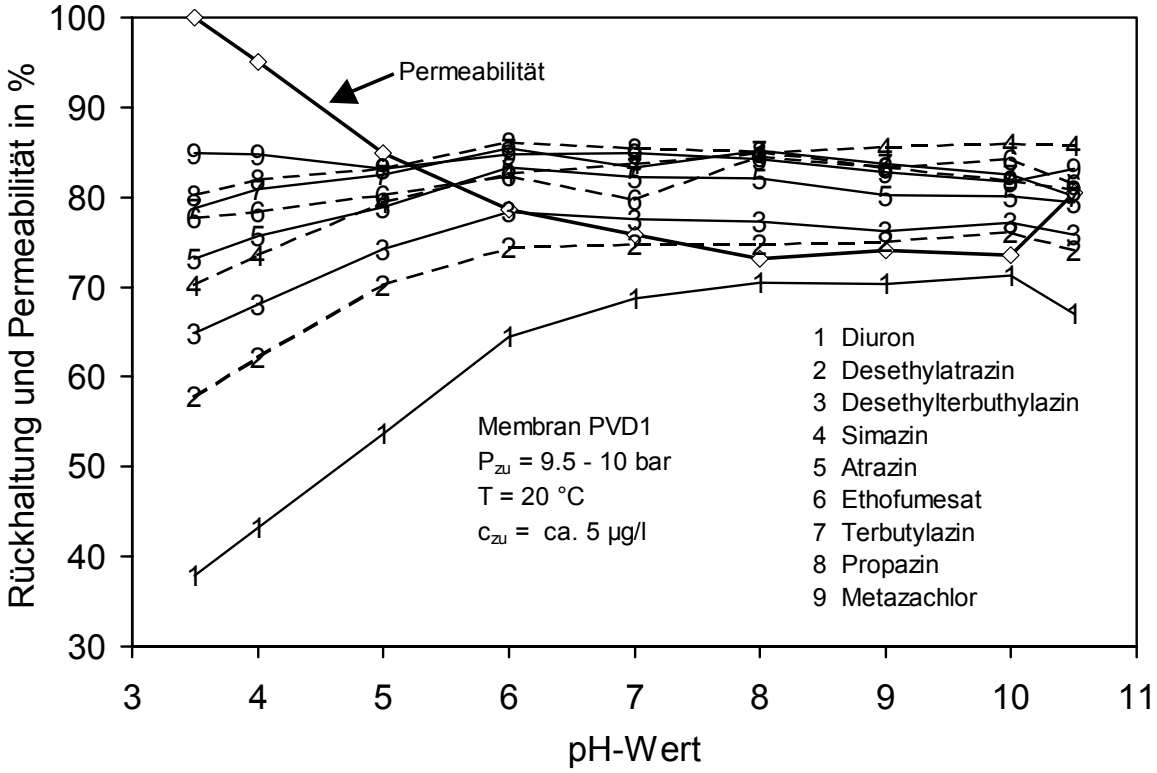


Abb. 5.13: Abhängigkeit der Rückhaltung durch die Membran PVD1 vom pH-Wert (A_{max} = 7,20 l/m²/h/bar)

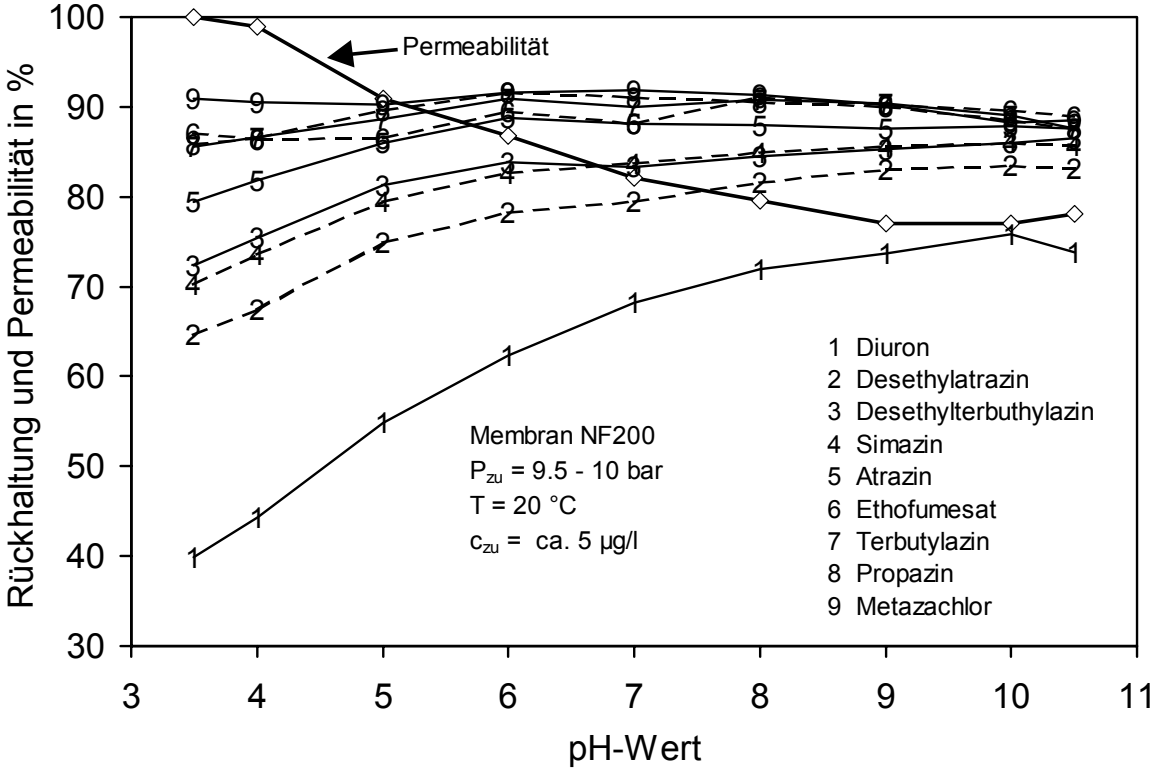


Abb. 5.14: Abhängigkeit der Rückhaltung durch die Membran NF200 vom pH-Wert (A_{max} = 8,22 l/m²/h/bar)

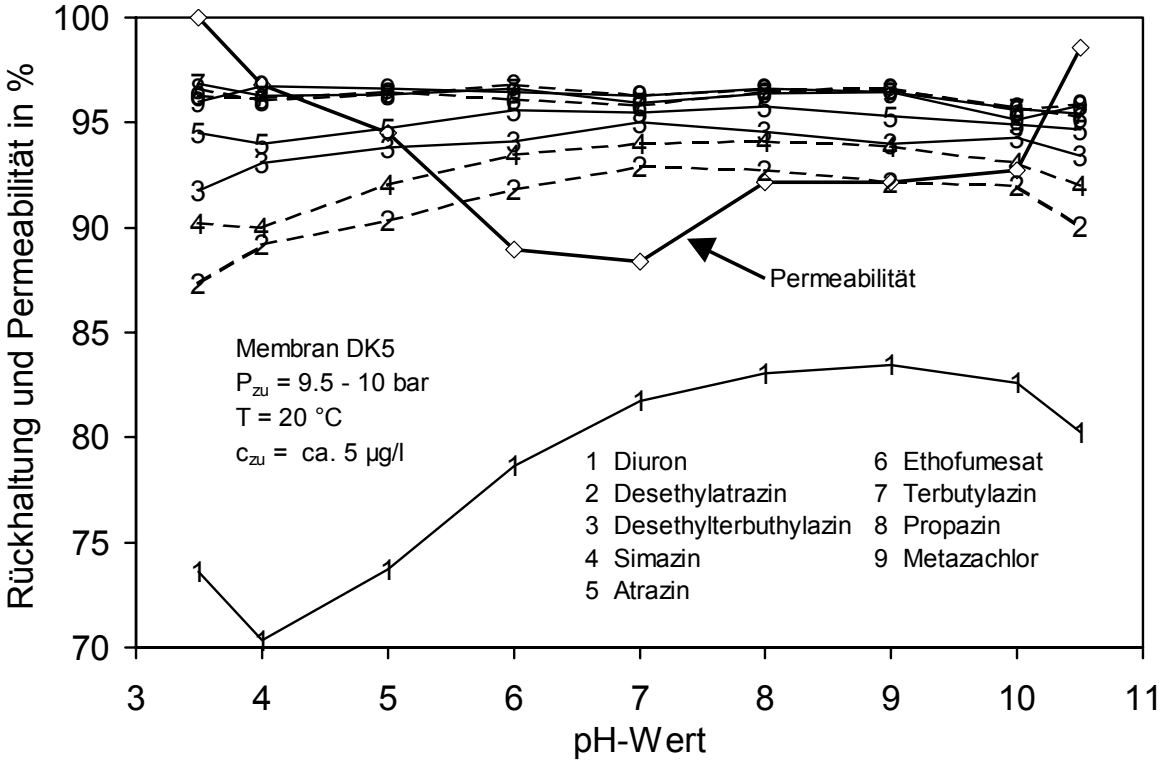


Abb. 5.15: Abhängigkeit der Rückhaltung durch die Membran DK5 vom pH-Wert (A_{max} = 3,44 l/m²/h/bar)

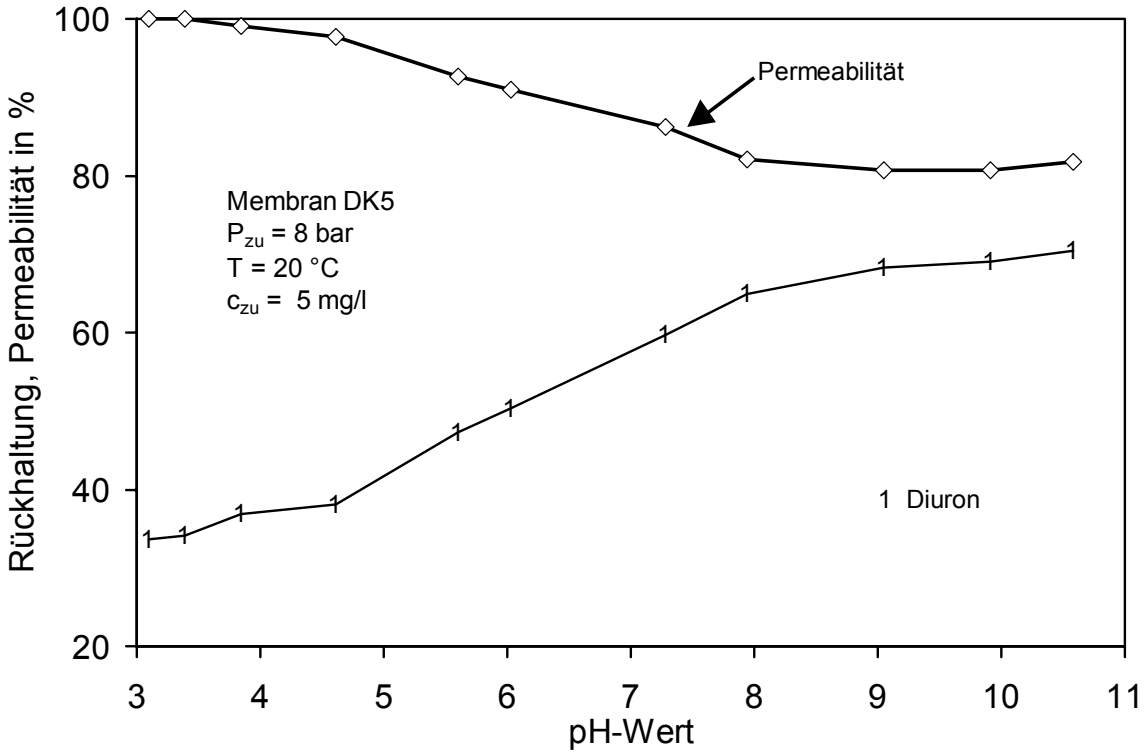


Abb. 5.16: Diuronrückhaltung und Permeabilität in Abhängigkeit vom pH-Wert (Membran DK 5, Wiederholungsmessung, A_{max} = 5,00 l/m²/h/bar)

5.3 Rückhaltung in Abhängigkeit von der Temperatur

DE WITTE (1996) untersuchte die Rückhaltung von Atrazin und Calciumchlorid durch die Membran NF200. Er stellte mit steigender Temperatur eine deutliche Abnahme der Rückhaltung von Atrazin fest, während die Rückhaltung von Calciumchlorid relativ konstant bleibt. Auch hieraus kann abgeleitet werden, dass für den Stofftransport von Atrazin andere Mechanismen als für den Stofftransport von Calciumchlorid durch die Membran verantwortlich sind. Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, könnten dies für el. ungeladene, organische Stoffe sterische Behinderungen und für Elektrolyte wie Calciumchlorid elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Membranmaterial (siehe Kap. 2.1) sein.

Wie in Abb. 5.17 zu erkennen ist, sinkt auch bei den Membranen DK5 und PVD1 die Rückhaltung deutlich mit steigender Temperatur, während die Permeabilität steigt.

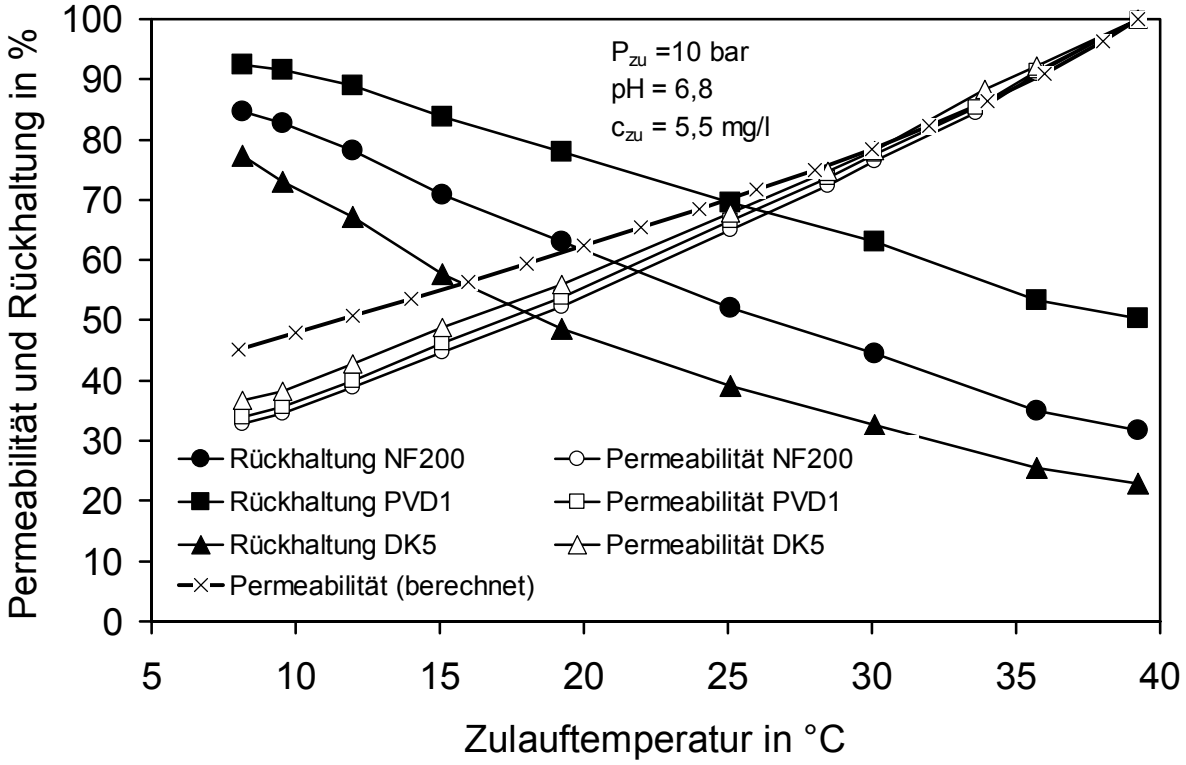


Abb. 5.17: Diuronrückhaltung und Permeabilität in Abhängigkeit der Temperatur (100% entspricht der max. Permeabiltät bei 38°C)

Bei Porenmembranen wird der Anstieg der Permeabilität bei steigender Temperatur mit der Abnahme der Viskosität des Wassers begründet. Mit Hilfe der Annahme, dass sich auch in Nanoporen eine laminare Strömung ausbildet, ist es möglich, mit Hilfe der Hagen-Poiseuille Gleichung (Gl. 5.2) die Permeabilitätsänderung A aufgrund der temperaturbedingten Viskositätsänderung (Gl. 5.3) zu berechnen.

Gl. 5.2 $$J = N \cdot \frac{\pi}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} \cdot r_p^{\,4} \quad \rightarrow \quad J \sim A \sim \frac{1}{\eta}$$ wenn N, Δp, Δx, r_p = konst.

Gl. 5.3 $$\eta = (17{,}9098 - 0{,}6003 \cdot T + 0{,}01299 \cdot T^2 - 0{,}00013 \cdot T^3) \cdot 10^{-4}$$
T [°C], η [Pa s] (WEAST ET AL. (1990))

Wie ebenfalls in Abb. 5.17 zu erkennen ist, ändern sich die gemessenen Permeabilitäten in Abhängigkeit der Temperatur stärker als die berechneten. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass noch andere Mechanismen als die

Viskositätsänderung des Wassers für die Änderung der Permeabilität verantwortlich sind. Denkbar ist beispielsweise eine Vergrößerung der Porendurchmesser mit steigender Temperatur, was auch die Abnahme der Rückhaltung erklären würde.

5.4 Rückhaltung in Abhängigkeit vom Permeatfluss

Der Stofftransport elektrisch neutraler Substanzen durch Porenmembranen setzt sich aus einem diffusiven und einem konvektiven Anteil zusammen. Während der diffusive Transport vom Permeatfluss unabhängig ist, nimmt der Konvektive proportional mit ihm zu. Bei hohen Permeatflüssen dominiert daher der konvektive Stofftransport gegenüber dem Diffusiven. Da sich die Änderung der Permeatflusses mit dem transmembranen Druck genauso wie die des konvektiven Stofftransports verhält, bleibt die Rückhaltung ab einem bestimmten Permeatfluss bzw. einem transmembranen Druck konstant. Wie in Abb. 5.18 zu erkennen ist, ist der Punkt, ab dem die Rückhaltung konstant bleibt, von der untersuchten Substanz und von der Membran abhängig. Für Propazin, das deutlich höhere Rückhaltungen als Diuron zeigt, ist die Rückhaltung durch alle Membranen ab einem Permeatfluss von ca. 30 l/m²/h konstant. Für die Rückhaltung von Diuron durch die Membran PVD1 gilt dies ab ca. 40 l/m²/h, während die Rückhaltung von Diuron durch die Membranen NF200 und DK5 erst ab ca. 50 l/m²/h konstante Werte annimmt. Wie bei der Entfernung von Salzen mit Hilfe der Nanofiltration ist daher der Permeatfluss bzw. der transmembrane Druck auch ein wesentlicher Parameter bei der Pestizidentfernung.

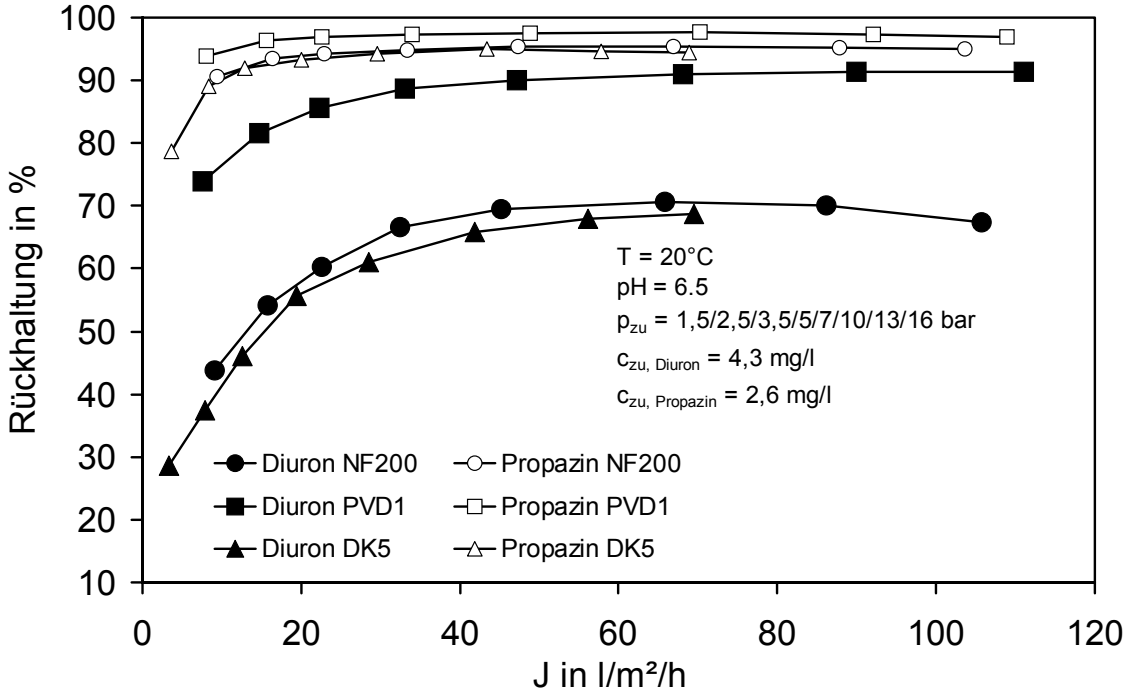


Abb. 5.18: Rückhaltung von Diuron und Propazin in Abhängigkeit des Permeatflusses

5.5 Modellierung des Stofftransportes

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, sind für den Stofftransport von elektrisch ungeladenen Substanzen durch Nanofiltrationsmembranen vermutlich in erster Linie sterische Effekte verantwortlich, die den konvektiven und diffusiven Stofftransport beeinflussen. Mit Hilfe der folgenden Porenmodelle soll untersucht werden, ob speziell für die pH-Wert-abhängige Rückhaltung eine Änderung der Porendurchmesser, die sich gleichzeitig auf den Permeatvolumenstrom auswirkt, verantwortlich gemacht werden kann.

5.5.1 Modellierung der Rückhaltung bei Annahme eines mittleren Porenradius

Dieses Modell wurde vor allem zur Beschreibung der Vorgänge bei der Ultrafiltration und der Chromatographie eingesetzt (z.B. DEEN (1987), NAKAO (1986)). BOWEN ET AL. (1997) wandten ein Porenmodell zur Beschreibung der Rückhaltung von organischen

Substanzen bei der Nanofiltration an. Ziel war die Berechnung der Abhängigkeit der Rückhaltung verschiedener Stoffe vom transmembranen Druck bzw. vom Permeatfluss. Eine Anpassung an Messwerte gelang allerdings nur, wenn der membranspezifische Quotient aus Membrandicke und -porosität für jeden Stoff angepasst wurde, obwohl nur eine Membran untersucht wurde. Physikalisch ist dies wenig sinnvoll.

Für die mathematische Herleitung des Porenmodells werden folgende Annahmen getroffen:

- Die Membran besitzt zylindrische Poren der Länge Δx.
- Alle Poren haben den gleichen Radius r_p.
- Die Porenlänge ist viel größer als der Porenradius ($\Delta x >> r_p$).
- Die Moleküle der gelösten Komponenten können als feste, runde Kugeln betrachtet werden.
- Die Konzentration der gelösten Komponenten ist so klein, dass Wechselwirkungen zwischen ihnen nicht berücksichtigt werden müssen und es zu keiner Verblockung der Poren kommt.
- In der Pore bildet sich eine Poiseuille-Strömung aus.
- Stationärer Zustand.
- Es treten nur Gradienten in Längsrichtung der Pore auf.
- Für den Stofftransport sind nur konvektive und diffusive Vorgänge verantwortlich.

Werden einzelne Poren betrachtet, ergibt sich bei Berücksichtigung von konvektiven und diffusiven Transportvorgängen für den Stoffstrom j des Stoffes i:

Gl. 5.4 $$j_i = -H_i \cdot D_{\infty,i} \cdot \frac{d\overline{c}_i}{dx} + W_i \cdot \overline{v} \cdot \overline{c}_i$$

Darin sind W_i und H_i sogenannte Hinderungsparameter, die den Einfluss der Porenwände auf den konvektiven (W) und diffusiven (H) Stofftransport beschreiben.

Um den Stoffstrom j_i auf die Membranfläche beziehen zu können (J_i), wird die Porosität (A_k) als Verhältnis der Porenquerschnittsflächen (A_p) und der Membranfläche (A_M) eingeführt.

Gl. 5.5 $$A_k = \frac{A_p}{A_M}$$

Mit

Gl. 5.6 $$J_i = A_k \cdot j_i$$

und der Geschwindigkeit in den Poren ($\overline{v}$)

Gl. 5.7 $$\overline{v} = \frac{1}{A_k} \cdot v$$

ergibt sich der auf die Membranfläche bezogene Stoffstrom der gelösten Komponenten

Gl. 5.8 $$J_i = v \cdot c_i'' = -A_k \cdot H_i \cdot D_{\infty,i} \cdot \frac{d\overline{c}_i}{dx} + W_i \cdot v \cdot \overline{c}_i$$

und nach Integration über die Dicke (Δx) der aktiven Membranschicht

Gl. 5.9 $$e^{\frac{W_i \cdot v \cdot \Delta x}{H_i \cdot A_k \cdot D_{\infty,i}}} = e^{Pe} = \frac{c_i'' - W_i \cdot c_i''}{c_i'' - H_i \cdot c_i'}$$

Nach Umstellung der Gleichung lässt sich das Verhältnis zwischen den Konzentrationen auf den beiden Membranseiten (Gl. 5.10) bzw. die Rückhaltung (Gl. 5.11) berechnen.

Gl. 5.10 $$\frac{c_i''}{c_i'} = \frac{W_i}{1 - e^{-Pe_i} \cdot (1 - H_i)}$$

Gl. 5.11 $$\boxed{R_i = 1 - \frac{W_i}{1 - e^{-Pe_i} \cdot (1 - H_i)}}$$ mit $$Pe_i = \frac{W_i \cdot v \cdot \Delta x}{H_i \cdot A_k \cdot D_{\infty,i}}$$

Wie in Kap. 5.4 diskutiert wurde, kommt es ab einem bestimmten Permeatvolumenstrom zu keiner weiteren Steigerung der Rückhaltung. Ab diesem Punkt ist der diffusive Anteil am Stofftransport vernachlässigbar klein, so dass sich die Höhe dieses Plateaus der Rückhaltung aus Gl. 5.11 für den Fall $Pe \rightarrow \infty$ berechnen lässt (Gl. 5.12):

Gl. 5.12 $$\boxed{R_{max,i} = 1 - W_i}$$

Bestimmung der Hinderungsparameter

Die Hinderungsparameter (W_i und H_i) setzten sich aus Hinderungsfaktoren des Poreneingangs (S) und des Transports innerhalb der Poren (K) zusammen (Gl. 5.13 und Gl. 5.14).

Gl. 5.13 $$W_i = S_{W,i} \cdot K_{W,i}$$ (Konvektion)

Gl. 5.14 $$H_i = S_{H,i} \cdot K_{H,i}$$ (Diffusion)

Behinderung am Poreneingang ($S_{W,i}$ und $S_{H,i}$)

Unter der Annahme, dass nur Moleküle bzw. Partikel in die Pore eindringen können, die den Porenrand nicht berühren, stellte FERRY (1936) Gl. 5.15 auf. Sie stellt das Verhältnis der zur Verfügung stehenden Porenquerschnittsfläche zur gesamten Porenquerschnittsfläche dar.

Gl. 5.15 $$S_{H,i} = (1-\lambda)^2 \quad \text{mit } \lambda = \frac{r_M}{r_P}$$ (Diffusion)

Zur Bestimmung der Behinderung am Poreneingang bei der Konvektion berücksichtigte er zudem eine radiale Geschwindigkeitsverteilung nach Hagen-Poiseuille und leitet damit folgende Gleichung ab (Gl. 5.16).

Gl. 5.16 $$S_{W,i} = 2 \cdot (1-\lambda)^2 - (1-\lambda)^4$$ (Konvektion)

Neben geometrischen Betrachtungen können Gl. 5.15 und Gl. 5.16 auch mit Hilfe der statistischen Thermodynamik (DEEN (1987)) hergeleitet werden.

Behinderung in den Poren ($K_{W,i}$ und $K_{H,i}$)

RENKIN (1954) verwendet sowohl für die Behinderung der Diffusion und der Konvektion folgende Gleichung:

Gl. 5.17 $$K_{W,i} = K_{H,i} = 1 - 2{,}104 \cdot \lambda + 2{,}09 \cdot \lambda^3 - 0{,}95 \cdot \lambda^5$$ (Konvektion und Diffusion)

Für die diffusive Behinderung in den Poren verwenden ANDERSON & QUINN (1974) ebenfalls Gl. 5.17. Für die konvektive Behinderung geben sie dagegen Gl. 5.18 an. Zur numerischen Bestimmung dieser Gleichungen betrachten sie nur die Behinderungen in der Mitte der Pore und nehmen an, dass sie eine gute Näherung für den Mittelwert der Behinderungen über den gesamten Porenquerschnitt darstellen (centerline approximation). Für beide Gleichungen geben sie einen Gültigkeitsbereich von $0 < \lambda \leq 0{,}4$ an.

Gl. 5.18 $$K_{W,i} = 1 - \frac{2}{3} \cdot \lambda^2 - 0{,}163 \cdot \lambda^3$$ (Konvektion)

BUNGAY & BRENNER (1973) geben Gleichungen für die Behinderungsfaktoren an, die für alle Partikelradien gültig sind, die kleiner als die Porenradius ist ($0 < \lambda \leq 1$).

Gl. 5.19 $$K_{H,i} = \frac{6 \cdot \pi}{K_t}$$ (Diffusion)

Gl. 5.20 $$K_{W,i} = \frac{K_s}{2 \cdot K_t}$$

mit

Gl. 5.21 $$K_t = \frac{9}{4} \cdot \pi^2 \cdot \sqrt{2} \cdot (1-\lambda)^{-5/2} \cdot \left[1 + \sum_{n=1}^{2} a_n \cdot (1-\lambda)^n \right] + \sum_{n=0}^{4} a_{n+3} \cdot \lambda^n$$

Gl. 5.22 $$K_s = \frac{9}{4} \cdot \pi^2 \cdot \sqrt{2} \cdot (1-\lambda)^{-5/2} \cdot \left[1 + \sum_{n=1}^{2} b_n \cdot (1-\lambda)^n \right] + \sum_{n=0}^{4} b_{n+3} \cdot \lambda^n$$

a_1=-73/60; a_2=77,293/50,4; a_3=-22,5083; a_4=-5,6117; a_5=-0,3363; a_6=-1,216; a_7=1,647
b_1=7/60; b_2=-2,227/50,4; b_3=4,018; b_4=-3,9788; b_5=-1,9215; b_6=4,392; b_7=5,006

BOWEN ET AL. (1997) entwickelten Gl. 5.23 und Gl. 5.24 mit Hilfe eines Finiten-Elemente-Verfahrens (Gültigkeitsbereich: $0 \leq \lambda < 0{,}95$).

Gl. 5.23 $$K_{H,i} = 1 - 2{,}3 \cdot \lambda + 1{,}154 \cdot \lambda^2 + 0{,}224 \cdot \lambda^3$$ (Diffusion)

Gl. 5.24 $$K_{W,i} = 1 + 0{,}054 \cdot \lambda - 0{,}988 \cdot \lambda^2 + 0{,}441 \cdot \lambda^3$$ (Konvektion)

Wie in Abb. 5.19 zu erkennen ist, unterscheiden sich die aus den Hinderungsfaktoren berechneten Hinderungsparameter der verschiedenen Autoren für die Diffusion praktisch nicht voneinander. Dagegen weichen die Hinderungsparameter für den konvektiven Stoffstransport teilweise deutlich voneinander ab. Die Ausnahme hiervon stellen die Faktoren von Brenner & Bungay und Anderson & Quinn dar. Sie sind innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Gleichung von Anderson et al. nahezu identisch ($\lambda < 0{,}4$) und unterscheiden sich bei höheren Werten von λ nur geringfügig.

DAVIDSON & DEEN (1988) berechneten Hinderungsfaktoren für flexible Makromoleküle, deren Verläufe (in Abhängigkeit von λ) sich nicht wesentlich von den oben beschriebenen Werten unterscheiden. Eine geschlossene Gleichung zur Berechnung der Faktoren geben sie nicht an.

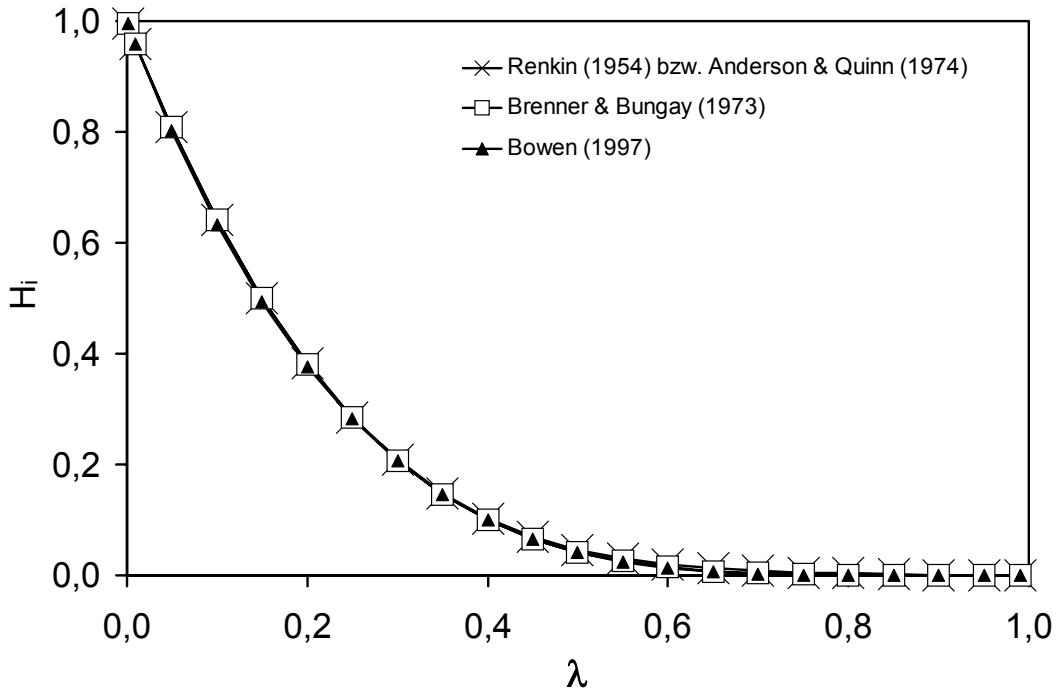


Abb. 5.19: Hinderungsparameter für die Diffusion

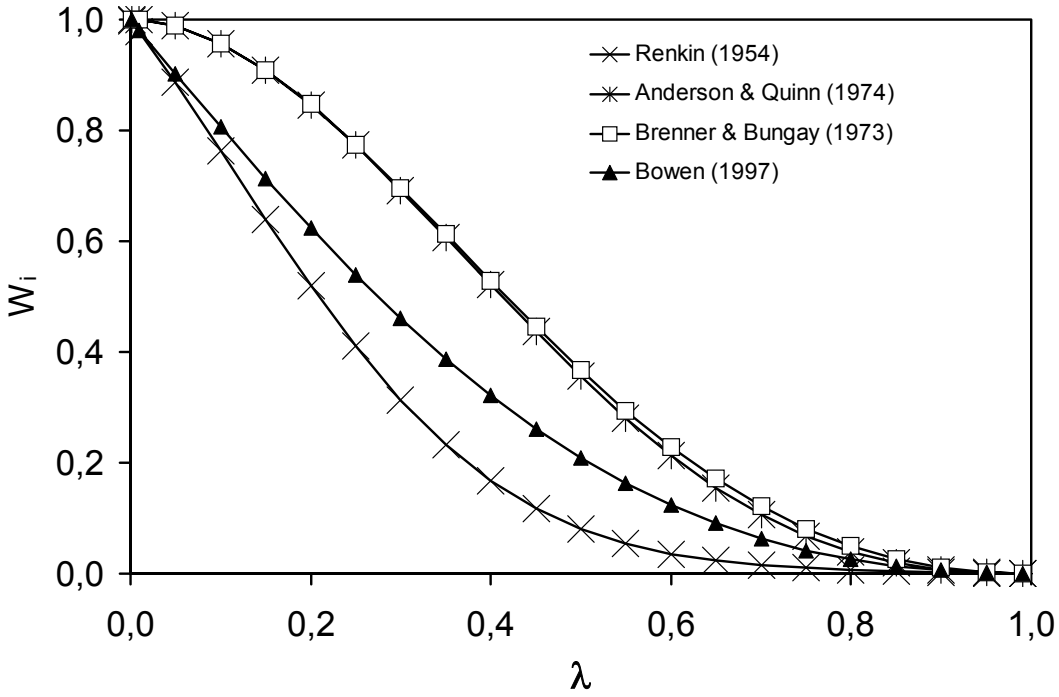


Abb. 5.20: Hinderungsparameter für die Konvektion

Die Bestimmung der Spurenstoffrückhaltung in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde bei relativ hohen Drücken bzw. Permeatflüssen durchgeführt, bei denen der diffusive Anteil am Stofftransport durch die Membran vernachlässigbar klein ist (Kap. 5.4). Zur Modellierung der pH-Wert-abhängigen Spurenstoffrückhaltung infolge der Änderung der Porenstruktur wird daher Gl. 5.12 verwendet. In einem ersten Schritt wird versucht, die Rückhaltung von Diuron zu beschreiben. Dazu wird der Molekülradius (r_M) aus den Werten der Molekülmodellierung bei Berücksichtigung anhaftender Wassermoleküle zu 0,6 nm abgeschätzt. Mit Hilfe der gemessenen Rückhaltung bei einem pH-Wert lässt sich daraus, unter Verwendung der Hinderungsfaktoren, der mittlere Porenradius berechnen.

Unter der Voraussetzung einer Hagen-Poiseuille Strömung in den Poren und dem gemessenen Permeatfluss (J_P) beim transmembranen Druck Δp, kann mit Gl. 5.25 die Anzahl der Poren (N) bzw. die Porosität (A_K) bestimmt werden.

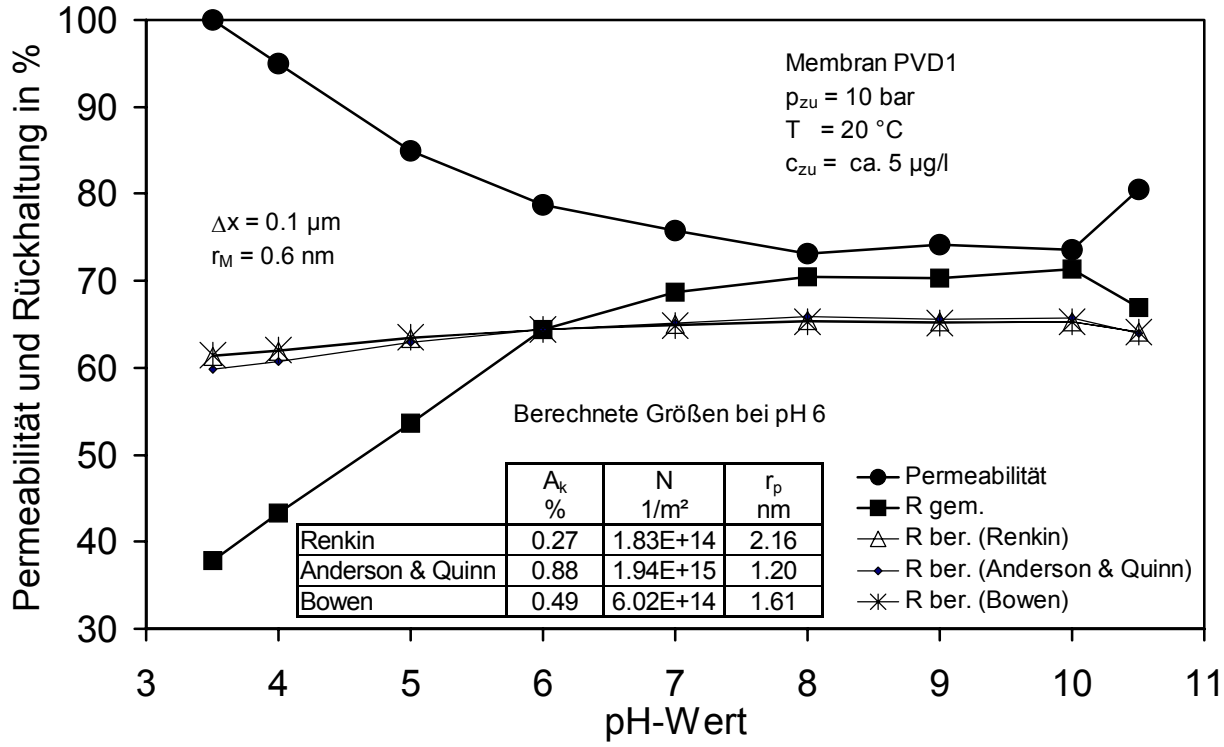
Gl. 5.25 $$J = N \cdot \frac{\pi}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} \cdot r_p^{\,4}$$ mit $\eta(20°C) = 0{,}001$ Pa s

$\Delta x = 0{,}1$ µm (Kap. 4.1)

Gl. 5.26 $$A_K = N \cdot r_P^{\,2} \cdot \pi$$

Bei konstanter Porenanzahl können mit Gl. 5.25 und den vom pH-Wert abhängigen Permeatflüssen die Porenradien der anderen pH-Werte bestimmt werden. Aus diesen ergeben sich wiederum mit Hilfe der Hinderungsfaktoren die jeweiligen Rückhaltungen.

Wie in Abb. 5.21 zu erkennen ist, ist mit diesem Modell die Beschreibung der Rückhaltung in Abhängigkeit des pH-Wertes nicht möglich, da die Änderung der Rückhaltung bei Variation des Porenradius zu klein ist. Dies gilt für alle Hinderungsfaktoren der verschiedenen Autoren und für alle untersuchten Membranen.



	A_k %	N 1/m²	r_p nm
Renkin	0.27	1.83E+14	2.16
Anderson & Quinn	0.88	1.94E+15	1.20
Bowen	0.49	6.02E+14	1.61

Abb. 5.21: Modellierung der Rückhaltung (ber.) und Vergleich mit den gemessenen Werten (gem.) (Permeabilität bezogen auf Wert bei pH 3,5)

5.5.2 Modellierung der Rückhaltung bei Annahme einer Porenradienverteilung

Wie bereits in Kap. 2 dargelegt wurde, lässt sich die Rückhaltung in Abhängigkeit des Molekulargewichtes bei der Ultrafiltration durch Anpassung an die Funktion einer logarithmischen Normalverteilung beschreiben. Oft wird daraus abgeleitet, dass auch die Porenradienverteilung dieser Membranen mit dieser Funktion beschrieben werden kann, was teilweise auch durch die Messungen bestätigt wird (NAKAO (1994)). Speziell für Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen lassen sich die Porenradienverteilungen mit verschiedenen direkten und indirekten Methoden bestimmen.

Zu den direkten Messungen zählt die Mikroskopie mit den beiden Verfahren der „High Resolution Scanning Electron Microscopy (SEM)“ und der „Atomic Force Microscopy (AFM)“. Zur Untersuchung von Nanofiltrationsmembranen ist die SEM nicht geeignet, da die erreichbare Auflösung nicht groß genug ist. Außerdem muss die Oberfläche der Membran mit einem Metall bedampft werden, was sich bei der Detektion der Nanoporen

nachteilig auswirkt. Des Weiteren kann die Membran nur im trockenen Zustand untersucht werden, so dass Quellungseffekte, die die Porenradienverteilung beeinflussen, nicht erfasst werden (BALTUS (1997)). Mit der AFM kann dagegen die Membran auch im feuchten Zustand vermessen werden und es ist keine Metallbeschichtung erforderlich. Wie bei der SEM kann jedoch bei der AFM nur die Oberfläche vermessen werden, so dass nur eine sehr eingeschränkte Aussage über die Porenradienverteilung in der Membran möglich ist. Bei der Vermessung von Nanofiltrationsmembranen sind die detektierbaren Poren außerdem von der Geometrie der Cantilever Spitze der AFM abhängig (BALTUS (1997)), so dass nur eine grobe Abschätzung der Porenradienverteilung möglich ist (BOWEN ET AL. (1997)).

Zu den wichtigsten indirekten Bestimmungsmethoden, primär von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen, von Porenradienverteilungen zählt das Verfahren der Kapillarkondensation und die Messung des „Bubble Points“ (CAPANNELLI ET AL. (1983), MUNARI ET AL. (1989)). Es ist keine Literaturquelle bekannt, in der die Vermessung von Nanofiltrationsmembranen mit diesen Verfahren beschrieben wird. Bei der „Bubble Point“ Methode, bei der eine in den Poren befindliche Flüssigkeit durch eine zweite, nicht mit der ersten mischbaren, verdrängt wird, sind zur Durchführung der Messung bei der Nanofiltration sehr hohe Drücke zu erwarten. Diese würden zu einer Membrankompaktion führen, wodurch die Messwerte stark verfälscht werden. Eine weitere Methode ist die Messung der Rückhaltungen von verschiedenen Makromolekülen unterschiedlicher Molekülgröße, wobei davon ausgegangen wird, dass für die Rückhaltung nur sterische Effekte verantwortlich sind und die Molekülgröße mit Hilfe der Gleichung von Stokes-Einstein (vergl. Kap. 2.3) bestimmt werden kann (NAKAO (1994)). Wie bereits gezeigt werden konnte, ist diese Annahme bei der Nanofiltration nicht gerechtfertigt.

Da es nicht möglich ist, die Porenradienverteilung von Nanofiltrationsmembranen direkt zu messen, die Rückhaltung in Abhängigkeit vom Molekulargewicht (als Maß für die Molekülgröße) aber unter bestimmten Voraussetzungen auch bei der Nanofiltration mit Hilfe der logarithmischen Normalverteilung beschrieben werden kann (Abb. 2.6), wird als Porenradienverteilung zunächst die logarithmische Normalverteilung mit der Dichte $f(r_P)$ (Gl. 5.27) verwendet.

Gl. 5.27: $$f(r_p) = \frac{1}{r_p \cdot \sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp - \left(\frac{\left(\ln \frac{r_P}{\bar{r}_P} \right)^2}{2 \cdot \sigma^2} \right)$$

Da die Rückhaltungen durch Poren mit verschiedenen Radien unterschiedlich sind, ergibt sich die Permeatkonzentration c“ aus der Summe der Flüsse der gelösten Komponente durch die einzelnen Poren dividiert durch den gesamten Permeatvolumenstrom durch alle Poren j:

Gl. 5.28: $$c'' = \frac{\sum_{j=1}^{N} c''_j \cdot j_j}{j}$$

Um bei der Berechnung nicht jede einzelne Pore berücksichtigen zu müssen, werden sie hinsichtlich ihrer Radien in K Klassen mit der Intervallgröße Δr_P eingeteilt.

Gl. 5.29: $$c'' = \frac{\sum_{k=1}^{K} N_k \cdot c''_k \cdot j_k}{j}$$

Die Anzahl der Poren innerhalb einer Klasse N_k ergibt sich aus der Verteilungsfunktion $f(r_p)$ (Gl. 5.27) zu

Gl. 5.30: $$N_k = N \cdot f(r_{P,k}) \cdot \Delta r_p$$

Damit folgt für die Permeatkonzentration:

Gl. 5.31: $$c'' = \frac{\sum_{k=1}^{K} N \cdot f(r_{P,k}) \cdot c''_k \cdot j_k}{j}$$

Zur Bestimmung der Permeatvolumenströme j_k durch die Poren einer Klasse wird die Gültigkeit des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes (Gl. 5.32) angenommen

Gl. 5.32: $$j_k = \frac{\pi}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} \cdot r_{P,k}^{\ 4}$$

und mit dem gesamten Permeatvolumenstrom

Gl. 5.33: $$j = \sum_{k=1}^{K} N \cdot f(r_{P,k}) \cdot \Delta r_{P,k} \cdot j_k$$

ergibt sich für die Permeatkonzentration

Gl. 5.34: $$c'' = \frac{\sum_{k=1}^{K} f(r_{P,k}) \cdot c''_k \cdot r_{P,k}^{\ 4}}{\sum_{k=1}^{K} f(r_{P,k}) \cdot r_{P,k}^{\ 4}}$$

und für die Rückhaltung R, berechnet aus den Rückhaltungen innerhalb der Klassen (R_i)

Gl. 5.35: $$\boxed{R = 1 - \frac{\sum_{k=1}^{K} f(r_{P,k}) \cdot (1 - R_k) \cdot r_{P,k}^{\ 4}}{\sum_{k=1}^{K} f(r_{P,k}) \cdot r_{P,k}^{\ 4}}}$$

Mit Hilfe der Querschnittsfläche aller Poren pro Membranfläche (Gl. 5.36), lässt sich unter Verwendung der Gl. 5.5, Gl. 5.32 und Gl. 5.33 die Porosität bestimmen (Gl. 5.37).

Gl. 5.36 $$A_P = N \cdot \sum_{k=1}^{K} f(r_{P,k}) \cdot \Delta r_P \cdot r_{P,k}^{\ 2} \cdot \pi$$

Gl. 5.37 $$\boxed{A_K = \frac{8 \cdot j \cdot \eta \cdot \Delta x}{\Delta p} \cdot \frac{\sum_{k=1}^{K} f(r_{P,k}) \cdot r_{P,k}^{\ 2}}{\sum_{k=1}^{K} f(r_{P,k}) \cdot r_{P,k}^{\ 4}}}$$

Wie bei der in dieser Arbeit vorgenommenen Berechnung der Rückhaltung mit Hilfe des Porenmodells mit einem mittleren Porenradius wird auch bei der Porenradienverteilung nur der konvektive Transport (Gl. 5.12) berücksichtigt. Diese Annahme findet sich insbesondere bei der Berücksichtigung von Porenradienverteilungen bei der Ultrafiltration auch häufig in der Literatur. WENDT & KLEIN (1984), KNIERIM & MASON (1989), LEYPOLD (1987)). MOCHIZUKI & ZYDNEY (1993) modellieren dagegen den Stofftransport durch Ultrafiltrations-membranen infolge der Konvektion und Diffusion.

Die Überprüfung, ob mit dem obigen Modell die Änderung der Rückhaltung in Abhängigkeit des pH-Wertes durch eine Änderung der Porenstruktur beschrieben werden kann, erfolgt iterativ. Dazu wird zunächst für eine gewählte Standardabweichung (σ) der Mittelwert der Porenradienverteilung ($\bar{r}_P$) (Gl. 5.27) berechnet, für den sich sowohl die gemessene Rückhaltung eines Stoffes als auch der gemessene Permeatfluss bei dem zugehörenden pH-Wert (in der Regel pH 6) ergibt. Anschließend werden für die anderen gemessenen pH-Werte die Porengrößen so verändert, dass sich die dazu gehörigen gemessenen Permeatflüsse ergeben, wobei die Porenradien bei einem pH-Wert alle um den selben absoluten Betrag verändert werden. Mit den sich daraus ergebenden Porenradienverteilungen für jeden pH-Wert werden die Rückhaltungen berechnet und die Summe der quadratischen Fehlerabweichung zwischen den gemessenen und den berechneten Rückhaltungen ermittelt. Für den nächsten Iterationsschritt wird diese Vorgehensweise mit einer neuen Standardabweichung der Porenradienverteilung für den Anfangs-pH-Wert durchgeführt. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis die Standardabweichung ermittelt wurde, bei der die Summe der Fehlerquadrate der Rückhaltungen ein Minimum aufweist.

Gelingt die Anpassung der Rückhaltung in Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. vom Permeatfluss, können die Rückhaltungen der anderen untersuchten Stoffe durch Änderung des Molekülradius, ebenfalls iterativ, bestimmt werden. Dabei wird auch der Molekülradius solange verändert, bis die Summe der Fehlerquadrate zwischen den gemessenen und berechneten Rückhaltungen aller pH-Werte ein Minimum aufweist.

Auch bei Annahme einer Porenradienverteilung konnten die gemessenen Rückhaltungen infolge der pH-bedingten Änderung der Porenstruktur bei Verwendung der Hinderungsfaktoren (vergl. Abb. 5.20) nicht modelliert werden.

Zur Herleitung der Hinderungsfaktoren wird die Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes (Strömungswiderstand einer Kugel) angenommen (z.B. SAKAI (1994)). Voraussetzung dafür ist, dass die Wechselwirkungen zwischen der Kugel und dem umströmenden Fluid den Gesetzen der Kontinuumsmechanik genügen, wobei das mikroskopische Bewegungsverhalten der einzelnen Moleküle nicht betrachtet wird (ROTH (1989)). Eine Bedingung hierfür ist, dass die Partikel bzw. Moleküle wesentlich größer sind als die Moleküle des Lösungsmittels. Für den Stofftransport von organischen Spurenstoffen durch Nanofiltrationsmembranen kann diese Annahme vermutlich nicht mehr getroffen

werden. Vergleicht man bspw. die Größe der hier untersuchten org. Spurenstoffe (< 1 nm) mit der Größe eines Wassermoleküls (ca. 0,14 nm, SONTHEIMER ET AL. (1980)) liegen sie zumindest in der gleichen Größenordnung. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass sich die wirksame Molekülgröße vieler org. Spurenstoffe infolge von Wasseranlagerungen (Hydratation) vergrößert. Auf der anderen Seite liegen die Wassermoleküle in sog. Clustern bzw. Assoziaten vor, die sich ständig bilden und wieder auflösen (SONTHEIMER ET AL. (1980)). Hinsichtlich der Molekülgröße unterscheidet sich das Spurenstoffmolekül daher unter Umständen nicht wesentlich von den Wasserclustern. Aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen ist das Spurenstoffmolekül außerdem in diese Wassermatrix „eingebaut“. Es wird daher im folgenden die Annahme getroffen, dass sich der organische Spurenstoff beim konvektiven Stofftransport wie das Wasser selbst verhält, wenn es kleiner als der Porendurchmesser ist. Die Hinderungsfaktoren für den konvektiven Stofftransport werden daher zu eins gesetzt, wenn der Molekülradius kleiner als der Porenradius ist (R = 0). Ist der Molekülradius größer als der Porenradius werden die Faktoren zu null gesetzt (R = 1). Der Einfluss der Diffusion wird aus den weiter oben beschriebenen Gründen auch hier vernachlässigt.

Wie in Abb. 5.22 zu erkennen ist, lässt sich mit Hilfe dieser Annahmen die Rückhaltung von Diuron durch die Membran NF200 in Abhängigkeit des pH-Wertes sehr gut beschreiben. Dabei wurde wie bereits in Kap. 5.5.1 der wirksame Radius des Diuronmoleküls mit 0,6 nm abgeschätzt. Die Membranporosität liegt, je nach pH-Wert, zwischen 4,4 und 5,0%. Der Mittelwert des Porenradius beträgt 0,576 nm und liegt damit in einem Größenbereich, wie er auch aus Messungen der Rückhaltung von anderen organischen Substanzen abgeschätzt wurde (Kap. 2).

Tab. 5.2 zeigt die pH-Wert-abhängige Änderung der Porenradien. Bezogen auf den mittleren Porenradius variieren sie zwischen 3,7% und –2,6%. Die Standardabweichung ist mit 0,07 nm relativ klein, so dass die logarithmische Normalverteilung der Porenradien relativ schmal ist. So liegen 99% aller Porenradien zwischen 0,48 und 0,69 nm (Abb. 5.23).

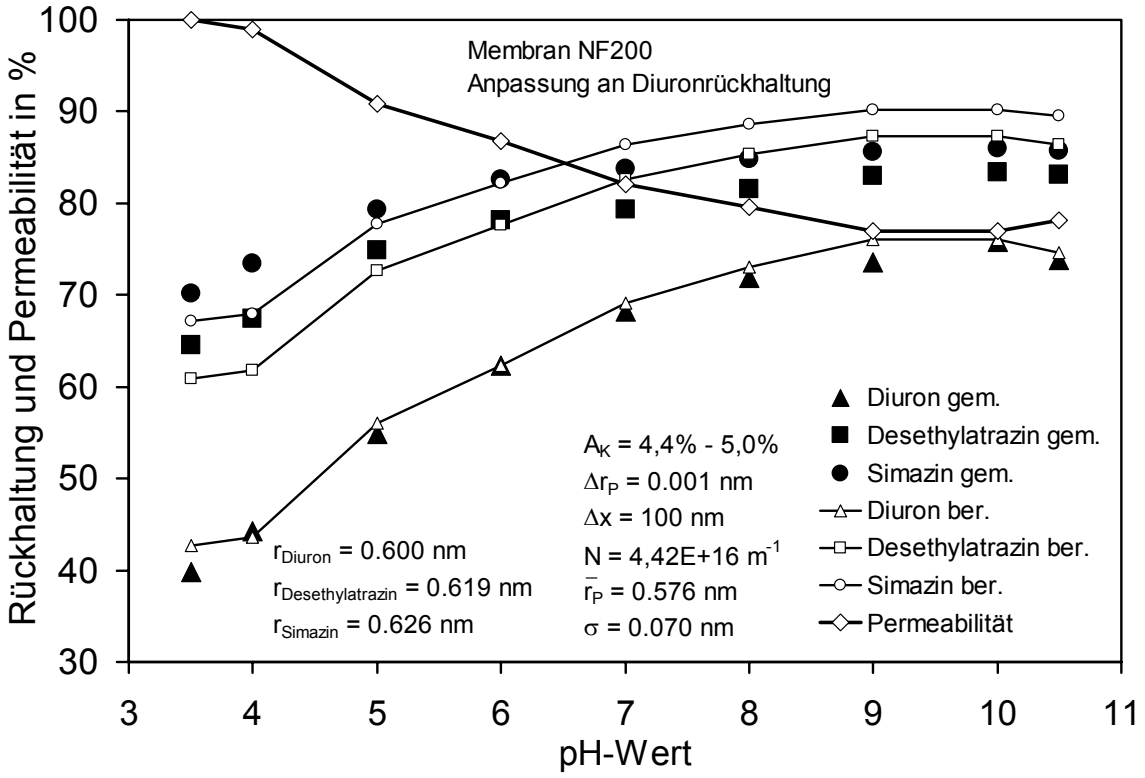


Abb. 5.22: Berechnung der Rückhaltung mit Hilfe einer Porenradienverteilung (Ermittlung der Parameter mit Hilfe der Anpassung an die Diuronrückhaltung der Membran NF200)

Tab. 5.2: Änderung der Porenradien in Abhängigkeit des pH-Wertes (Membran NF200)

pH-Wert	3,5	4	5	6	7	8	9	10	10,5
$\Delta r_{P,pH}$ in nm	0,021	0,020	0,007	0,000	-0,008	-0,013	-0,017	-0,017	-0,015
$\Delta r_{P,pH}$ in % von $\bar{r}_P$	3,7	3,4	1,2	0,0	-1,4	-2,2	-3,0	-3,0	-2,6

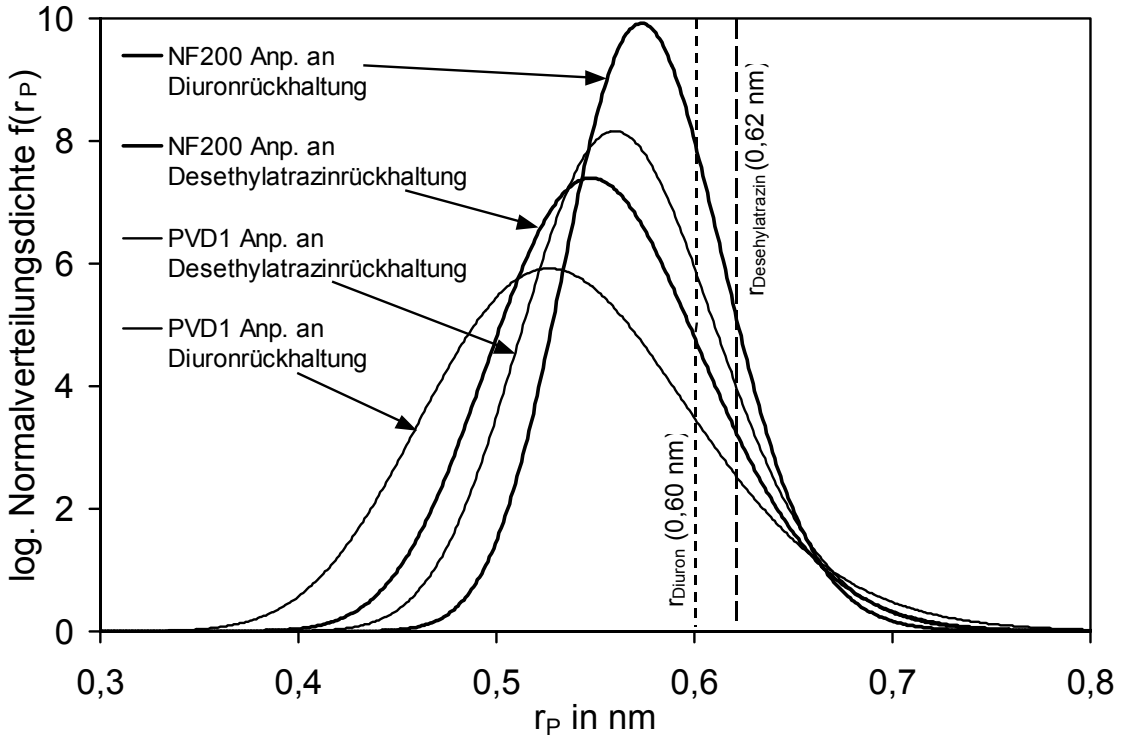


Abb. 5.23: Verteilungsdichten der Membranen NF200 und PVD1 nach Anpassungen an die Diuron- und Desethylatrazinrückhaltungen

Wie ebenfalls in Abb. 5.22 zu erkennen ist, lassen sich bei gleicher Porenradienverteilung die pH-Wert-abhängigen Rückhaltungen von Desethylatrazin und Simazin durch Anpassung des Molekülradius beschreiben. Die berechneten Kurven der Rückhaltungen verlaufen jedoch geringfügig steiler als die gemessenen. Aus diesem Grund wurde die Vorgehensweise der Anpassungsrechnungen variiert, wobei die Porenradienverteilung aus dem Verlauf der Rückhaltung in Abhängigkeit des pH-Wertes von Desethylatrazin (vorher Diuron) ermittelt wurde. Um die Ergebnisse dieser Berechnungen (insbesondere die Porenradienverteilung) besser mit den vorherigen Befunden vergleichen zu können, wurde für Desethylatrazin ein Molekülradius von 0,62 nm angenommen, der sich aus der vorherigen Anpassung ergab. Mit den so ermittelten Parametern der Porenradienverteilung wurde dann durch Verkleinerung des Molekülradius der berechnete Kurvenverlauf an die Messwerte der Diuronrückhaltung angepasst, während bei der Simazinrückhaltung der Molekülradius entsprechend vergrößert wurde.

In Abb. 5.24 ist zu erkennen, dass so eine noch bessere Anpassung der Desethyl- und der Simazinrückhaltung an die Messwerte möglich ist. Die berechneten Diuronrückhaltungen weichen bei dieser Vorgehensweise dagegen etwas mehr von den Messwerten ab, da die Steigung des Verlaufes der berechneten Rückhaltungen größer ist als die der gemessenen. Insgesamt kann mit dieser Methode daher keine bessere Anpassung erreicht werden. Die so ermittelte Porenradienverteilung unterscheidet sich von der vorherigen. So ist die Standardabweichung um ca. 40% größer und der mittlere Porenradius um ca. 4% kleiner.

Bei der Membran PVD1 zeigt sich ein sehr ähnliches Bild. Auch bei dieser Membran können mit der Annahme einer Porenradienverteilung die berechneten Rückhaltungen sehr gut an die gemessenen angepasst werden (Abb. 5.25 und Abb. 5.26). Wie bei der Membran NF200 ergeben sich analoge Unterschiede der Porenradienverteilung, wenn sie mit Hilfe der Rückhaltung von Diuron bzw. Desethylatrazin berechnet wird. So ist die Standardabweichung, die sich aus der Anpassung der Porenradienverteilung an die Desethylrückhaltungen ergibt, ca. 45% größer als die, die sich aus der Anpassung an die Rückhaltungen von Diuron ergibt. Der mittlere Porenradius ist dagegen ca. 5% kleiner (vergl. Abb. 5.23). Im Vergleich der Porenradien der beiden untersuchten Membranen ist festzustellen, dass die Membran PVD1 einen geringfügig kleineren mittleren Porenradius aufweist (0,564 nm bzw. 0,535 nm) als die Membran NF200 (0,576 nm bzw. 0, 553 nm), obwohl die Rückhaltung der Membran NF200 höher ist. Für die Rückhaltung ist daher neben dem mittleren Porenradius die Standardabweichung der Porenradienverteilung entscheidend. Diese ist bei der Membran PVD1 ca. 25% bzw. 30% größer. Aus den Parametern der Porenradienverteilungen ergeben sich für die Membran NF200 Porositäten zwischen 4,4 und 5,3%. Sie sind damit etwas größer als die der Membran PVD1 mit Werten zwischen 3,7 und 4,5%.

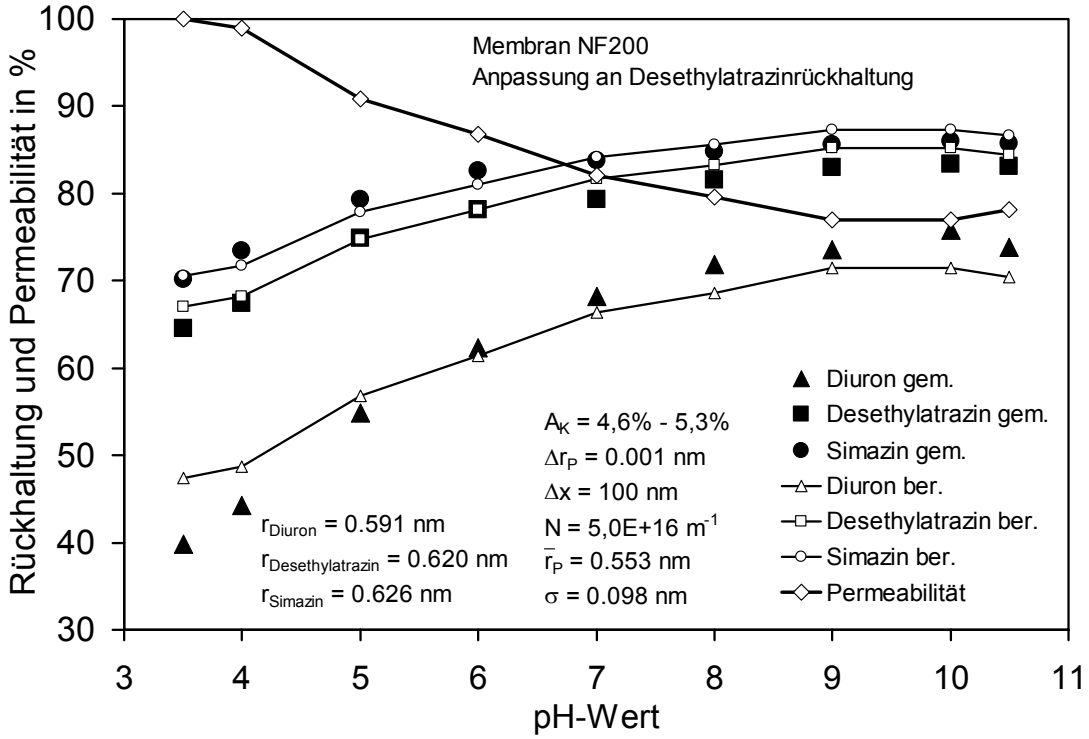


Abb. 5.24: Berechnung der Rückhaltung mit Hilfe einer Porenradienverteilung (Parameter aus Anpassung an die Desethylatrazinrückhaltung der Membran NF200)

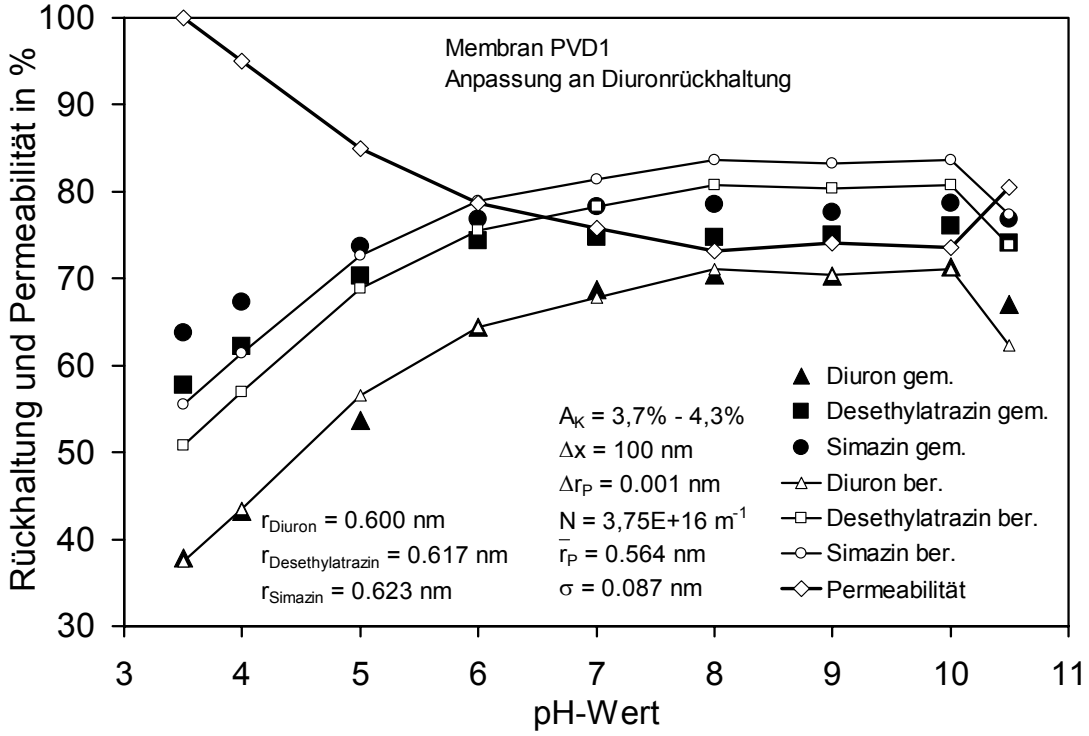


Abb. 5.25: Berechnung der Rückhaltung mit Hilfe einer Porenradienverteilung (Parameter aus Anpassung an die Diuronrückhaltung der Membran PVD1)

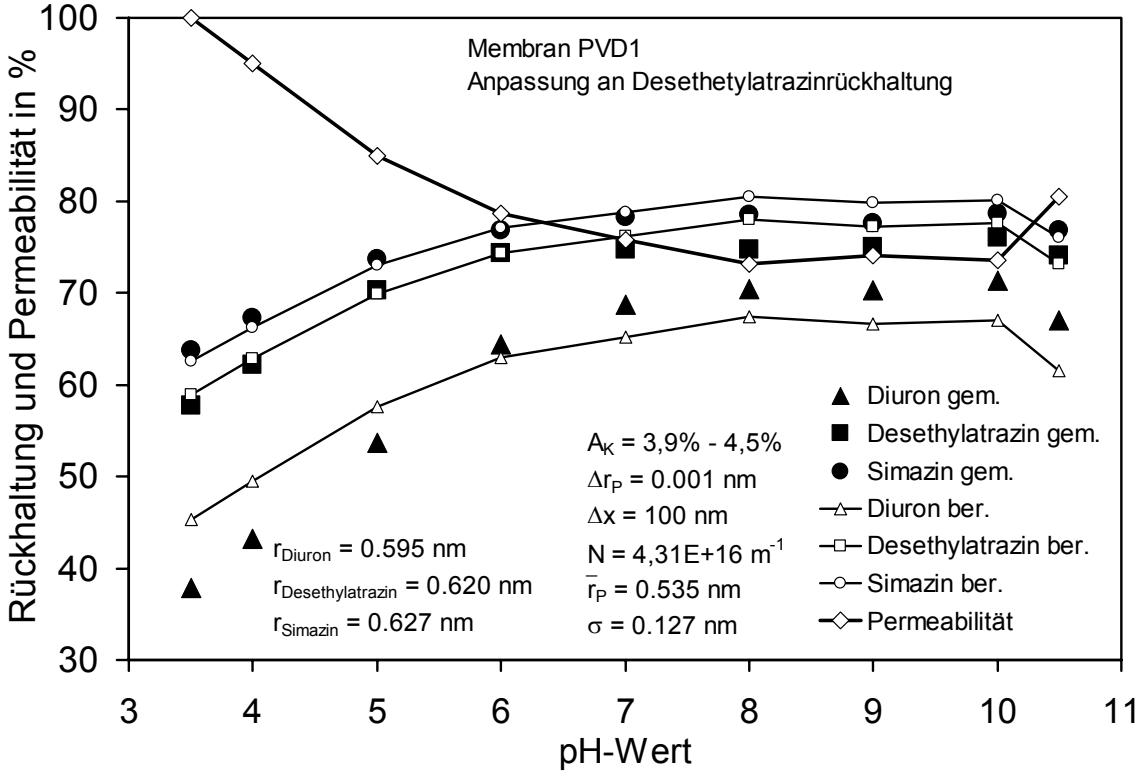


Abb. 5.26: Berechnung der Rückhaltung mit Hilfe einer Porenradienverteilung (Parameter aus Anpassung an die Desethylatrazinrückhaltung der Membran PVD1)

Obwohl die Anpassung mit der obigen Methode bei Berücksichtigung einer Porenradienverteilung an die gemessenen Rückhaltungen in Abhängigkeit des pH-Wertes relativ gut gelingt, wurde untersucht, ob durch Variationen der Methode eine noch bessere Anpassung erreicht werden kann. Folgende Änderungen wurden dazu berücksichtigt:

Lineare Normalverteilung

Der erste Ansatz zur Beschreibung der Porenradienverteilung war die Annahme einer logarithmischen Normalverteilung. Während bei der Ultrafiltration diese Porenradienverteilung auch mikroskopisch festgestellt werden konnte (vergl. Kap. 2), kann für einige Nanofiltrationsmembranen eine solche Porenradienverteilung aufgrund von

Rückhaltungsmessungen organischer Substanzen nur vermutet werden (vergl. Kap. 2.3). Daher wurden die Berechnungen auch unter der Annahme einer linearen Normalverteilung (Gl. 5.38) durchgeführt.

Gl. 5.38 $$f(r_p) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp - \left(\frac{\left(r_p - \bar{r}_p\right)^2}{2 \cdot \sigma^2} \right)$$

Änderung der Porenradien in Abhängigkeit des pH-Wertes um einen Faktor

Während bei der Ultrafiltration Quellungseffekte für die Änderung der Porenstruktur verantwortlich gemacht werden (vergl. Kap. 5.2), ist der Mechanismus bei der Nanofiltration noch weitgehend unbekannt. Bei der Herleitung des Modells wurde angenommen, dass sich die Porenradien alle um den gleichen Betrag, bspw. durch Anlagerung von Ionen an den Porenwänden, ändern. Es ist jedoch ebenso möglich, dass sie sich um einen gemeinsamen Faktor infolge einer Quellung des Membranmaterials ändern.

Moleküldurchmesser

Die Moleküldurchmesser der Stoffe, mit denen die Parameter der Porenradienverteilung ermittelt wurden, wurden mit Hilfe der Ergebnisse aus der Molekülmodellierung (Kap. 5.1.2) abgeschätzt. Wie bereits erläutert wurde, ist es mit diesen Methoden jedoch nicht möglich, angelagerte Wassermoleküle zu berücksichtigen. Es ist daher wahrscheinlich, dass die wahren Molekülabmessungen deutlich größer sind.

Hinderungsfaktoren

Wie in Kap. 5.5.1 gezeigt wurde, ist es mit den aus der Literatur bekannten Berechnungsgleichungen zur Bestimmung der Hinderungsfaktoren für den Stofftransport durch Poren in Abhängigkeit des Porendurchmessers nicht möglich, die gemessenen Pestizidrückhaltungen bei verschiedenen pH-Werten zu beschreiben. Es wurde daher angenommen, dass sich die Pestizidmoleküle hinsichtlich des Stofftransportes wie die Wassermoleküle verhalten, wenn das Pestizidmolekül kleiner als der Porendurchmesser ist. Sind die Abmessungen des Pestizidmoleküls dagegen

größer als der Porendurchmesser wurde von einer vollständigen Rückhaltung ausgegangen. Obwohl unter dieser Voraussetzung die Messwerte mit dem Modell sehr gut beschrieben werden konnten, ist eine solch harte Grenze zwischen vollständiger Rückhaltung und keiner Behinderung beim Porendurchtritt fraglich. Neben dieser Annahme wurden die Berechnungen daher auch mit selbst entwickelten Gleichungen zur Beschreibung der Hinderungsfaktoren durchgeführt. Wie in Abb. 5.27 zu erkennen ist, liegen die Verläufe der neuen Hinderungsfaktoren (W_i‘) in Abhängigkeit des Porenradius bzw. des Verhältnisses vom Moleküldurchmesser zum Porendurchmesser (λ) zwischen den aus der Literatur bekannten und dem oben beschriebenen Extremfall.

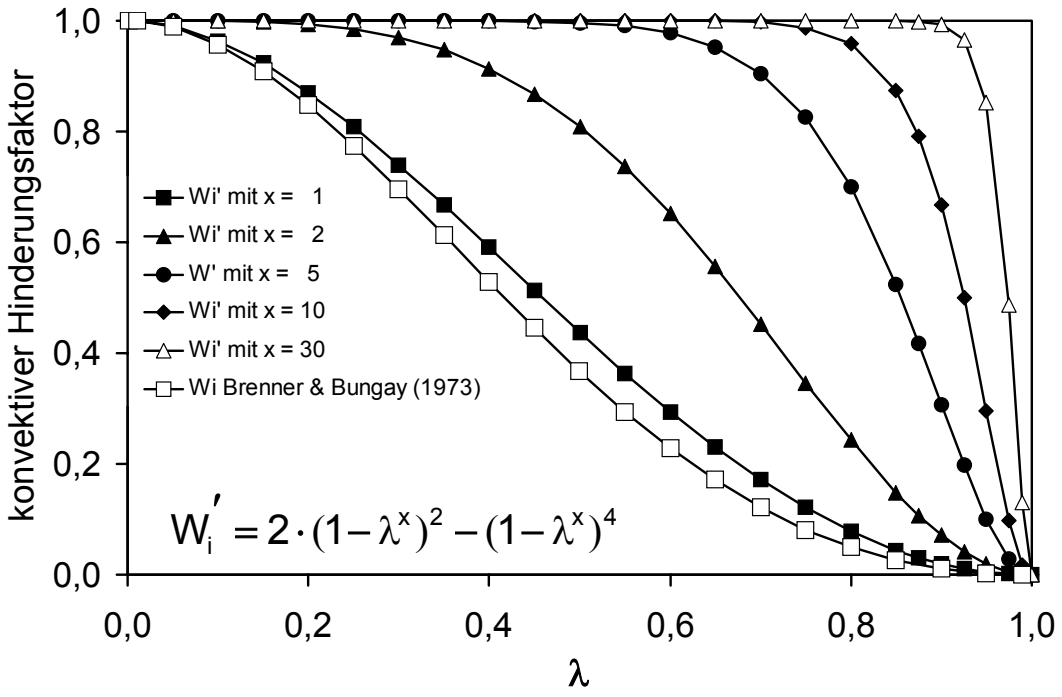


Abb. 5.27: Konvektive Hinderungsfaktoren in Abhängigkeit des Verhältnisses vom Molekülradius zum Porenradius (λ)

Durch Variation des Modells mit Hilfe der oben genannten Änderungen konnte keine bessere Anpassung der berechneten Rückhaltungen an die Messwerte erreicht werden. Dabei unterscheiden sich die berechneten Verläufe der Rückhaltung nur minimal voneinander. Auswirkungen haben die Änderungen jedoch auf die Parameter der Porenradienverteilung. Bei Verwendung der selbst entwickelten Gleichungen für die Hinderungsfaktoren wird die Porenradienverteilung beispielsweise schmaler (kleinere Standardabweichung) je kleiner der Exponent x ist. Bei kleineren Werten als 5 für den Exponenten ist eine Beschreibung der gemessenen Rückhaltungen nicht mehr möglich,

da dann praktisch nur noch Poren der selben Größe vorliegen. Daraus ergibt sich die selbe Problematik wie bei der Modellierung mit einem mittleren Porendurchmesser (vergl. Kap. 5.5.1)

6 Rückhaltung von elektrisch geladenen organischen Substanzen

Zusätzlich zu dem beschriebenen Einfluss von sterischen Behinderungen werden beim Stofftransport von elektrisch geladenen Substanzen auch elektrostatische Effekte zwischen dem gelösten Stoff und der elektrisch geladenen Membran eine Rolle spielen. Sowohl die Dissoziation und damit die elektrische Ladung des gelösten Stoffes als auch die der funktionellen Gruppen des Membranmaterials sind vom pH-Wert abhängig, woraus eine starke pH-Wert-Abhängigkeit der Rückhaltung resultieren sollte.

6.1 Rückhaltung von organischen Basen

Zu den organischen Basen, die in der Trinkwasseraufbereitung von Bedeutung sein können, zählen insbesondere Stickstoffverbindungen, die mit konventionellen Aufbereitungsschritten kaum zu entfernen sind (PIETSCH ET AL. (1999)).

Zur Untersuchung der Rückhaltung von organischen Basen wurde zunächst Adenin als Modellsubstanz herangezogen. Hinsichtlich der Molekülgröße liegt Adenin im selben Größenbereich wie die untersuchten Pestizide. Außerdem sind von diesem Stoff die Dissoziationskonstanten bekannt und die Konzentration kann relativ einfach spektroskopisch bestimmt werden.

Abb. 6.1 zeigt die starke Abhängigkeit der Rückhaltung vom pH-Wert durch die Membran PVD1 (die pH-Werte wurden mit Salzsäure bzw. Natronlauge eingestellt). Bei mittleren pH-Werten von ca. 6 bis 9 verhält sich die Rückhaltung wie bei elektrisch neutralen Stoffen gegenläufig zur Permeabilität. Es ist daher zu vermuten, dass für die Änderung der Rückhaltung in diesem Bereich hauptsächlich sterische Effekte von Bedeutung sind. Dafür spricht auch, dass sich die Wertigkeit der elektrischen Ladung des Adenins praktisch nicht ändert, wie am Verlauf des Dissoziationsgrades zu erkennen ist. Dass sich die Rückhaltung genau entgegengesetzt wie die Permeabilität

verhält, zeigt auch, dass der Änderung des Zetapotentials als Maß für die Membranladung in diesem pH-Bereich offensichtlich eine untergeordnete Bedeutung für die Rückhaltung zukommt (Das Zetapotential nimmt zwischen pH 9 und pH 6 um ca. 30% ab.). Bei Verkleinerung des pH-Wertes von 6 auf 5 scheint sich dagegen der Einfluss der schwächer werdenden Membranladung bemerkbar zu machen, da sich die Rückhaltung nun stärker ändert als die Permeabilität.

Bei noch kleineren pH-Werten steigt die Rückhaltung an, obwohl die Permeabilität größer wird, so dass die Rückhaltung ein Minimum aufweist. Dieses Verhalten lässt sich mit elektrostatischen Wechselwirkungen erklären, da die Membran bei kleinen pH-Werten positiv geladenen ist und so die ebenfalls positiv geladenen Adeninionen abstößt, was zu einer höheren Rückhaltung führt. Wie am Verlauf des Zetapotentials zu erkennen ist, liegt der isoelektrische Punkt jedoch bei ca. pH 3,8, so dass es erst bei pH-Werten, die kleiner sind, zu einer Erhöhung der Rückhaltung kommen sollte. Bei Salzen konnte ebenfalls festgestellt werden, dass das Minimum der Rückhaltung nicht mit dem isoelektrischen Punkt zusammen fällt (HAGMEYER (1999)). Als Erklärung wurde genannt, dass die mittels Zetapotential messbare Oberflächenladung möglicherweise nicht die wirksame Membranladung widerspiegelt. HAGMEYER (1999) vermutet, dass sich bspw. die Ladung innerhalb der Membranporen von der Oberflächenladung der Membran unterscheidet. Ein anderer Effekt, der zu einer besseren Rückhaltung bei kleinen pH-Werten führen kann, ist die weitergehende Protonierung des Adenins, was zu einer verstärkten Anlagerung von Wassermolekülen (Hydratation) führt. Durch diesen Effekt vergrößert sich der wirksame Molekülradius, so dass sterische Behinderungen für die größere Rückhaltung verantwortlich sein könnten.

Bei hohen pH-Werten verhalten sich die Tendenzen der Rückhaltung und der Permeabilität ebenfalls nicht entgegengesetzt. Die Ursache könnten auch hier elektrostatische Effekte sein, da die elektrische Ladung des Adenins bei hohen pH-Werten, aufgrund des kleineren Dissoziationsgrades, abnimmt. So ist zu vermuten, dass das Adeninkation bei negativer Membranladung aufgrund seiner positiven elektrischen Ladung schlechter zurückgehalten wird als das ungeladene Adeninmolekül. Verantwortlich hierfür ist die sogenannte Donnan-Verteilung (BERG (1994)), wodurch es zu einer Anreicherung des Adenins in der Membran kommt.

Ein kleiner werdender wirksamer Molekülradius aufgrund der Abnahme der Hydratation infolge der verringerten Protonierung könnte dagegen nur für eine mit steigendem pH-Wert kleiner werdende Rückhaltung verantwortlich sein. Der Ladungseinfluss scheint daher im Fall von Adenin in dem betrachteten pH-Bereich einen weitaus größeren Einfluss zu haben als die sich aufgrund von Hydratationseffekten ändernde Molekülgröße. Die Rückhaltungen von Adenin durch die Membranen DK5 und NF200 zeigen qualitativ denselben Verlauf wie bei der Membran PVD1 (Abb. 6.2 und Abb. 6.4).

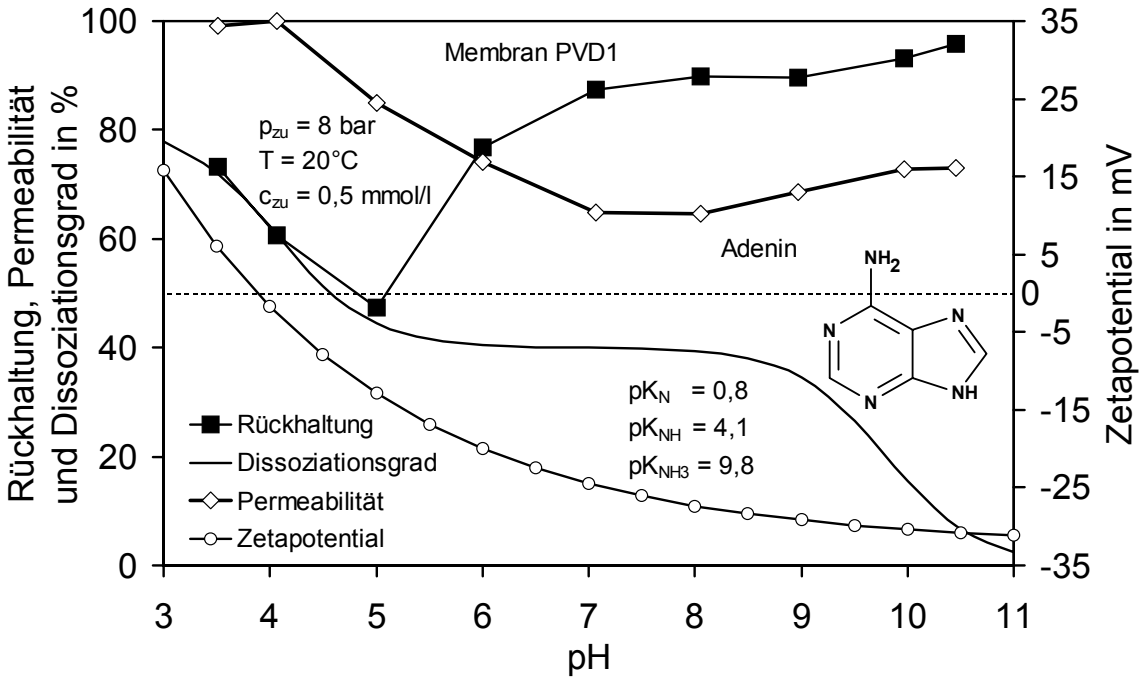


Abb. 6.1: Rückhaltung von Adenin in Abhängigkeit vom pH-Wert (A_{max} = 7,89 l/m²/h/bar, ein Dissoziationsgrad von 40% entspricht einer einfachen Protonierung, Zetapotential der Membran nach HAGMEYER (1999) mit ζ [mV] = 186,8 EXP(0,4518 pH) – 32,38)

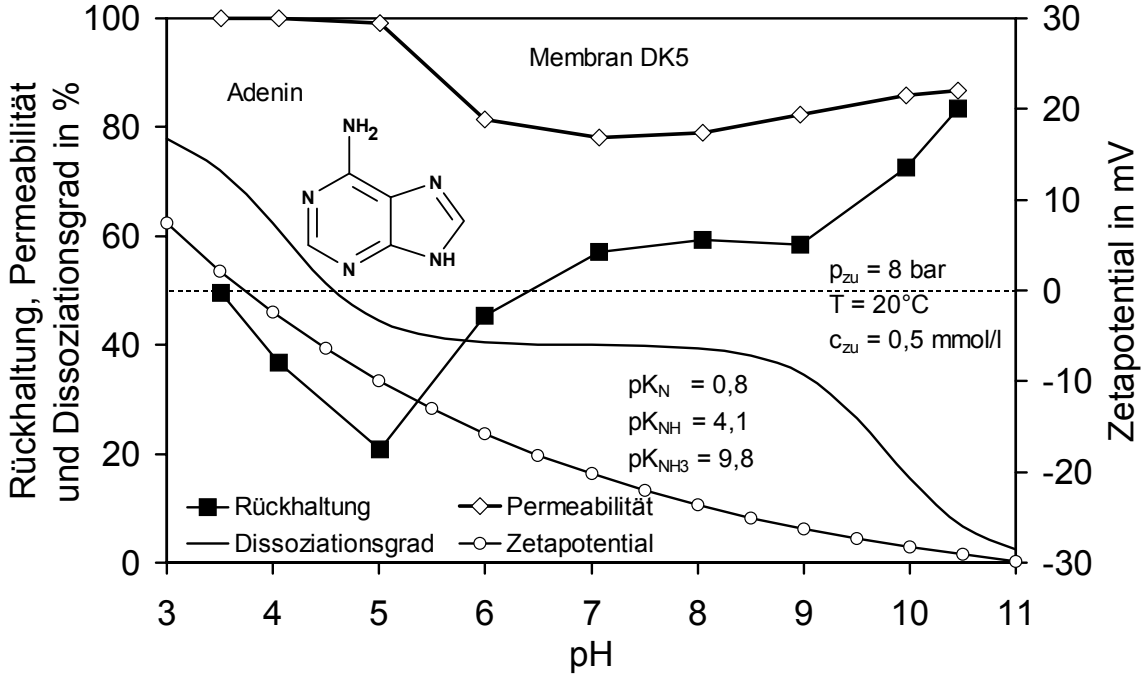


Abb. 6.2: Rückhaltung von Adenin in Abhängigkeit vom pH-Wert (A_{max} = 4,40 l/m²/h/bar, ein Dissoziationsgrad von 40% entspricht einer einfachen Protonierung, Zetapotential der Membran nach HAGMEYER (1999) mit ζ [mV] = 259,5 EXP(0,5547 pH) – 28,84)

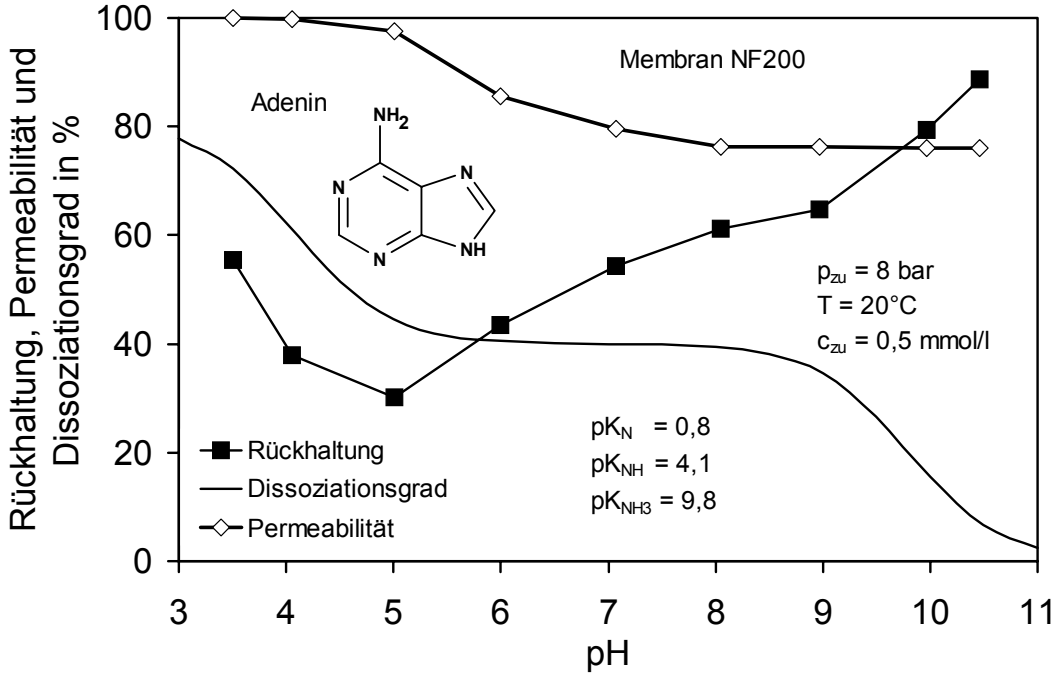


Abb. 6.3: Rückhaltung von Adenin in Abhängigkeit vom pH-Wert (A_{max} = 7,98 l/m²/h/bar, ein Dissoziationsgrad von 40% entspricht einer einfachen Protonierung)

Als weitere, für die Trinkwasseraufbereitung relevante Substanz (PIETSCH ET AL. (1999)) wurde Piperazin als Modellstoff gewählt. Die Molekülgröße von Piperazin ist deutlich kleiner als die von Adenin, so dass bei Abwesenheit von elektrostatischen Wechselwirkungen niedrigere Rückhaltungen erwartet werden können. Wie in Abb. 6.4 zu erkennen ist, ist die Rückhaltung bei kleinen und mittleren pH-Werten jedoch höher als bei Adenin (Abb. 6.1 - Abb. 6.3). Verantwortlich für dieses Verhalten ist die bei (HAGMEYER (1999)) ausführlich diskutierte Abhängigkeit der Rückhaltung von elektrisch einfach geladenen Ionen durch elektrisch geladene Membranen von den Diffusionskoeffizienten der Ionen. Dabei werden die in der Membran befindlichen Gegenionen (aufgrund der Donnan-Verteilung befinden sich nur vergleichsweise wenig Coionen in der Membran) durch konvektive Kräfte zur Permeatseite verschoben, die umso größer sind, je kleiner die Diffusionskoeffizienten sind. Das sich durch diese Ladungsverschiebung über der Länge der Membranpore aufbauende elektrische Feld führt zur Elektromigration der Coionen und beeinflusst zur Wahrung der Elektroneutralität den Gesamtsalzfluss. Bei Salzen mit gleichen Coionen nimmt daher die Rückhaltung mit steigenden Diffusionskoeffizienten der Gegenionen zu. Da das kleinere Piperazin (siehe Anhang 3) sehr wahrscheinlich einen höheren Diffusionskoeffizienten als Adenin aufweist, ist so die höhere Rückhaltung des dissoziierten Piperazin erklärbar. Diese Rückhaltung bricht dann deutlich ein, wenn mit steigendem pH-Wert die Dissoziation des Piperazins – und damit die elektrostatische Wechselwirkung – abnimmt (Abb. 6.4, rechter Teil). Dann sind für die Rückhaltung nur noch sterische Effekte und Diffusionsvorgänge relevant, die dazu führen, dass die Rückhaltung des kleineren Piperazins deutlich geringer sind als die von Adenin.

Zur Überprüfung dieser These, wurde die Rückhaltung der ebenfalls in der Trinkwasseraufbereitung relevanten (PIETSCH ET AL. (1999)) Substanz Diethylamin untersucht. Wie in Abb. 6.5 zu erkennen ist, handelt es sich bei Diethylamin im Vergleich mit Piperazin um ein noch kleineres Molekül, woraus ein vergleichsweise hoher Diffusionskoeffizient resultieren kann (Aufgrund von möglichen Hydratationseffekten kann nicht direkt von der Molekülstruktur auf die wirksame Molekülgröße geschlossen werden). Wie zu erwarten, liegt die Rückhaltung dieses Stoffes noch etwas höher als die Rückhaltung von Piperazin. Da Diethylamin auch bei höheren pH-Werten noch in dissoziierter Form vorliegt, fällt die Rückhaltung im basischen pH-Bereich nicht so stark ab, wie bei Piperazin.

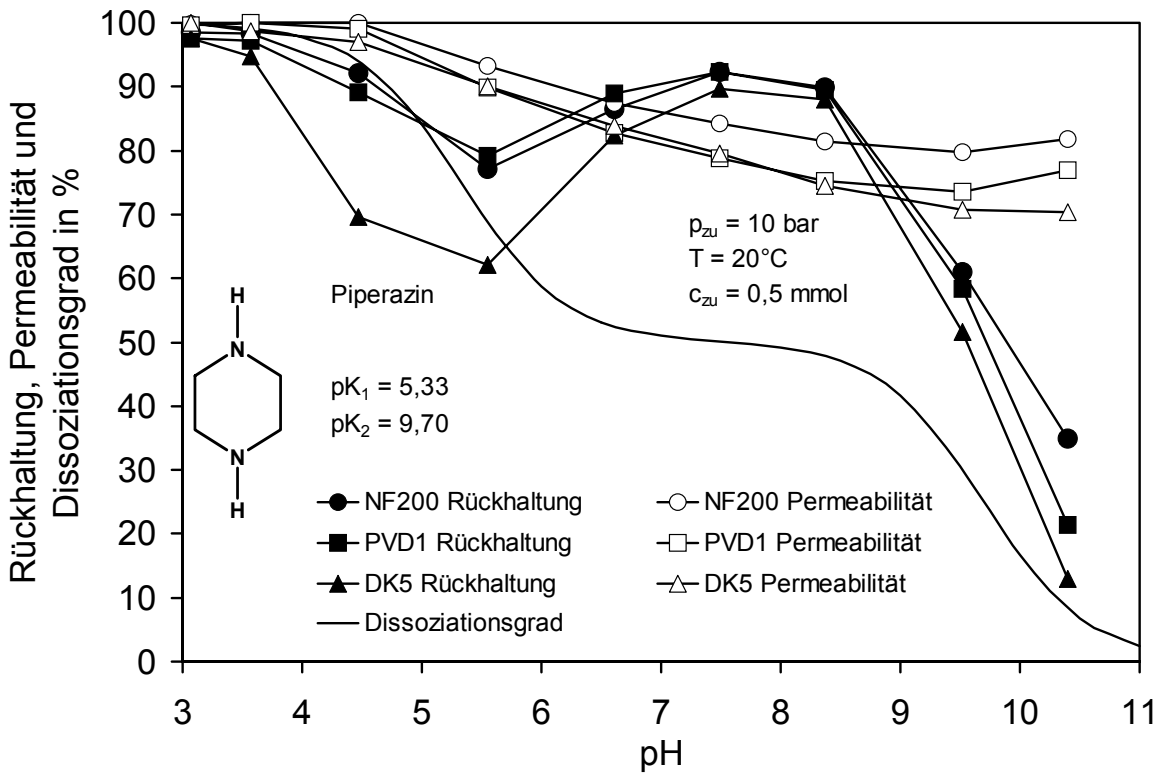


Abb. 6.4: Rückhaltung von Piperazin in Abhängigkeit des pH-Wertes
(ein Dissoziationsgrad von 50% entspricht einer einfachen Protonierung)

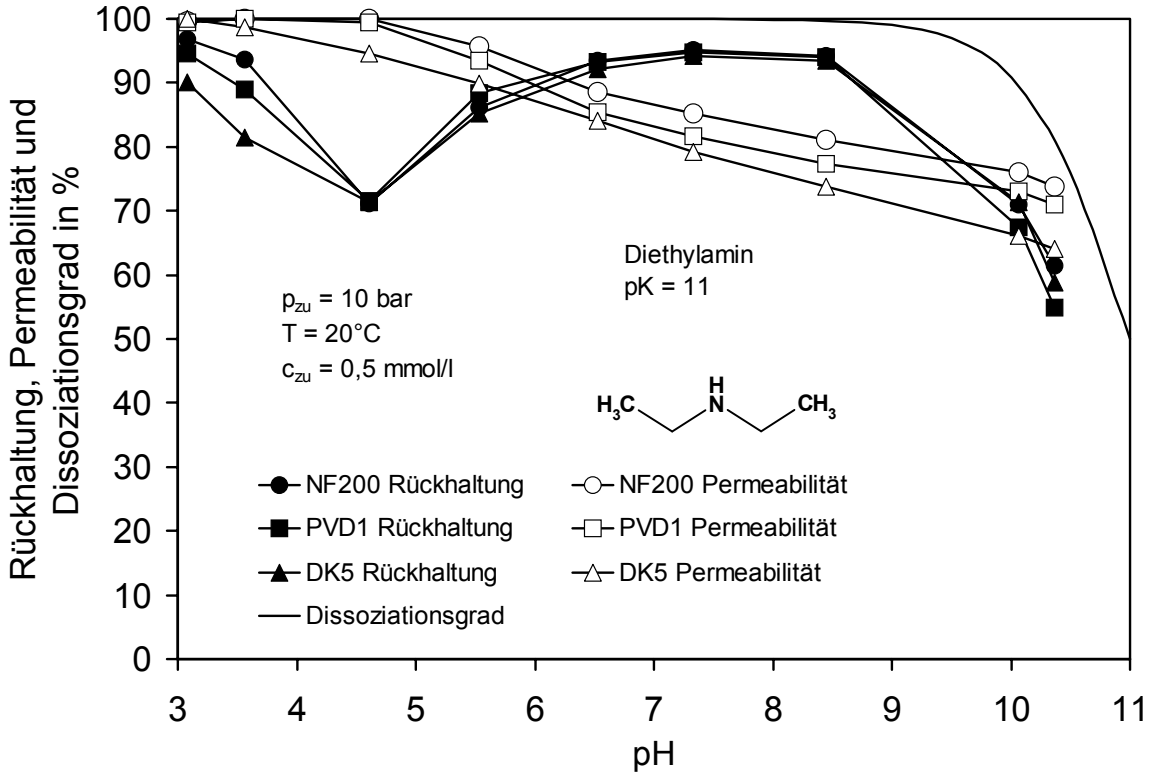


Abb. 6.5: Rückhaltung von Diethylamin in Abhängigkeit des pH-Wertes
(ein Dissoziationsgrad von 100% entspricht einer einfachen Protonierung)

6.2 Rückhaltung von organischen Säuren

Aufgrund ihrer starken Polarität sind neben den organischen Basen auch organische Säuren nur sehr schwer mit konventionellen Verfahren aus Wässern zu entfernen. Durch ihre starke Verbreitung in der Industrie (z.B. EDTA) und in der Landwirtschaft (diverse Pflanzenschutzmittel) werden sie in Rohwässern zur Trinkwasseraufbereitung gefunden.

Aufgrund der leichten Konzentrationsbestimmung von Dichlorphenol (Photometrisch) wurden zunächst mit dieser Modellsubstanz Versuche durchgeführt. In Abb. 6.6 ist deutlich zu erkennen, dass sich mit steigendem pH-Wert bzw. Dissoziationsgrad die Rückhaltung von 2,5-Dichlorphenol drastisch erhöht (Einstellung der pH-Werte mit Salzsäure bzw. Natronlauge). Dieser deutliche Anstieg der Rückhaltung kann prinzipiell auf zwei Effekte zurückgeführt werden:

- Auf elektrostatische Wechselwirkungen der je nach pH-Wert in unterschiedlicher Wertigkeit vorliegenden organischen Säure mit dem Membranmaterial
- und auf sterische Effekte infolge einer ladungsabhängigen wirksamen Molekülgröße durch die Ausbildung unterschiedlich großer Hydrathüllen.

Dass bei der Rückhaltung elektrisch geladener Substanzen beide Effekte von Bedeutung sind, konnte bereits gezeigt werden. Es ist jedoch keine Differenzierung möglich, welchen Anteil die beiden Mechanismen an der Änderung der Rückhaltung haben. Dass der Form des reinen Moleküls vermutlich eine untergeordnete Bedeutung für die Rückhaltung zukommt, zeigt sich auch darin, dass für 2,4-Dichlorphenol (Abb. 6.7) der selbe Verlauf und Höhe der Rückhaltung gemessen wurde wie für 2,5-Dichlorphenol. 2,4-Dichlorphenol unterscheidet sich von 2,5-Dichlorphenol durch die Anordnung der Chloratome am Benzolring.

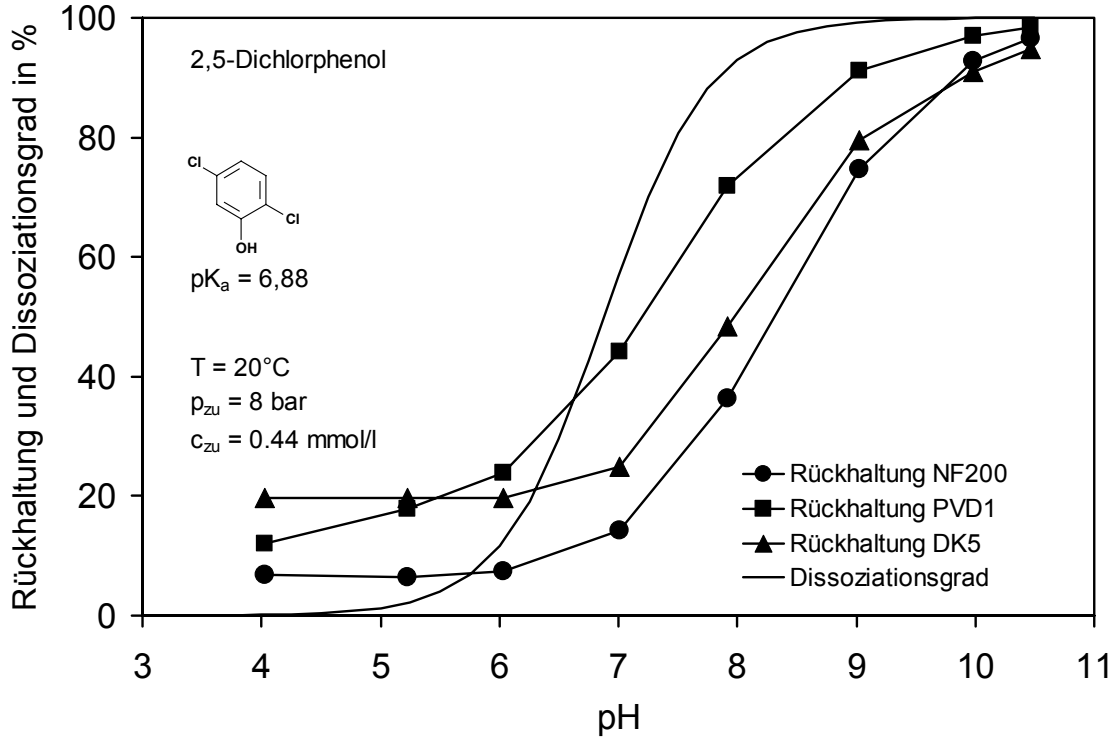


Abb. 6.6: Rückhaltung von 2,5-Dichlorphenol in Abhängigkeit vom pH-Wert

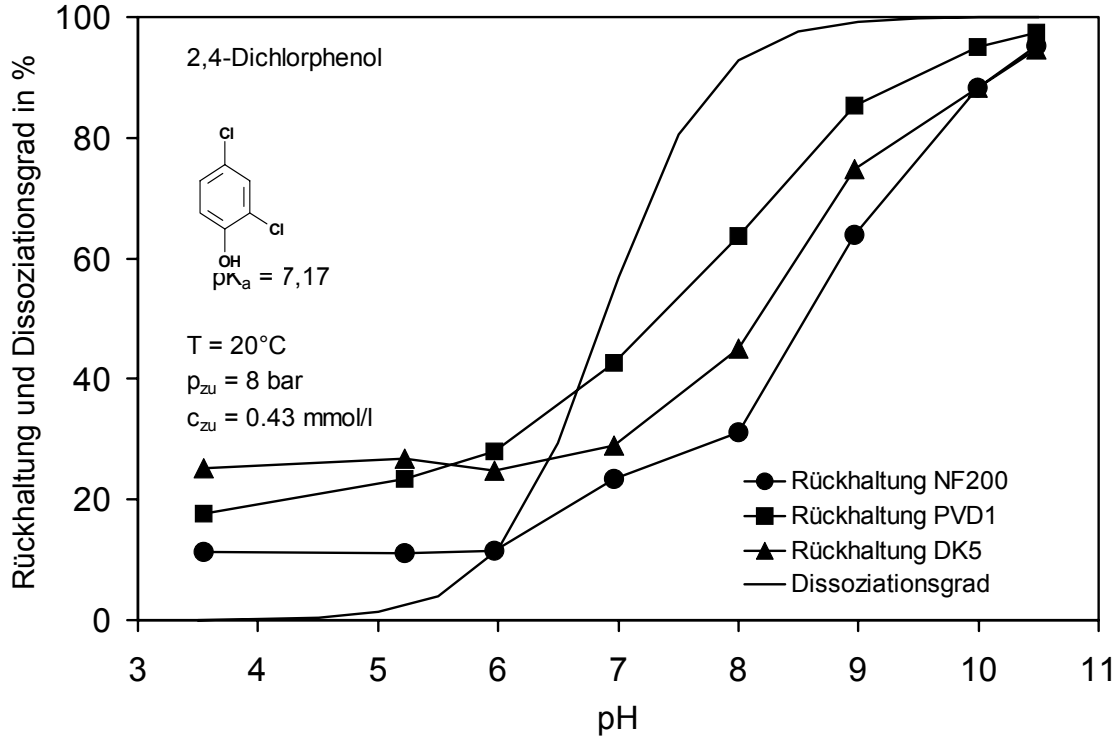


Abb. 6.7: Rückhaltung von 2,4-Dichlorphenol in Abhängigkeit vom pH-Wert

Das Pestizid Mecoprop zeigt über den gesamten untersuchten pH-Bereich eine vergleichsweise hohe Rückhaltung (Abb. 6.8), die auf die kleinere Dissoziationskonstante zurückgeführt werden kann. Dadurch liegt Mecoprop schon bei pH-Werten von 4 fast zu 90% in dissoziierter Form vor. Im für die Trinkwasseraufbereitung relevanten pH-Bereich werden daher Rückhaltungen von deutlich über 90% erreicht. Je nach Nanofiltrationsmembran kann die Rückhaltung bei kleineren pH-Werten dagegen drastisch absinken. Dies wird insbesondere bei der Membran NF-CA 50 deutlich (Abb. 6.9), die für Mecoprop bei einem pH-Wert von 3 lediglich eine Rückhaltung von unter 10% aufweist, während sie bei pH 7 auf über 95% ansteigt. Neben stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen aufgrund des Membranmaterials könnte für diese starke Änderung der Rückhaltung auch eine sehr enge Porenradienverteilung der Membran verantwortlich sein, wodurch sich eine Vergrößerung des wirksamen Molekülradius bzw. eine Änderung der Membranstruktur stärker auswirkt.

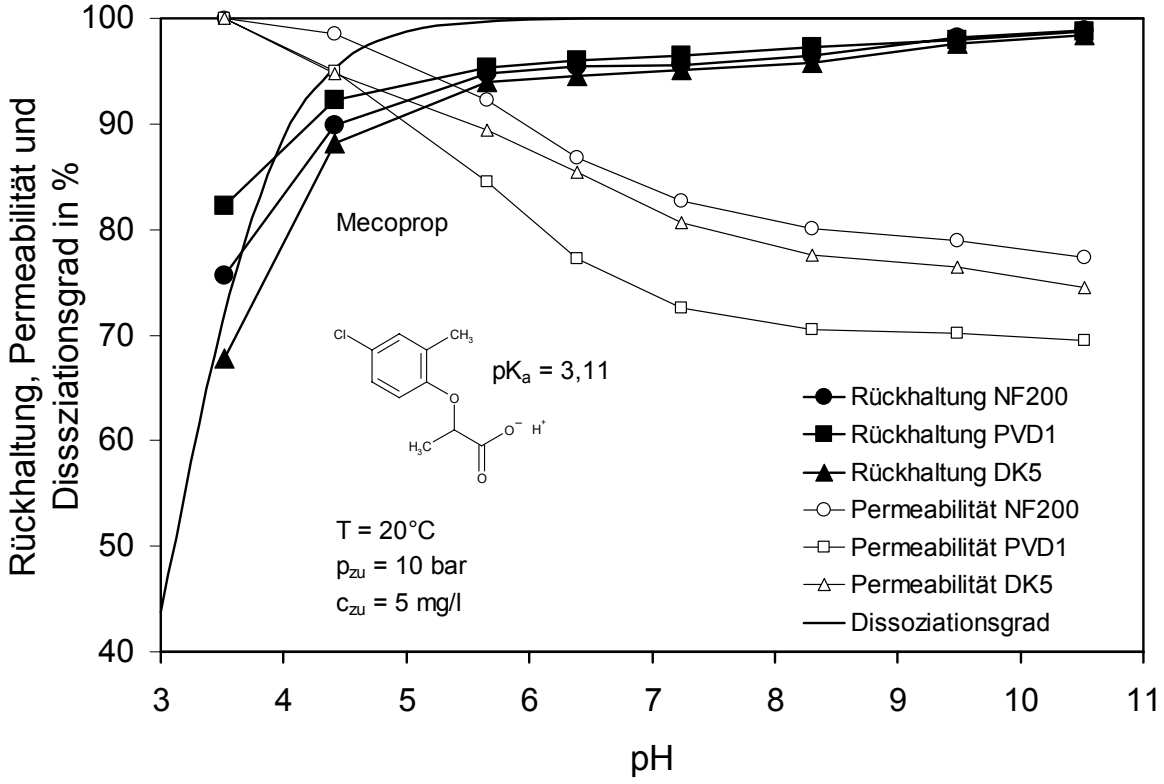


Abb. 6.8: Rückhaltung von Mecoprop in Abhängigkeit vom pH-Wert

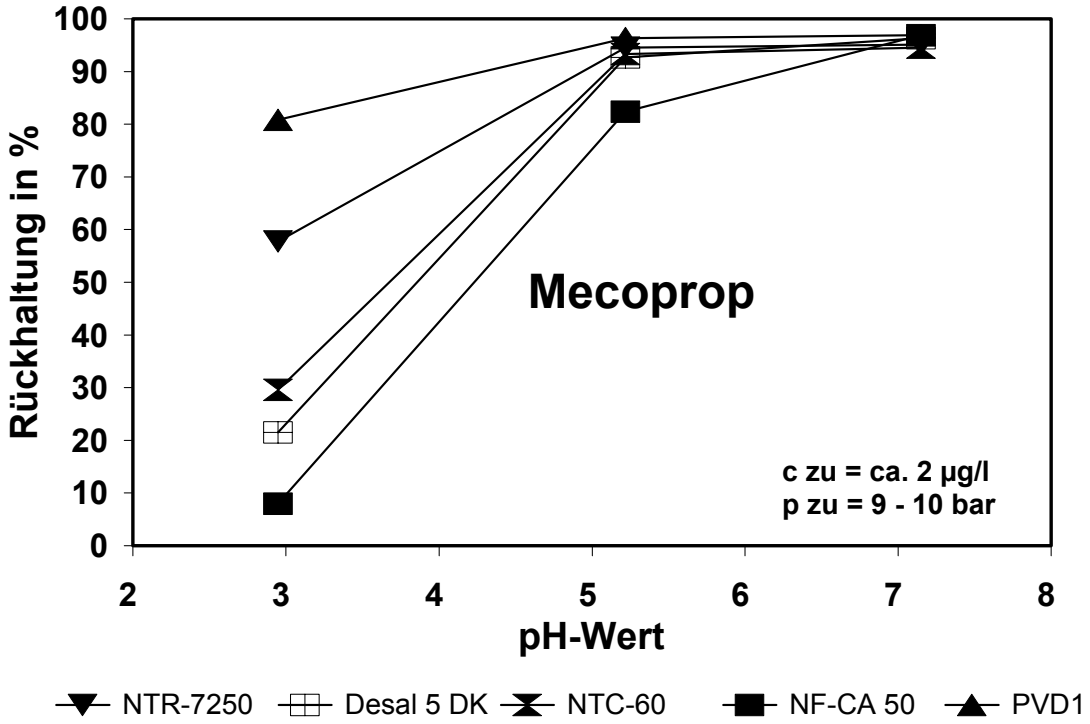


Abb. 6.9: Rückhaltung von Mecoprop in Abhängigkeit vom pH-Wert durch fünf verschiedene NF-Membranen (GIMBEL ET AL. (1997))

Trichloressigsäure, die ebenfalls als Pestizid eingesetzt wird und daher für die Trinkwasseraufbereitung relevant ist, zeigt einen Verlauf der Rückhaltung, der dem von Mecoprop sehr ähnlich ist, obwohl es sich um ein vergleichsweise kleines Molekül handelt (Abb. 6.10). Neben der negativen elektrischen Ladung im dissoziierten Zustand tragen auch die drei stark elektronegativen Chloratome der Verbindung zur Bildung einer Hydrathülle bei, wodurch die hohe Rückhaltung erklärt werden kann. Eine Dissoziationskonstante für TCA konnte in der Literatur nicht gefunden werden.

Der Komplexbildner EDTA wird insbesondere für Reinigungszwecke in der Industrie eingesetzt und ist daher in einigen Rohwässern zur Trinkwasseraufbereitung anzutreffen (BRAUCH & FLEIG (1994)). Aufgrund seines polaren Charakters ist EDTA mit konventionellen Aufbereitungsverfahren nur schwer aus dem Wasser zu entfernen. Eine wirksame Alternative kann daher die Nanofiltration darstellen. Abb. 6.11 zeigt, dass EDTA mit der Nanofiltration nahezu vollständig entfernt werden kann, da Rückhaltungen von mehr als 99% gemessen wurden. Dabei muss beachtet werden, dass die Konzentrationen in diesem Versuch mit Hilfe der Messung des organischen Kohlenstoffs (DOC) bestimmt wurden, wobei die Permeatkonzentrationen,

insbesondere bei pH-Werten von über fünf, unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die wahren Rückhaltungen noch größer sind. Der Grund für die sehr hohen Rückhaltungen resultiert vermutlich aus

- der vierfach negativen elektrischen Ladung des Moleküls (elektrostatisch Wechselwirkungen mit der ebenfalls elektrisch negativ geladenen Nanofiltrationsmembran), was daran zu erkennen ist, dass die Rückhaltung bei kleineren pH-Werten geringfügig kleiner wird
- und an der Größe des Moleküls insbesondere mit seiner vermutlich aufgrund der Ladung sehr großen Hydrathülle.

Auch für EDTA konnte in der Literatur keine Angabe für die Dissoziationskonstante gefunden werden.

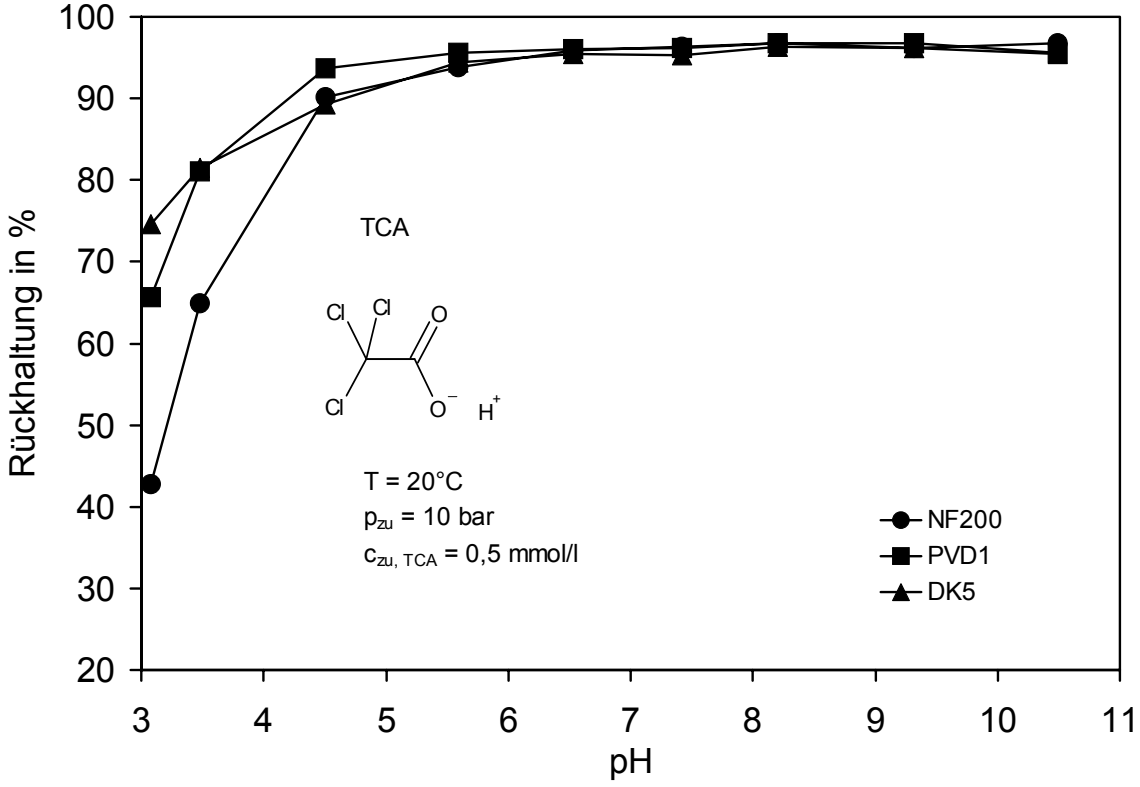


Abb. 6.10: Rückhaltung von TCA (Trichloressigsäure) in Abhängigkeit vom pH-Wert

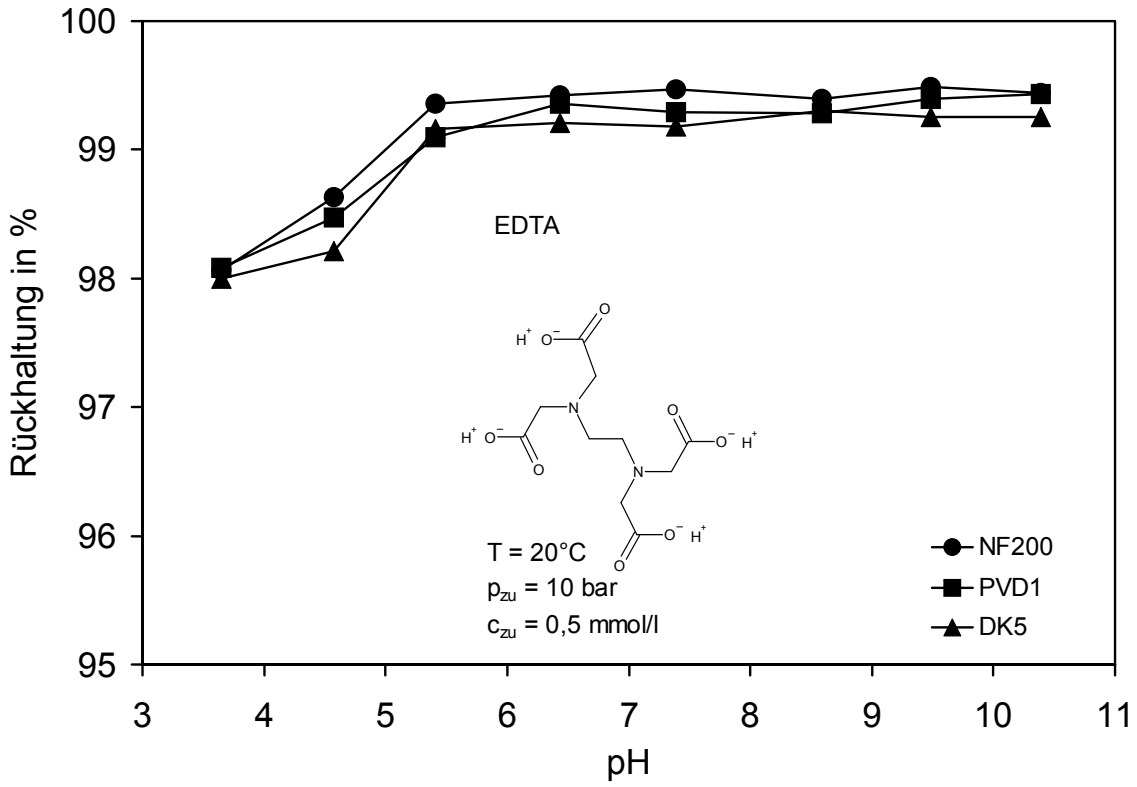


Abb. 6.11: Rückhaltung von EDTA (Ethylendiamintetraacetat) in Abhängigkeit vom pH-Wert

6.2.1 Rückhaltung in Gegenwart von Neutralsalzen

Aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen beim Transport von Salzen durch Nanofiltrationsmembranen wird deren Rückhaltung u.a. durch die Gesamtsalzzusammensetzung und die Salzkonzentration bestimmt (vergl. Kap. 2).

Wenn elektrostatische Effekte auch beim Stofftransport von elektrisch geladenen organischen Verbindungen von Bedeutung sind, sollten sich auch unterschiedliche Salzkonzentrationen und –arten auf deren Rückhaltung auswirken.

Abb. 6.12 zeigt die Rückhaltung von 2,5-Dichlorphenol in Gegenwart von 10 mmol/l Natriumchlorid. Im basischen und sauren pH-Bereich unterscheidet sich die Rückhaltung nur unwesentlich von der Messung ohne Salzzugabe (Abb. 6.6). Im neutralen Bereich kommt es dagegen zu einer Verringerung der Rückhaltung bis hin zu negativen Werten, so dass 2,5-Dichlorphenol im Permeat aufkonzentriert wird.

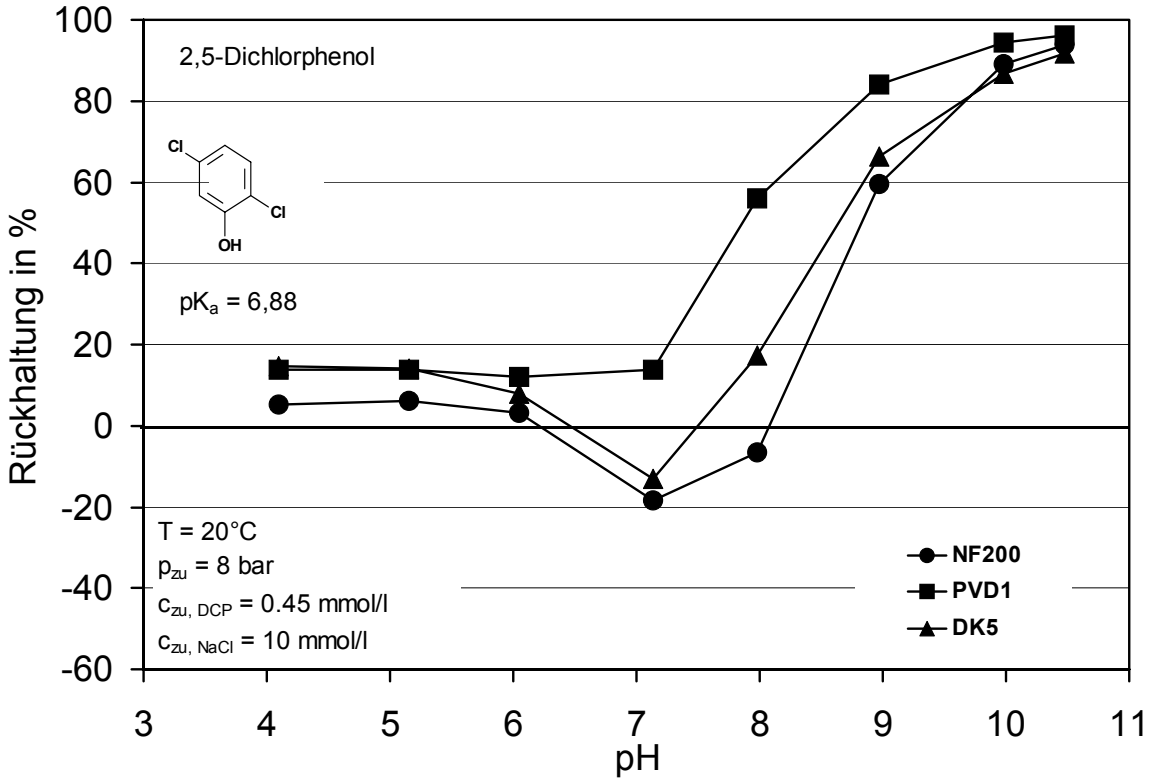


Abb. 6.12: Rückhaltung von 2,5-DCP nach Zugabe von 10 mmol/l NaCl

Der Effekt einer negativen Rückhaltung von Ionen ist bei der Nanofiltration bekannt. In einem Gemisch aus beispielsweise Natriumchlorid und Natriumsulfat kann er wie folgt erklärt werden: Die Natriumionen können aufgrund ihrer positiven Ladung relativ einfach die negativ geladene Membran passieren. Die zweifach negativ geladenen Sulfationen werden dagegen infolge von starken elektrostatischen Wechselwirkungen beim Transport durch die Membran behindert, so dass vermehrt die einfach negativ geladenen Chloridionen zum Ladungsausgleich auf der Permeatseite beitragen. In Abhängigkeit der Konzentrationsverhältnisse im Zulauf, kommt es auf diese Weise zu einer Aufkonzentrierung von Chlorid im Permeat. Dieser Effekt macht sich umso stärker bemerkbar, je höher das Konzentrationsverhältnis von Sulfat zu Chlorid ist (BERG (1994), BERG ET AL. (1997)).

Dieses Verhalten kann auf 2,5-Dichlorphenol im Gemisch mit Natriumchlorid übertragen werden, wenn es negativ geladen vorliegt und eine geringere Behinderung beim Durchtritt durch die Poren als Chlorid erfährt.

Für die Behinderung des Stofftransportes von geladenen organischen Substanzen wurde deren Wertigkeit (elektrostatische Effekte) und deren wirksamer

Molekülduchmesser (sterische Effekte) verantwortlich gemacht. Daher ist es denkbar, dass 2,5-Dichlorphenol nur solange besser durch die Membran permeieren kann, wie seine Wertigkeit kleiner ist als die von Chlorid (d.h. bei pH-Werten, bei dem es nicht vollständig dissoziiert vorliegt) bzw. die sterische Behinderung aufgrund der Ausbildung einer Hydrathülle, die ebenfalls mit zunehmendem Dissoziationsgrad zunimmt, nicht zu groß ist. Damit lässt sich erklären, warum es nur bei pH-Werten im neutralen Bereich, in dem 2,5-Dichlorphenol nicht vollständig dissoziiert vorliegt, zu einer solch ausgeprägten Beeinflussung der Rückhaltung kommt. Zusätzlich kann im stark basischen Bereich verstärkt das sehr mobile Hydroxydion für den Ladungsausgleich sorgen und das Verhältnis von Chlorid zu 2,5-Dichlorphenol sinkt.

Wie oben bereits diskutiert wurde, ist die Rückhaltung von Sulfat deutlich größer als die von Chlorid. Wenn der oben beschriebene Effekt für die Aufkonzentrierung des 2,5-Dichlorphenols im Permeat verantwortlich ist, sollte er sich daher bei Zugabe von Natriumsulfat anstelle von Natriumchlorid verstärken. Wie in Abb. 6.13 zu erkennen ist, kommt es in einem Gemisch mit 5 mmol/l Natriumsulfat (ladungsäquivalent mit 10 mmol/l Natriumchlorid) zu einer weiteren Abnahme der DCP-Rückhaltung. Bei Erhöhung der Natriumsulfatkonzentration auf 20 mmol/l (Abb. 6.14) verstärkt sich dieser Effekt noch, so dass negative Rückhaltungen von mehr als 50% erreicht werden.

Bei TCA und Mecoprop ist dagegen kaum ein Einfluss der Salzdosierung zu erkennen (Abb. 6.15 und Abb. 6.16). Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass sterische Effekte die Rückhaltung dominieren, so dass die Substanzen nicht besser durch die Membran permeieren als bspw. Sulfat.

Eine anderer Effekt der Zugabe speziell von Calciumsalzen konnte bei EDTA erwartet werden. EDTA bildet mit Calcium einen Komplex, wodurch sich sowohl die Molekülstruktur als auch die Wertigkeit dieses Komplexes vom „reinen“ EDTA unterscheidet. Nach Dosierung von 10 mmol/l Calciumchlorid stellte sich jedoch exakt der selbe Verlauf der Rückhaltung ein. Vermutlich, weil der Komplex immer noch eine zweifach negative Ladung aufweist und zusätzlich relativ groß ist.

Die oben aufgestellten Thesen gehen davon aus, dass ein pH-Wert-abhängiger wirksamer Molekülradius, infolge von Hydratationseffekten, einen Einfluss auf sterische Behinderungen beim Transport durch Nanofiltrationsmembranen hat. Zu weitergehenden späteren Untersuchungen dieser Annahme können die wirksamen Molekülradien mit Hilfe der Messung von Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen pH-Werten abgeschätzt werden. Ob die gemessenen Änderungen für die Unterschiede der Rückhaltungen verantwortlich sein können, kann dann mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Modells überprüft werden.

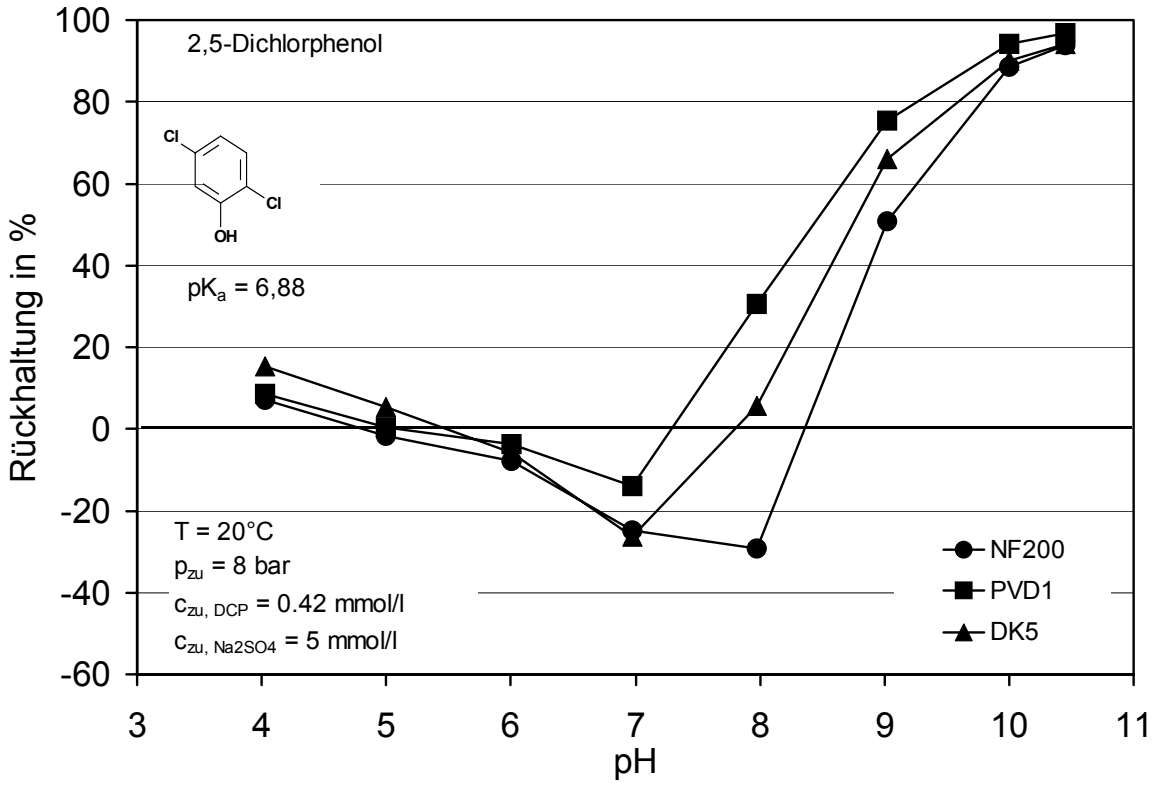


Abb. 6.13: Rückhaltung von 2,5-DCP nach Zugabe von 5 mmol/l Na_2SO_4

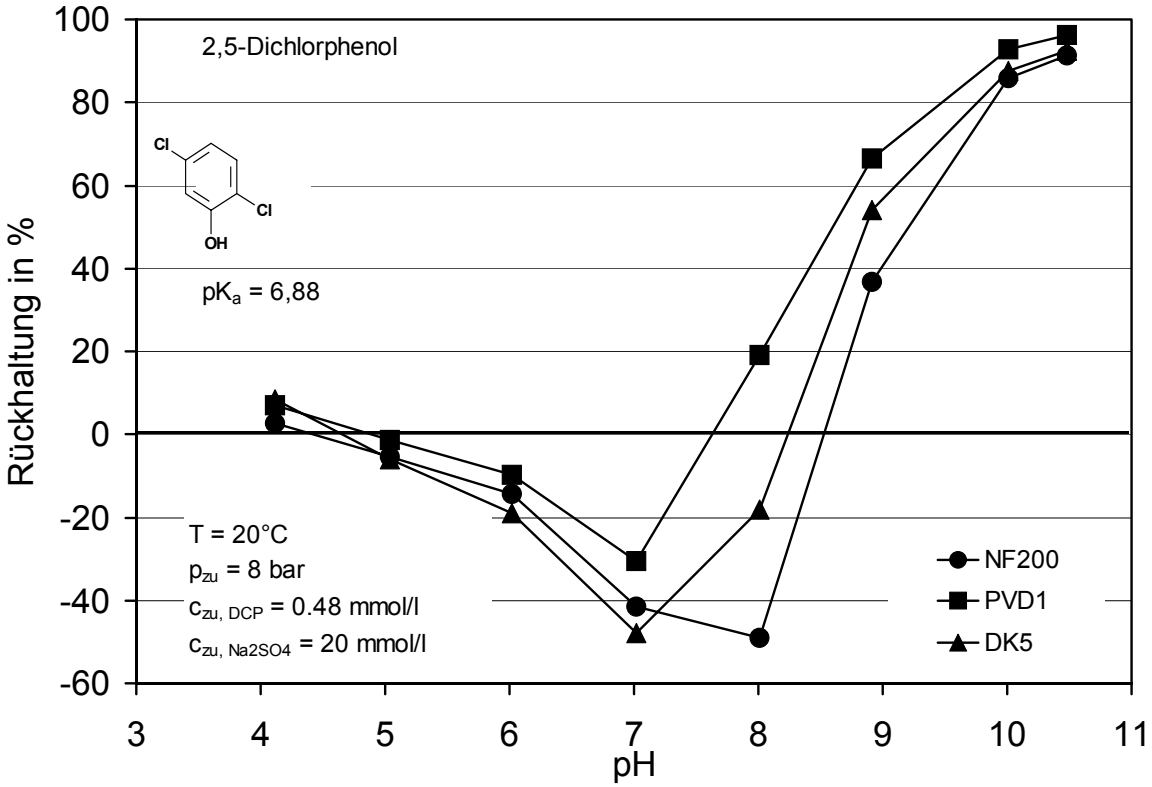


Abb. 6.14: Rückhaltung von 2,5-DCP nach Zugabe von 20 mmol/l Na_2SO_4

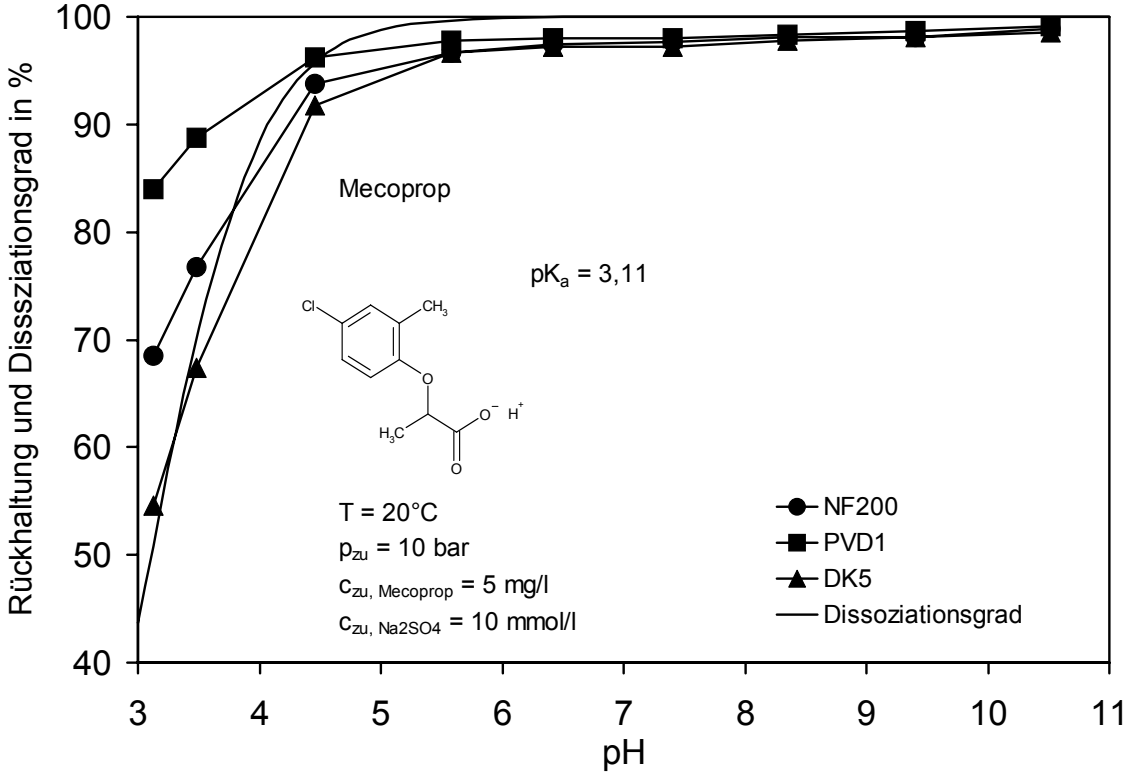


Abb. 6.15: Rückhaltung von Mecoprop nach Zugabe von 10 mmol/l Na2SO4

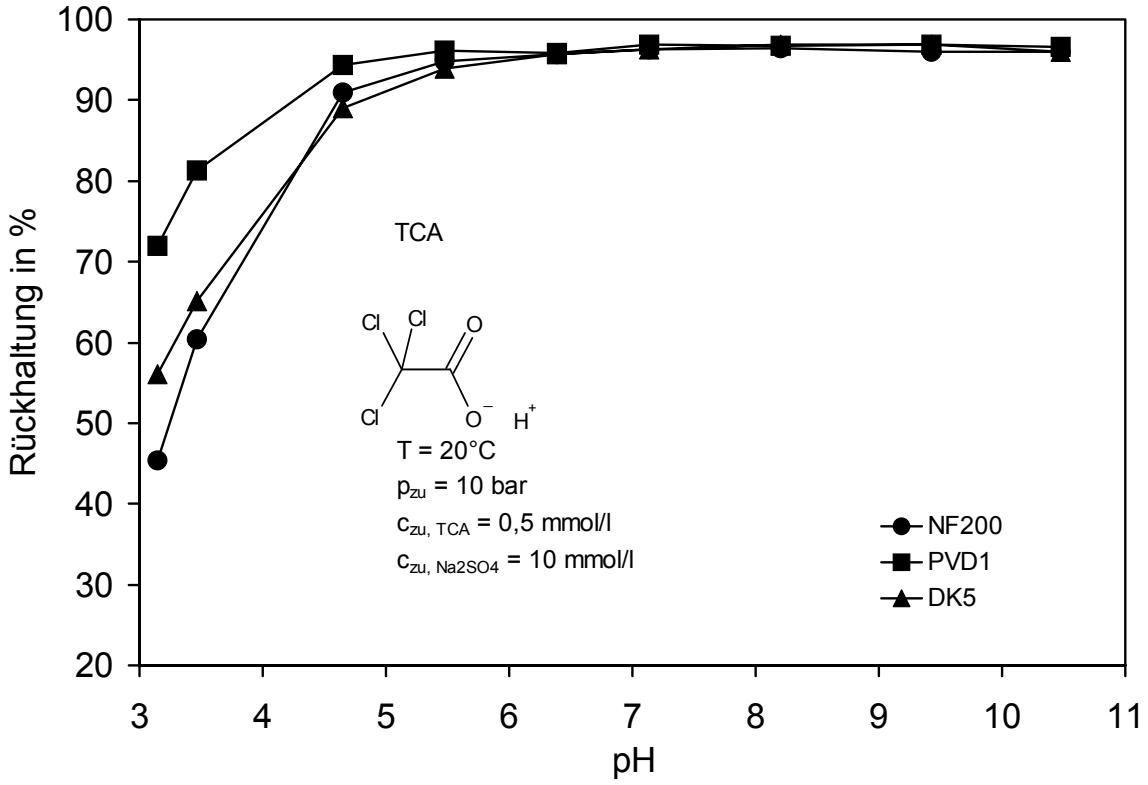


Abb. 6.16: Rückhaltung von TCA nach Zugabe von Natriumsulfat

7 Praxisnahe Untersuchungen zur Aufbereitung von Elbuferfiltrat

Verglichen mit anderen Flüssen in der BRD weist die Elbe wie auch deren Uferfiltrat deutlich höhere Konzentrationen organischer Störstoffe auf. Hierzu zählt der aus weitgehend natürlichen Quellen stammende organische Hintergrund (Huminstoffe) als auch organische Spurenstoffe wie bspw. Pestizide oder Komplexbildner (MÜLLER ET AL. (1996)). Eine besondere Rohwassersituation ergibt sich durch landseitig zuströmende harte Grundwässer, die außerdem noch hohe Sulfatkonzentrationen aufweisen können. Aufgrund des reduzierenden Milieus in der Untergrundpassage kommt es ferner zu erhöhten Eisen- und Mangankonzentrationen.

Da mit der Nanofiltration für ein derartiges Rohwasser vermutlich fast alle erforderlichen Verfahrensziele zur Trinkwasseraufbereitung erreicht werden können (DOC-Entfernung, Entfernung organischer Spurenstoffe, Enthärtung und Entsulfatisierung), kann sie auch wirtschaftlich das Verfahren der Wahl zur Aufbereitung von Elbuferfiltrat darstellen. Prinzipiell ist sie auch in der Lage, die Eisen- und Mangankonzentrationen zu reduzieren (MIDDLETON & HENDERSHAW (1995), HART & MESSNER (1991)). Da die Entfernungsleistung bzgl. dieser beiden Stoffe in der Regel nicht weitgehend genug ist und Eisen ein großes Membranfoulingpotenzial aufweist (GIMBEL ET AL. (1997)), wird der Nanofiltration zur Behandlung solcher Wässer meist eine konventionelle Enteisenungs- und Entmanganungsstufe vorgeschaltet.

Auch speziell zur Untersuchung der Rückhaltung von organischen Spurenstoffen wurde daher im Wasserwerk Barby in der Nähe von Magdeburg die halbtechnische Pilotanlage (vergl. S. 31) ca. ein Jahr lang betrieben. Da Pestizide im Elbuferfiltrat saisonal auftreten, wurden dem Rohwasser während des gesamten Untersuchungszeitraumes Pestizide zudosiert. So konnte auch die Analysegenauigkeit gesteigert werden.

Da die halbtechnische Pilotanlage im Vergleich zur Membrantestzellenanlage mit einer deutlich höheren Ausbeute betrieben wurde, sind bei der Aufbereitung des Elbwassers niedrigere Rückhaltungen zu erwarten (vergl. Abb. 4.8).

Wie in Abb. 7.1 zu erkennen ist, ist die Rückhaltung der ungeladenen organischen Spurenstoffe der Pilotanlage aber deutlich größer als bei den Messungen mit Hilfe der Membrantestzellen (Abb. 5.1 und Abb. 5.2). Die Reihenfolge der Rückhaltungen der untersuchten Pestizide bleibt jedoch erhalten. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte in einer Anlagerung der Pestizidmoleküle an die Huminstoffmoleküle liegen, die sehr weitgehend eliminiert werden. Bei einer solchen Assoziatbildung ist es jedoch sehr unwahrscheinlich, dass die Reihenfolge der Rückhaltungen, verglichen mit den Untersuchungen im DOC armen, gleich bleibt. Als wahrscheinlicherer Effekt ist daher eine Verkleinerung der Porenradien aufgrund von Verblockungen bzw. Anlagerungen durch die Huminstoffe anzunehmen. Für dieses Verhalten spricht auch, dass das elektrisch negativ geladene Pestizid Mecoprop bis unter die Nachweisgrenze entfernt werden konnte (in der Abbildung nicht darstellbar), da aufgrund seiner el. Ladung eine Anlagerung an die ebenfalls el. negativ geladenen Huminstoffe kaum zu erwarten ist. Wenn für die höheren Rückhaltungen eine Porenverkleinerung bzw. Verblockung durch Huminstoffe verantwortlich ist, sollte sich dies auch in der Permeabilität bemerkbar machen. Verglichen mit den Versuchen an den Testzellen konnte jedoch kein deutlicher Unterschied festgestellt werden. Aufgrund des Druckverlustes in den Wickelelementen und der nicht sehr genau definierten Membranfläche ist eine genaue Berechnung der normierten Permeatflüsse der Pilotanlage jedoch schwierig.

Bei einer weiteren Steigerung der Ausbeute von 75% auf 85% führt die Aufkonzentrierung der Pestizide auf der Zulaufseite der Membran zu einer Verschlechterung der Rückhaltung (rechte Seite in Abb. 7.1).

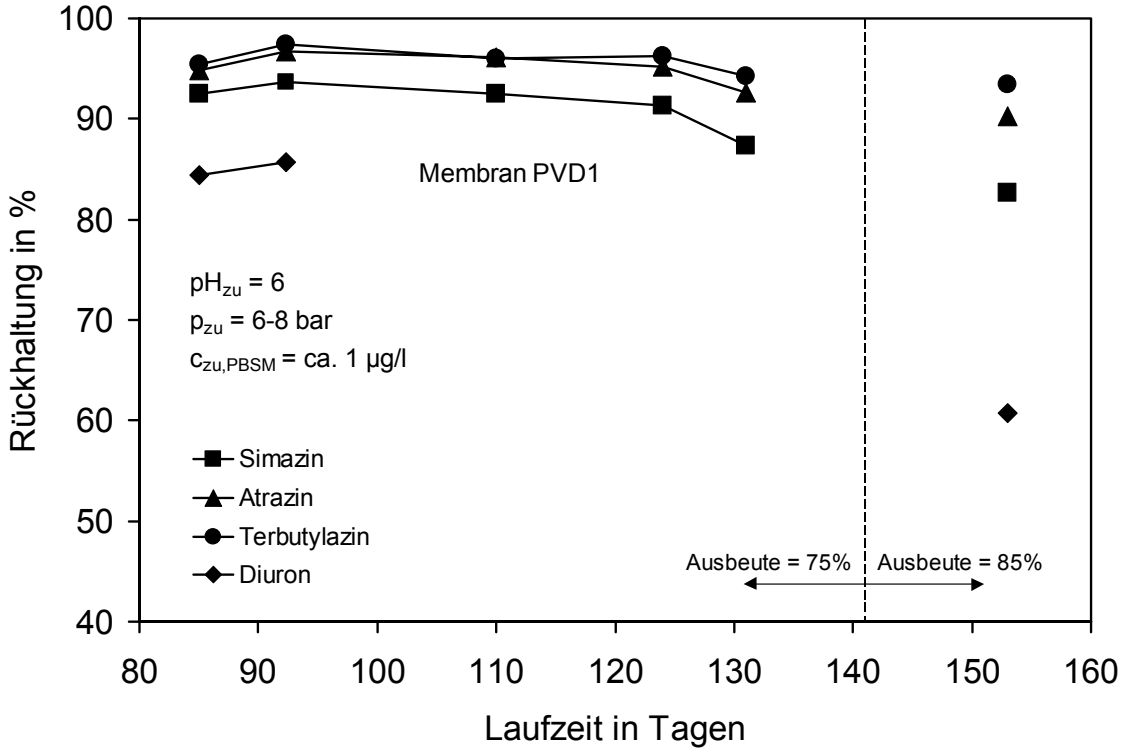


Abb. 7.1: Rückhaltung von PBSM in der halbtechnischen Pilotanlage (Flächenbelastung: ≈4,5 l/h/m²/bar normiert auf 25°C, DOC ca. 3,5 mg/l)

7.1 Einfluss des organischen Hintergrundes auf die Rückhaltung organischer Spurenstoffe

Da die deutlich größere Rückhaltung der Pestizide an der Pilotanlage, verglichen mit den Testzellenuntersuchungen, vermutlich durch den organischen Hintergrund verursacht wird, wurden hierzu weitere Untersuchungen durchgeführt.

Zur Einstellung unterschiedlicher DOC-Konzentrationen wurde Reinstwasser (Umkehrosmosebehandlung) verwendet, dem unterschiedliche Mengen eines weitgehend anthropogen unbelasteten Moorwassers zugegeben wurde. Um gleichbleibende Salzkonzentrationen zu gewährleisten, wurden zuvor im Reinstwasser die selben Konzentrationen eingestellt wie im Moorwasser. Abb. 7.2 zeigt mit der Laboranlage gemessene Pestizidrückhaltungen in Abhängigkeit der DOC-Konzentration durch die Membran PVD1. Eine Abhängigkeit der Pestizidrückhaltung von der DOC-Konzentration kann nicht festgestellt werden. Da die Messungen an einem Tag durchgeführt wurden, war die Versuchsdauer verglichen mit den Messungen an der

Pilotanlage sehr kurz. Es ist daher denkbar, dass die Zeit für eine Anlagerung der Huminstoffmoleküle an die Membranen nicht ausreichend war, oder der Einfluss von der Art des organischen Hintergrundes abhängig ist.

AGBEKODO ET AL. (1996) untersuchten ebenfalls die Rückhaltungen von Atrazin und Simazin in Abhängigkeit des org. Hintergrundes mit Hilfe einer halbtechnischen Pilotanlage. Dabei stellten sie bei Erhöhung der DOC-Konzentration von 0,4 auf 3,6 mg/l eine Steigerung der Pestizidrückhaltungen von 50 auf über 90% fest. Sie begründen den Anstieg mit der Bildung von DOC-Pestizidkomplexen, die sowohl aufgrund ihrer Größe als auch wegen ihrer negativen el. Ladung besser von der Membran zurückgehalten werden. Die unterschiedlichen DOC-Konzentrationen stellten sie mit Hilfe von verschieden aufbereitetem Flusswasser (Sandfiltration, Aktivkohlefiltration, Nanofiltration) bzw. Mischungen daraus ein. Bei weiteren Untersuchungen änderten sie die Pestizidkonzentrationen in einem Bereich von 50 bis 900 ng/l während die Konzentrationen des organischen Hintergrundes (sandfiltriertes Flusswasser) relativ konstant gehalten wurden. Eine Abhängigkeit der Rückhaltung von der Pestizidkonzentration konnte bei diesen Messungen nicht festgestellt werden, obwohl das Verhältnis der Pestizid- zu den DOC-Konzentrationen in einem viel größeren Bereich variiert als bei der Änderung der DOC-Konzentration. Daraus kann die Schlussfolgerung abgeleitet werden, dass nicht nur die Konzentration des DOC sondern auch die Art für die Rückhaltung von Pestiziden verantwortlich ist. Da außerdem eine Anreicherung der Pestizide auf der Membran und eine Abnahme des Permeatflusses mit steigender Pestizidrückhaltung von AGBEKODO ET AL. (1996) beobachtet wurde, ist es naheliegend, die Verbesserung der Pestizidrückhaltung auf eine Reduzierung der Porenquerschnitte durch eine Deckschichtbildung des organischen Hintergrundes, zurückzuführen.

ERNST (2000) stellte bei der Nanofiltration von Klarlauf einer kommunalen Kläranlage mit zunehmender Ausbeute ein Anstieg der DOC-Rückhaltung fest. Auch er führt die Zunahme der Rückhaltung auf eine Deckschichtbildung zurück.

Bei der Nanofiltration von Elbuferfiltrat konnte ebenfalls ein leichter Anstieg der DOC-Rückhaltung mit steigender Ausbeute bzw. dadurch resultierender höherer Konzentration auf der Konzentratseite festgestellt werden (Abb. 7.3). Die Rückhaltung der Spurenstoffe blieb dabei relativ konstant.

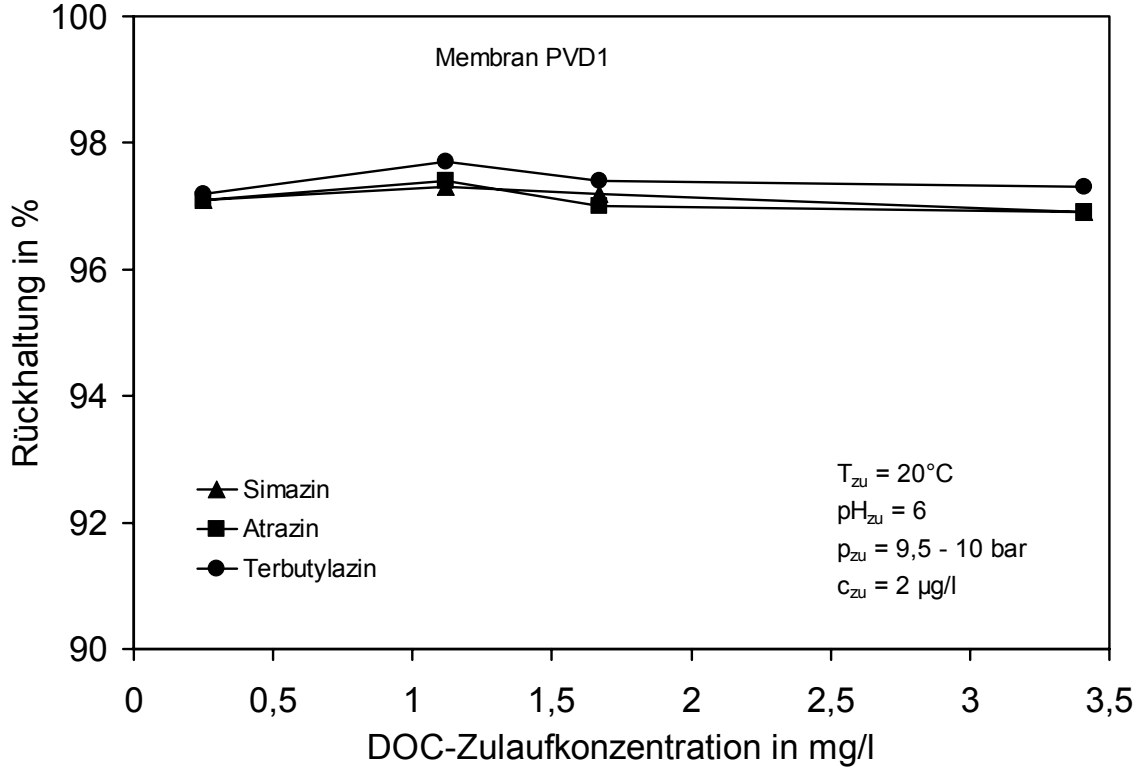


Abb. 7.2: Rückhaltung von Pestiziden in der Laboranlage bei verschiedenen organischen Hintergrundkonzentrationen

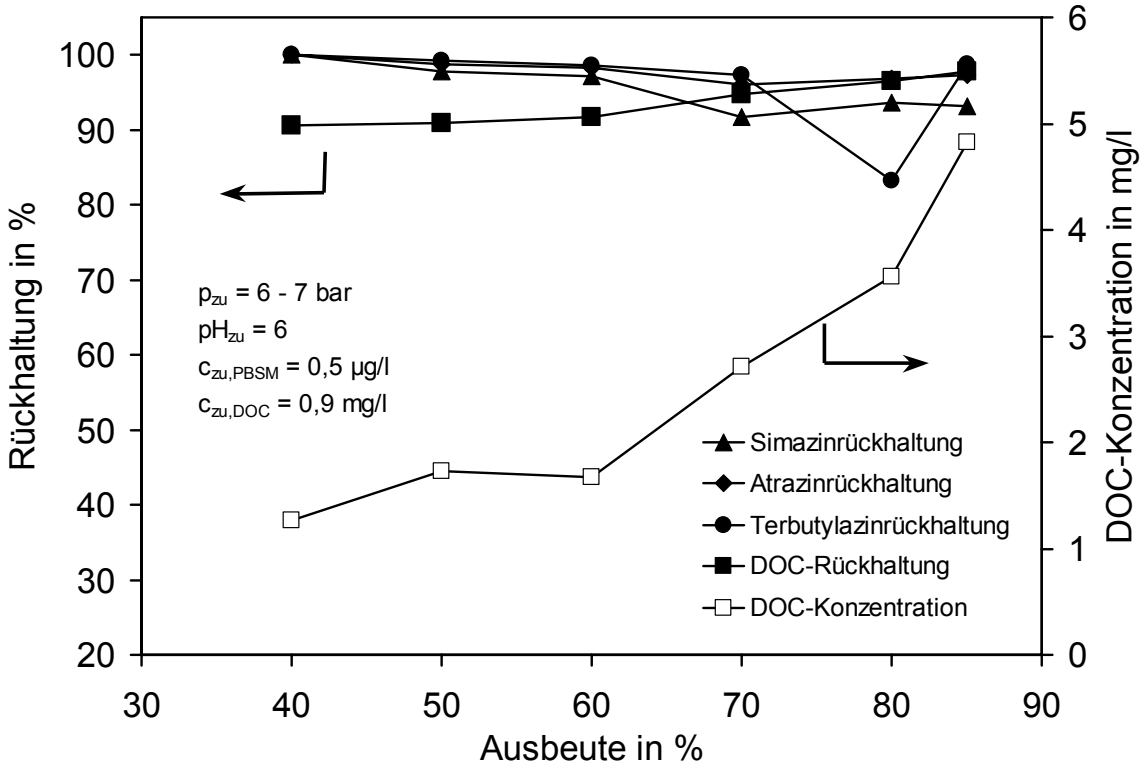


Abb. 7.3: Rückhaltung des organischen Hintergrundes und der organischen Spurenstoffe in Abhängigkeit der Ausbeute der halbtechnischen Pilotanlage (bezogen auf die Konzentratkonzentration)

7.2 Rückhaltung von Trihalogenmethanbildnern

Die Anwendung der Chlorung zur Desinfektion gilt weithin als die einfachste Methode zur Sicherstellung der Verteilung eines hygienisch einwandfreien Trinkwassers. Obwohl beim Einsatz der Nanofiltration eine weitgehende Entfernung des DOC (Nährstoff) erfolgt und auch eine hohe Rückhaltung von Keimen zu erwarten ist, kann eine Sicherheitschlorung je nach Beschaffenheit des Verteilungsnetzes erforderlich sein. Daher wurden an der Pilotanlage die Bildungspotenziale für Trihalogenmethane (THMFP) untersucht. Die Bestimmung der Bildungspotentiale für die Trihalogenmethane Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Bromoform erfolgte bei einem Überschuss an freiem Chlor (10 mg/l) und ausreichend langer Reaktionszeit. Solche Bedingungen sind zwar für Deutschland nicht praxisrelevant, jedoch lassen sich unter diesen Versuchsbedingungen die Fehlereinflüsse verringern und es treten die Befunde zur Elimination der Precursoren deutlicher hervor. Abb. 7.4 zeigt, dass mit der Nanofiltration die Precursoren genauso wirkungsvoll entfernt werden können wie der über den DOC insgesamt erfasste organische Hindergrund.

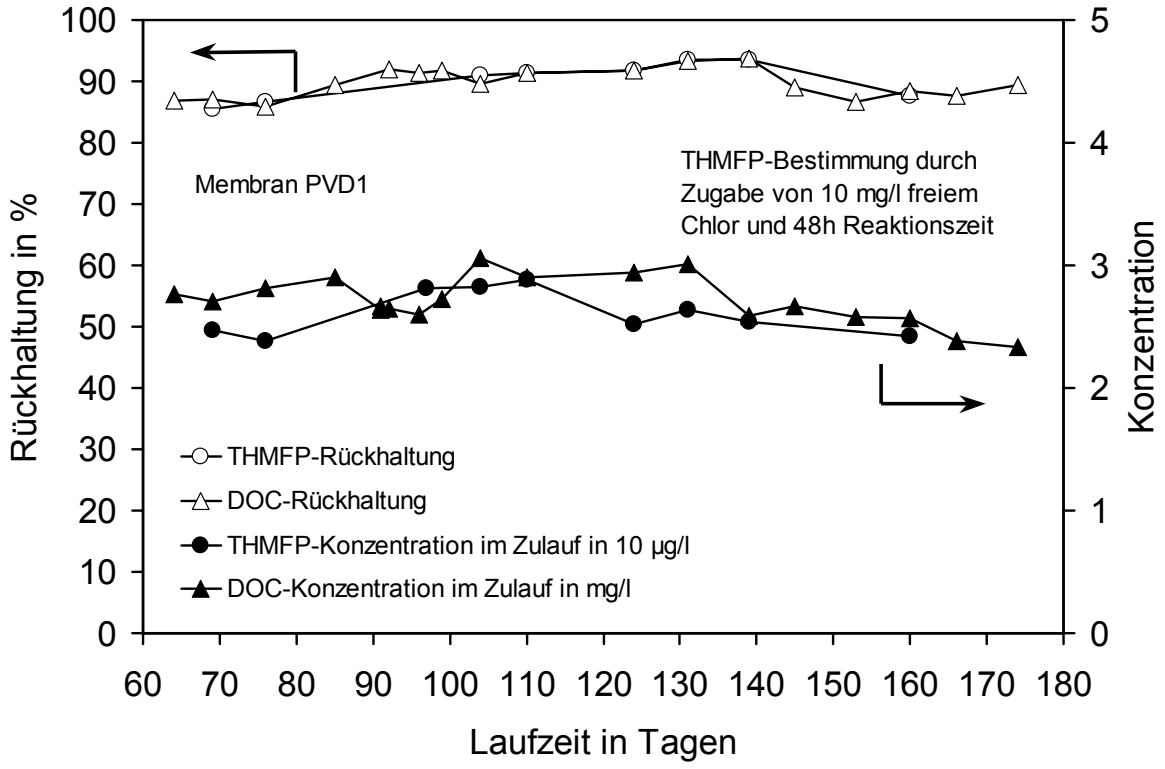


Abb. 7.4: Rückhaltung von Trihalogenmethanbildnern in der halbtechnischen Pilotanlage (Rückhaltung bezogen auf den Zulauf)

FU ET AL. (1994) stellten für ein Grundwasser mit hohen Huminstoffkonzentrationen ähnlich hohe Entfernungsleistungen fest. Auch VISVANATHAN ET AL. (1998) bestimmten für ein Seewasser THMFP-Rückhaltungen von ca. 90%. Zudem stellten sie eine Abnahme der THMP-Rückhaltung bei steigenden Calcium- und Magnesiumkonzentration fest. Diese führten sie auf eine Änderung der Struktur der Huminstoffmoleküle durch eine Anlagerung der zweiwertigen Kationen an die negativ geladenen Säuregruppen zurück. Dadurch schwächen sich ihrer Meinung die intermolekularen Abstoßungskräfte ab, so dass die Huminstoffmoleküle kleiner werden.

7.3 Aufbereitung des Konzentrats mit Hilfe eines Sorptionsschrittes

Ein Nachteil der Nanofiltration gegenüber konventionellen Aufbereitungsverfahren ist in einigen Ländern zur Zeit die Konzentratentsorgung, insbesondere wenn eine Direkteinleitung in einen Vorfluter nicht erlaubt ist und hohe Abwassergebühren anfallen. Auf der anderen Seite kann das Abschlagen des Konzentrates auch wirtschaftlich von Bedeutung sein. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Rohwassergewinnung mit nicht zu vernachlässigenden Kosten verbunden ist.

Eine wirtschaftliche Möglichkeit, diese Konzentratproblematik zu umgehen, könnte in einer weitergehenden Konzentratbehandlung mit Hilfe eines Sorptionsschrittes unter Ausnutzung des hohen Konzentrationsniveaus speziell der organischen Störstoffe bei einer vergleichsweise kleinen Wassermenge liegen. Das so aufbereitete Konzentrat kann dann evtl. mit dem Permeat verschnitten werden (Abb. 7.5).

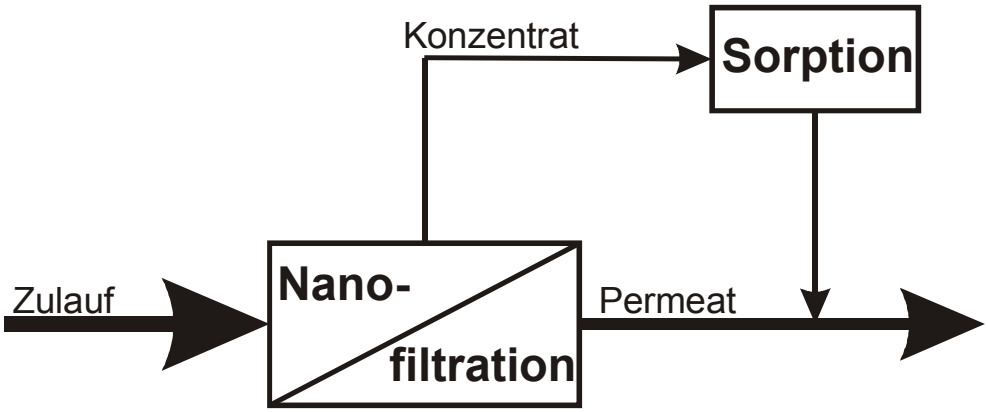


Abb. 7.5: Schematische Darstellung einer möglichen Verfahrenskombination der Nanofiltration mit und einer Sorptionsstufe

Die erreichbare Beladung von Aktivkohle mit organischen Substanzen nimmt mit steigender Zulauf- bzw. Gleichgewichtskonzentration zu. Daher ist nach einer Aufkonzentrierung der organischen Störstoffe im Konzentrat mit einer hohen Beladung und damit einer guten Ausnutzung der Aktivkohle zu rechnen. Außerdem kann aufgrund der ebenfalls erhöhten Salzkonzentration insbesondere der zweiwertigen Ionen eine Verbesserung der Adsorbierbarkeit erwartet werden (JOHANNSEN (1993)). Zur Untersuchung der Adsorbierbarkeit der Störstoffe im Zulauf und im Konzentrat einer Nanofiltrationsanlage wurden daher Adsorptionsisothermen aufgenommen. Außerdem wurden mit Zulaufwasser und Konzentrat der halbtechnischen Pilotanlage Aktivkohlefilter betrieben.

7.3.1 Aufnahme von DOC-Isothermen mit Zulauf und Konzentrat der Pilotanlage

In dem vom BMBF geförderten Projekt *„Entfernung organischer Störstoffe aus Elbeuferfiltrat durch Einsatz pulverförmiger Aktivkohle in einer bestehenden Anlage zur Trinkwasseraufbereitung und Vergleich alternativer Aufbereitungstechniken“* (KAATZ ET AL. (1996)) wurden ausführliche Versuchsreihen zur Bestimmung der für die Aufbereitung von Elbuferfiltrat geeignetsten Kornkohlen durchgeführt. Dabei ergab sich, dass von den untersuchten Kohlen der Typ Hydraffin 30 der Firma Lurgi die besten Adsorptionseigenschaften sowohl für den organischen Hintergrund als auch für den Spurenstoff Simazin aufweist. Aus diesem Grund wurde für die Adsorptionsversuche zunächst diese Kohle verwendet.

Abb. 7.6 zeigt Adsorptionsisothermen, die mit Zulaufwasser und Konzentrat der halbtechnischen Nanofiltrationsanlage bei verschiedenen Ausbeuten aufgenommen wurden. Aufgrund der DOC-Rückhaltung der Membran wurde der organische Hintergrund ausgehend von einer Konzentration im Zulauf von 3,2 mg/l auf bis zu ca. 27 mg/l bei einer Ausbeute von 90% aufkonzentriert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Adsorptionsisothermen des Konzentrats flacher verlaufen als die Isotherme des Zulaufwassers. Es kann also bei gleicher Gleichgewichtskonzentration nur eine geringere Beladung erreicht werden, so dass die Ausnutzung der Aktivkohle nicht in

dem Maße gesteigert werden kann, wie es sich aus der Zulaufisotherme bei den Konzentratkonzentrationen ergeben würde.

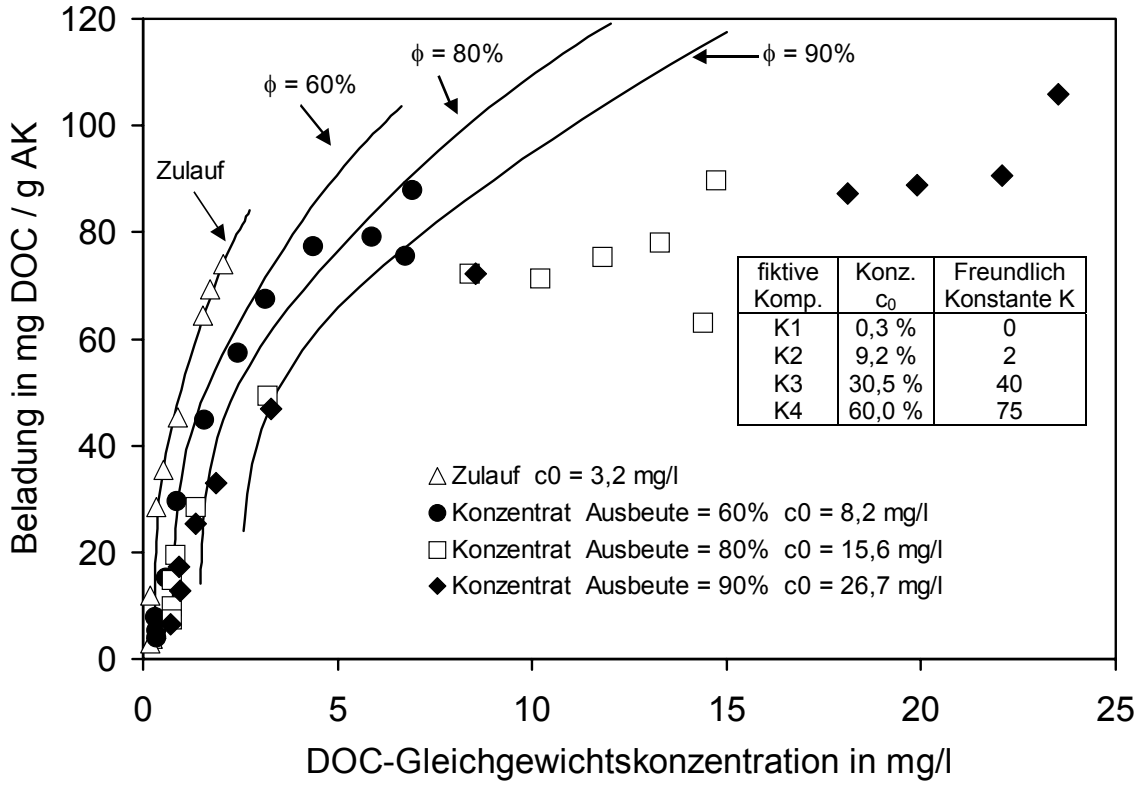


Abb. 7.6: DOC-Adsorptionsisothermen von Zulauf und Konzentrat der halbtechnischen Nanofiltrationsanlage bei verschiedenen Ausbeuten

Die Verringerung der Adsorbierbarkeit des Konzentrats bei Steigerung der Ausbeute bzw. bei Erhöhung der DOC-Konzentration könnte auf stärkere Konkurrenzeffekte bei der Adsorption zurückzuführen sein. Zur Untersuchung, ob auch andere Effekte für die schlechtere Adsorbierbarkeit des Konzentrats verantwortlich sind, wurde vom Zulaufwasser eine Adsorptionsanalyse durchgeführt, mit der unter Berücksichtigung der konkurrierenden Adsorption die Konzentratisothermen berechnet wurden. Dazu wurde der organische Hintergrund in 4 fiktive Komponenten zerlegt (drei fiktive Komponenten mit einem konstanten Freundlich-Exponenten von 0,25 und einer nicht adsorbierbaren fiktiven Komponente). Die Vorgehensweise der Anpassung der so berechneten Isotherme wurde systematisch nach einem Verfahren durchgeführt, wie es von HOBBY (1995) vorgeschlagen wurde. Dabei wurde zunächst die Freundlich-Konstante der am besten adsorbierbaren Komponente (K4) schrittweise um 5 Einheiten verändert bis keine Verringerung des Anpassungsfehlers mehr zu beobachten war. Die Freundlich-

Konstanten der anderen Komponenten wurden dabei nicht verändert. Danach wurde die Freundlich-Konstante der mäßig adsorbierbaren Komponente (K3) verändert, bis auch hier der Anpassungsfehler nicht weiter verringert werden konnte. Schließlich wurde auf diese Weise die Freundlich-Konstante der schlecht adsorbierbaren Komponente (K2) verändert. Bei dieser Komponente wurde die Schrittweite jedoch auf eine Einheit reduziert. Konnte auch hier keine Verbesserung des Anpassungsfehlers mehr erreicht werden, wurde erneut die Freundlich-Konstante der gut adsorbierbaren Komponente verändert u.s.w.. Diese Vorgehensweise wurde solange wiederholt, bis der kleinste Anpassungsfehler erreicht wurde. Die Berechnungen wurden mit dem Rechenprogramm „ADSA“ durchgeführt, das von JOHANNSEN (1993) bei der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe erstellt wurde.

Mit dem auf diese Weise erhaltenen Parametersatz der Freundlich-Konstanten und der Konzentrationen der fiktiven Komponenten wurden durch Erhöhung der Anfangskonzentrationen die Isothermen der Konzentrate berechnet. Diese Berechnungen wurden ebenfalls mit dem Rechenprogramm „ADSA“ durchgeführt. Wie in Abb. 7.6 zu erkennen ist, ist jedoch insbesondere bei hohen Beladungen keine Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Isothermen festzustellen. Da an anderer Stelle mit dieser Methode Verdünnungsisothermen beschrieben werden konnten (JOHANNSEN (1993)), ist die Abnahme der Adsorbierbarkeit des Konzentrats daher vermutlich nicht nur durch Konkurrenzeffekte bei der Adsorption zu erklären.

Da die verwendeten Membranelemente (PVD1) eine sehr weitgehende DOC-Rückhaltung zeigen (die DOC-Permeatkonzentration lag bei allen Messungen unter 0,4 mg/l), kann die schlechter werdende Adsorbierbarkeit nicht darauf zurückgeführt werden, dass die gut adsorbierbaren Komponenten ins Permeat gelangen. Für diese These würde allerdings bei „offeneren“ Membranen die Tatsache sprechen, dass insbesondere kleine, unpolare organische Stoffe schlecht von Nanofiltrationsmembranen zurückgehalten werden (vergl. Kap. 5), sie aber zur gut adsorbierbaren DOC-Fraktion zu zählen sind .

Eine weitere Ursache könnte eine von der DOC-Matrix abhängige Zusammenlagerung der Huminstoffmoleküle und eine damit verbundene schlechtere Adsorbierbarkeit sein, da insbesondere größere Huminstoffmoleküle, wie die sich bildenden Assoziate, schlechter adsorbierbar sind (JOHANNSEN (1993)). Für diese Annahme spricht auch die

steigende Rückhaltung des organischen Hintergrundes bei Erhöhung der Ausbeute (vergl. Abb. 7.3), die durch eine bessere Rückhaltung der größeren Assoziate erklärt werden kann. Mit der Annahme, dass sich insbesondere die kleinen und daher sehr mobilen Moleküle an größere Molekülverbände anlagern, wurde die Freundlich-Konstante der gut adsorbierbaren Komponente um ein Drittel verkleinert und damit erneut die Konzentratisothermen berechnet. Wie in Abb. 7.7 zu erkennen ist, gelingt mit dieser Annahme die Berechnung der Isothermen insbesondere bei hohen Beladungen wesentlich besser. Auch bei der Anpassung der einzelnen Isothermen mittels Adsorptionsanalyse ergeben sich mit steigenden DOC-Konzentrationen kleinere Freundlich-Isothermen bzw. kleinere Konzentrationen der gut adsorbierbaren fiktiven Komponente (Abb. 7.8).

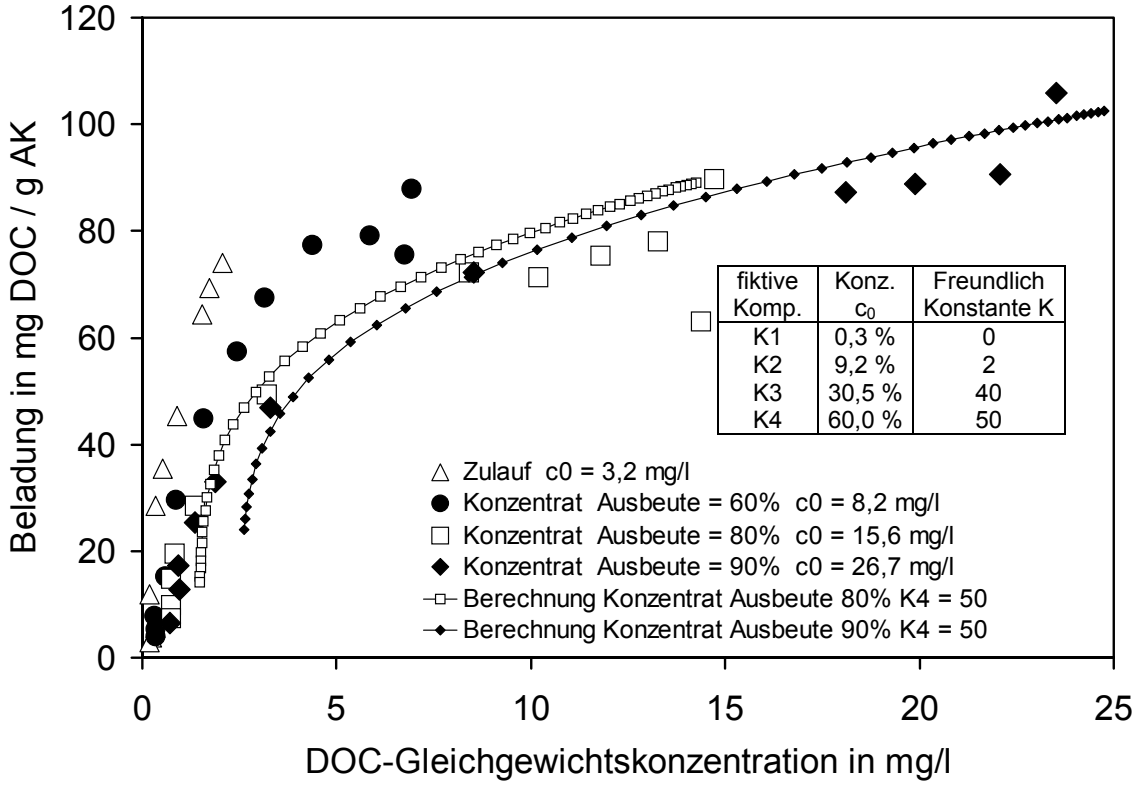
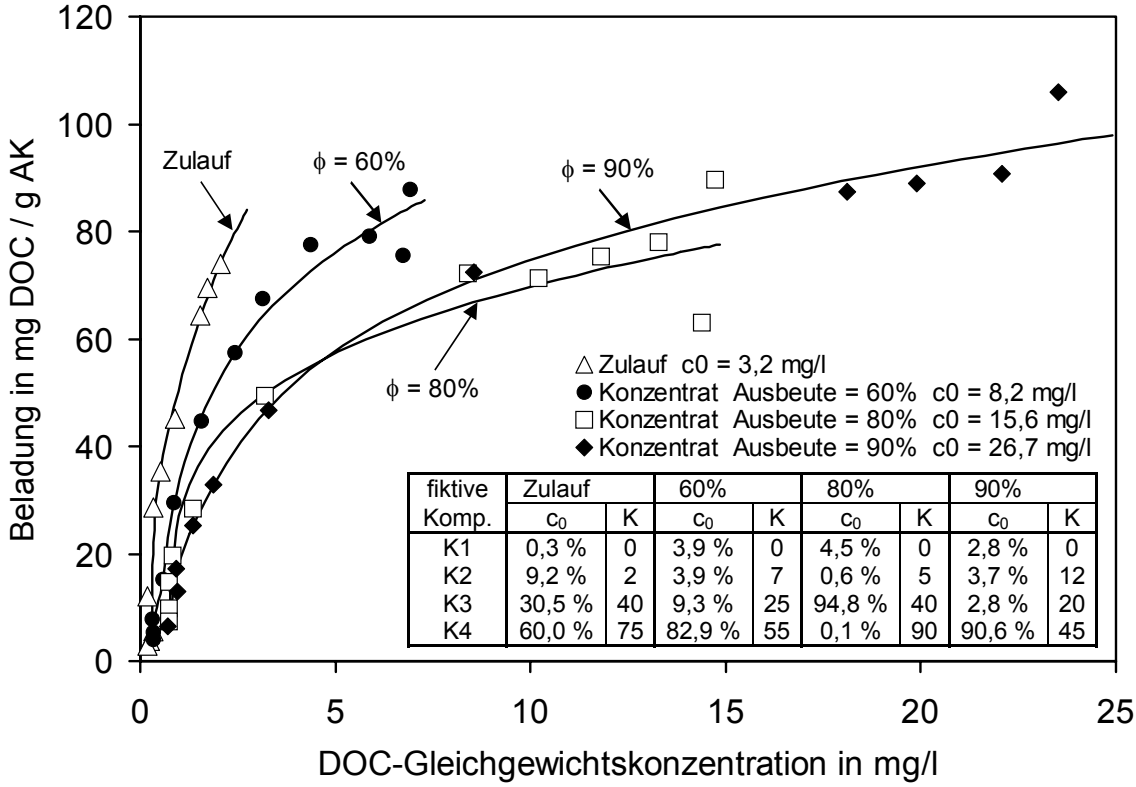


Abb. 7.7: DOC-Adsorptionsisothermen von Zulauf und Konzentrat der halbtechnischen Nanofiltrationsanlage bei verschiedenen Ausbeuten

Trotz der schlechter werdenden Adsorbierbarkeit mit steigender DOC-Konzentration können aufgrund der höheren Anfangskonzentrationen bei der Sorption höhere Beladungen der Kohle erreicht werden. Daher wurden aus den Isothermenverläufen die Aktivkohlemengen abgeschätzt, die zur Entfernung des DOC im Konzentrat benötigt

werden, um nach der Aufbereitung eine Konzentration von 1 mg/l nicht zu überschreiten. Dabei wurde die Verschneidung mit Permeat (c_{DOC} = 0,4 mg/l) entsprechend der jeweiligen Ausbeute berücksichtigt (Abb. 7.5). In Abb. 7.8 ist zu erkennen, dass die benötigte Aktivkohlemenge von 50 mg/l zur direkten Aufbereitung des Zulaufs auf 30 mg/l zur Behandlung des Konzentrats bei einer Ausbeute von 90% reduziert werden kann.



fiktive Komp.	Zulauf		60%		80%		90%	
	c_0	K	c_0	K	c_0	K	c_0	K
K1	0,3 %	0	3,9 %	0	4,5 %	0	2,8 %	0
K2	9,2 %	2	3,9 %	7	0,6 %	5	3,7 %	12
K3	30,5 %	40	9,3 %	25	94,8 %	40	2,8 %	20
K4	60,0 %	75	82,9 %	55	0,1 %	90	90,6 %	45

Abb. 7.8: Adsorptionsisothermen von Zulauf und Konzentrat der halbtechnischen NF-Anlage bei verschiedenen Ausbeuten (Berechnete Isothermen durch Anpassung an die Messpunkte der Konzentratisothermen)

Tab. 7.1: Aktivkohlemenge zur Verringerung der DOC-Konzentration auf 1 mg/l

Ausbeute in %	0% (Zulauf)	60%	80%	90%
Konzentratkonzentration in mg/l	3,2	8,2	15,6	26,7
Konzentratkonzentration nach AK in mg/l	1	2,1	3,8	7,8
erforderliche Kohlemenge bez. auf TW in mg/l	50	48	40	30

Aufgrund der Verschlechterung der Adsorbierbarkeit des Konzentrats ist auch ein schnellerer Durchbruch beim Betrieb eines Aktivkohlefilters zu erwarten. Um die Standzeit von Aktivkohlefiltern abzuschätzen, wurden Durchbruchskurven sowohl für den Zulauf der halbtechnischen Nanofiltrationsanlage als auch für das Konzentrat berechnet. Für die Berechnung wurde das sogenannte Gleichgewichtsmodell verwendet, das bei SONTHEIMER ET AL. (1985) und SONTHEIMER ET AL. (1988) ausführlich beschrieben ist. Bei diesem Modell wird eine spontane Gleichgewichtseinstellung angenommen, so dass für die Berechnungen keine Kinetikdaten notwendig sind sondern nur die in Abb. 7.9 aufgeführten mit der Adsorptionsanalyse ermittelten Gleichgewichtsdaten.

In Abb. 7.9 ist zu erkennen, dass für das Konzentrat bei einer Ausbeute von 80% schon nach ca. 17 Tagen mit einem weitgehenden Durchbruch des organischen Hintergrundes zu rechnen ist. Beim NF-Zulaufwasser kommt es dagegen erst nach ca. 140 Tagen zu einem vollständigen Durchbruch, während die mäßig gut adsorbierbare Komponente nach ca. 70 Tagen nicht mehr durch den Adsorber eliminiert wird.

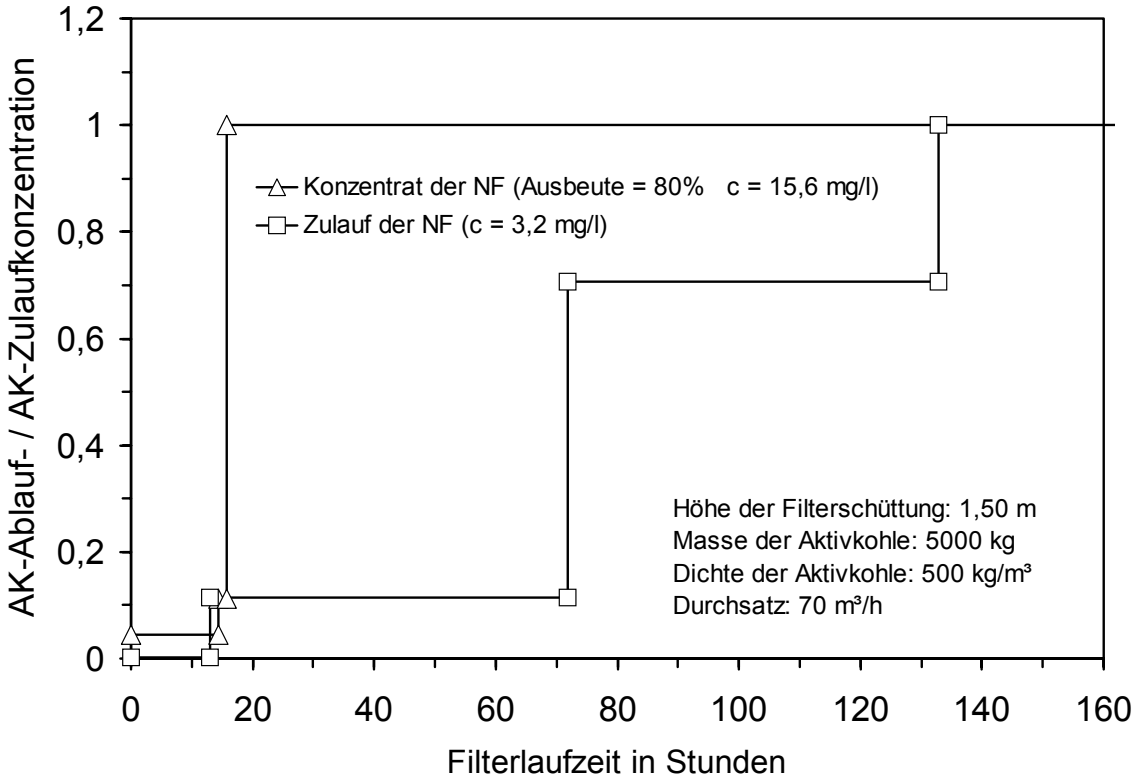


Abb. 7.9: Berechnete DOC-Durchbruchskurven eines Aktivkohlefilters für den organischen Hintergrund im Zulauf und im Konzentrat (Ausbeute 80%) der NF-Pilotanlage

7.3.2 Aufnahme von DOC-Isothermen mit verschiedenen Aktivkohlen

Wenn sich durch Assoziatbildung die Zusammensetzung bzw. die Molekülstruktur des org. Hintergrundes ändert, ist es unwahrscheinlich, dass eine Aktivkohle, die optimal zur Entfernung des org. Hintergrundes geeignet ist, auch die optimale Aktivkohle zur Behandlung des Konzentrates ist. Daher wurden Adsorptionsisothermen vom NF-Zulauf und vom Konzentrat zum Vergleich mit anderen Aktivkohlen aufgenommen. Darunter befand sich auch eine chemisch aktivierte Aktivkohle (GCW 8x30), die nach Herstellerangaben eine offenere Porenstruktur aufweisen soll. Damit wäre dann evtl. eine bessere Adsorption der größeren Huminstoffassoziate vorstellbar. Wie in Abb. 7.10 bis Abb. 7.12 zu erkennen ist, zeigen alle Aktivkohlen jedoch das gleiche Verhalten der Verschlechterung der Adsorbierbarkeit des org. Hintergrundes im Konzentrat. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte in einer immer noch zu kleinen Porenstruktur der Aktivkohlen liegen oder darin, dass andere Effekte als die Assoziatbildung bei der Aufkonzentrierung eine Rolle spielen.

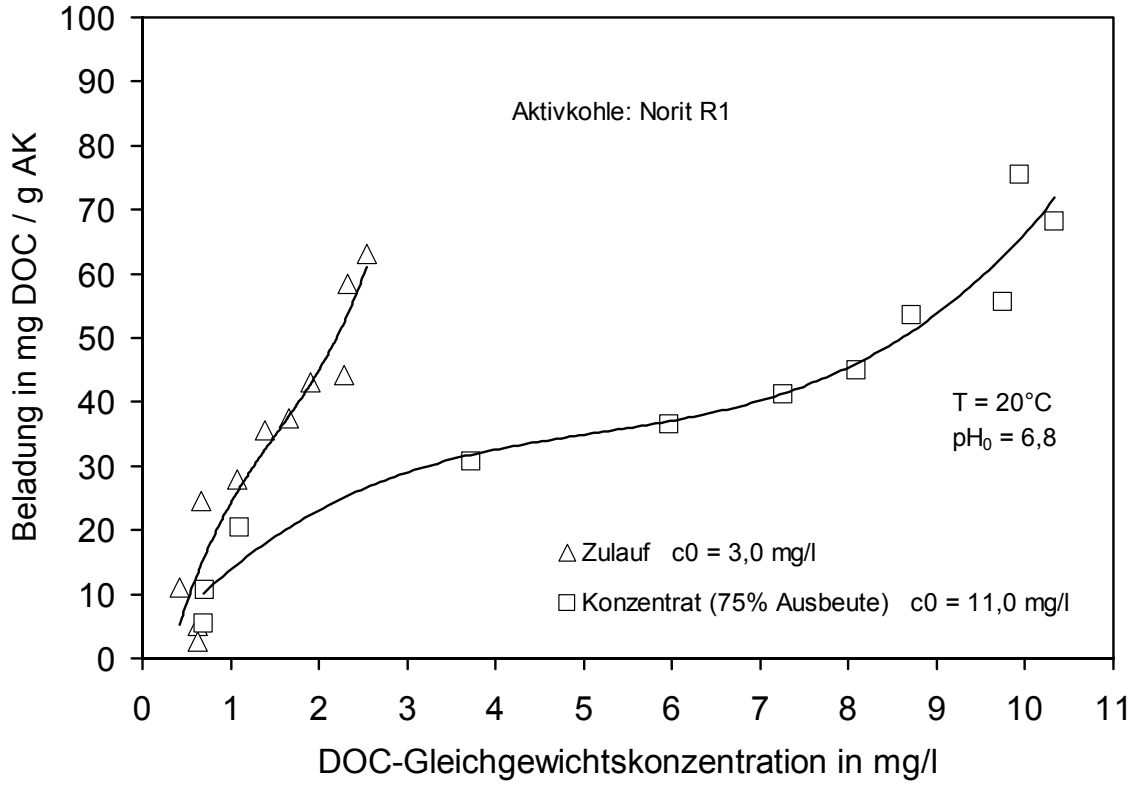


Abb. 7.10: Adsorptionsisotherme von Zulauf und Konzentrat der Nanofiltrationsanlage mit der Aktivkohle R1 der Firma Norit

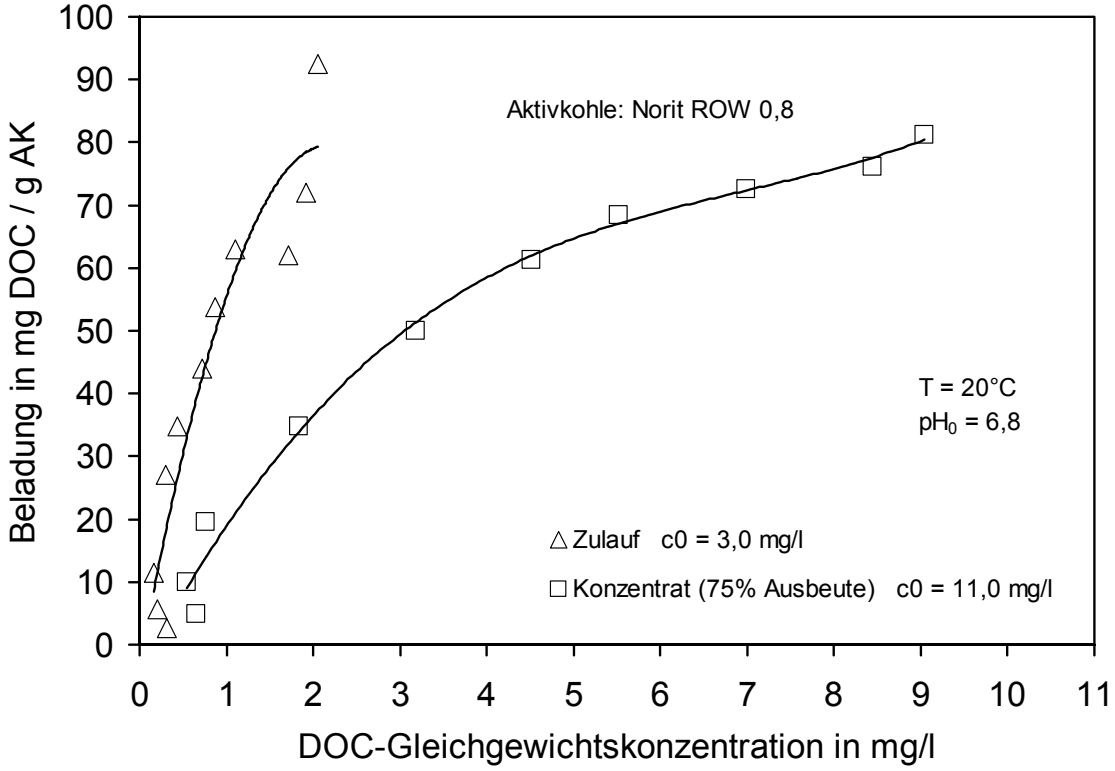


Abb. 7.11: Adsorptionsisotherme von Zulauf und Konzentrat der Nanofiltrationsanlage mit der Aktivkohle ROW 0,8 der Firma Norit

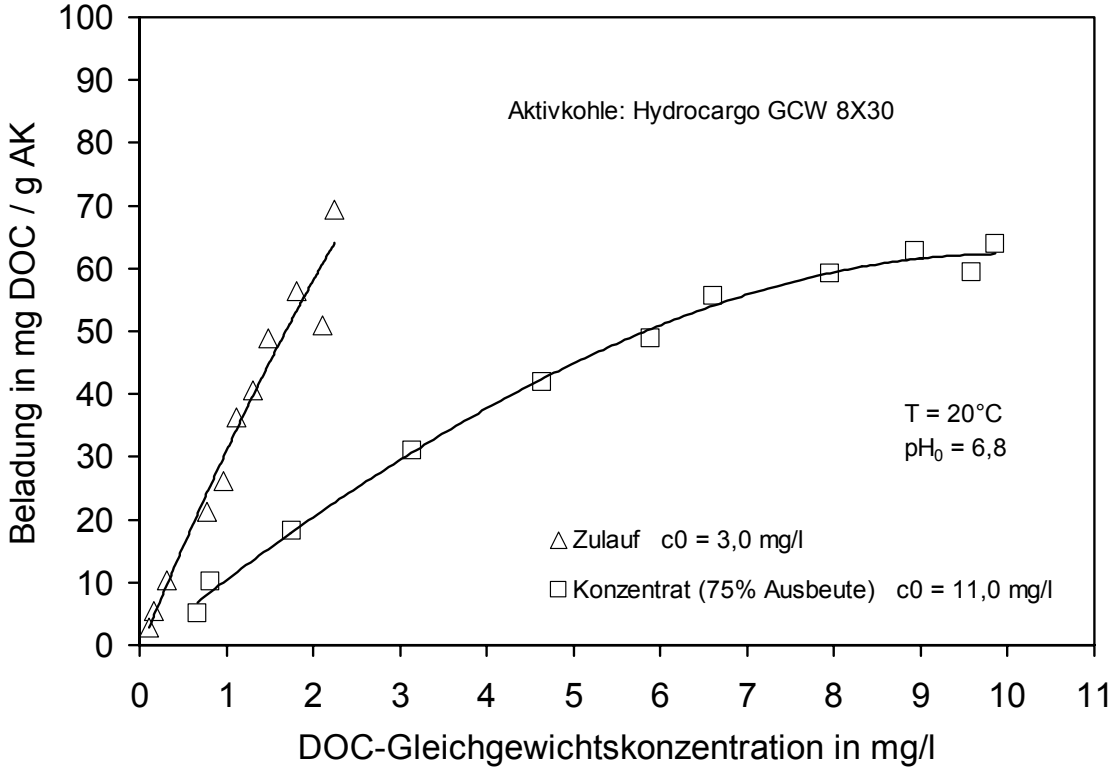


Abb. 7.12: Adsorptionsisotherme von Zulauf und Konzentrat der Nanofiltrationsanlage mit der Aktivkohle Hydrocargo GCW 8x30 der Firma Norit

7.3.3 Aufnahme von DOC-Isothermen bei verschiedenen pH-Werten

Eine Möglichkeit, die Adsorbierbarkeit des organischen Hintergrundes im Konzentrat zu verbessern, ist eine pH-Wert-Erniedrigung, da dabei der organische Hintergrund seinen polaren Charakter teilweise verliert [SONTHEIMER ET AL. (1985), SONTHEIMER ET AL. (1988), JOHANNSEN (1993)].

Beim Vergleich von Isothermen von NF-Zulauf und NF-Konzentrat die bei pH 4 und pH 7 aufgenommen wurden (Abb. 7.13), ist die Verbesserung der Adsorbierbarkeit beim niedrigeren pH-Wert an Aufrichtung der Isothermen zu erkennen. Aus diesen Daten lässt sich der Aktivkohleverbrauch beim Einsatz von z.B. Pulverkohle abschätzen . Dabei wird wieder davon ausgegangen, dass im Trinkwasser (Verschnitt des Permeats mit dem sorptiv behandelten Konzentrat, Abb. 7.5) eine DOC-Konzentration von 1 mg/l eingehalten werden soll (Kap. 7.3.1). Bei einer Ausbeute von 75% darf dann eine DOC-Konzentration nach der Sorptionsstufe von 3,5 mg/l nicht überschritten werden, wenn im Permeat die Konzentration kleiner als 0,4 mg/l ist. Bei der Zulaufkonzentration von 11 mg/l bei pH 7ergibt sich damit die benötigte Kohlemenge von ca. 144 mg/l oder, bezogen auf das Trinkwasser unter Berücksichtigung der Ausbeute von ca. 36 mg/l. Zur Reduzierung der DOC-Konzentration von 2,9 mg/l auf 1 mg/l im Zulaufwasser der NF-Anlage bei einem pH-Wert von 7 werden ca. 50 mg/l Aktivkohle benötigt. Nach Erniedrigung der pH-Werte werden für die DOC-Entfernung im Zulauf ca. 25 mg/l benötigt, während zur Reduzierung des organischen Hintergrundes im Konzentrat 20 mg/l erforderlich sind (bezogen auf das Trinkwasser). Durch die pH-Wert-Einstellung können daher ca. 20% Aktivkohle eingespart werden. Aufgrund des Säureverbrauchs ist diese Variante jedoch kaum wirtschaftlich zur Trinkwasseraufbereitung einsetzbar.

Tab. 7.2: Benötigte Aktivkohlemenge, um im Trinkwasser einen DOC-Wert von 1 mg/l zu erreichen (alle Mengen sind auf das Trinkwasser bezogen)

Behandeltes Wasser	pH-Wert	AK-Menge in mg/l
NF-Zulauf	7	50
NF-Konzentrat	7	36
NF-Zulauf	4	25
NF-Konzentrat	4	20

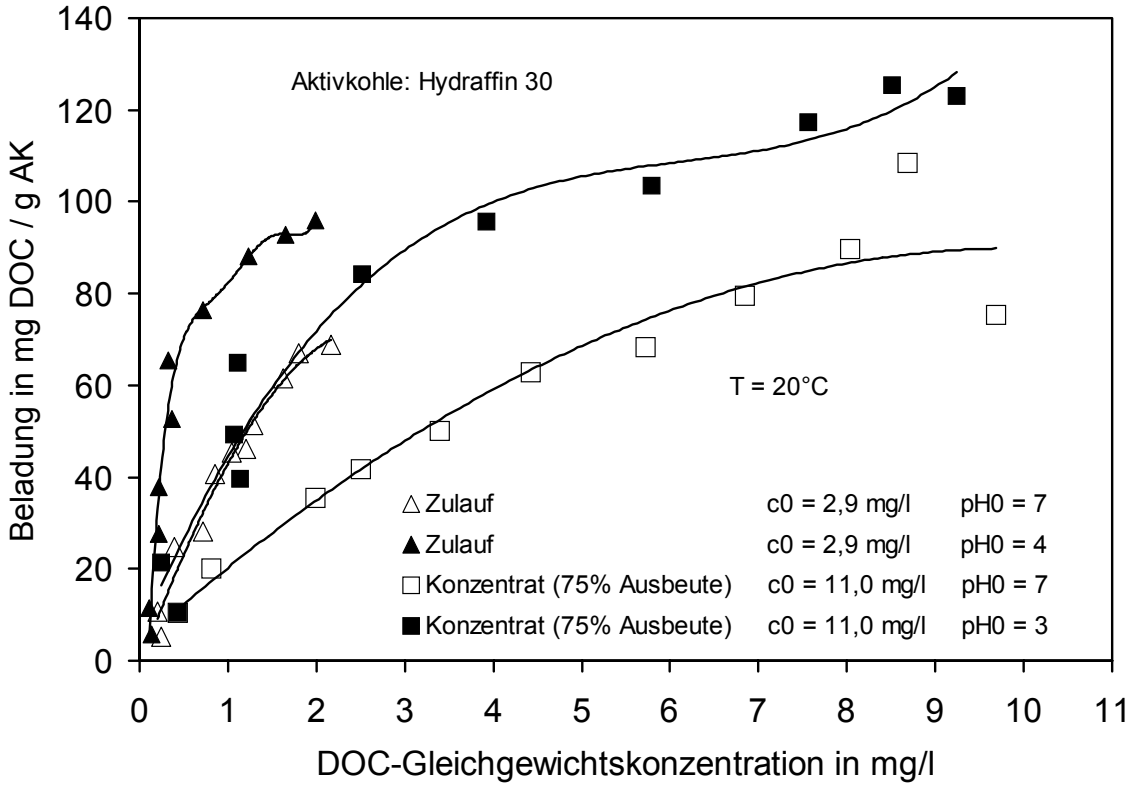


Abb. 7.13: Zulauf und Konzentratisothermen bei pH 7 (Aktivkohle: Hydraffin 30)

7.3.4 Aufnahme von Pestizid-Isothermen mit Konzentrat an der NF-Pilotanlage

Sollen mit der Verfahrenskombination Membrantechnik/Sorption in erster Linie organische Spurenstoffe entfernt werden, ist aufgrund der Konkurrenz mit dem organischen Hintergrund eine Verringerung der Adsorptionskapazität der Aktivkohle zu erwarten. Um zu untersuchen, wie sich die Erhöhung der DOC-Konzentration auf die Adsorbierbarkeit der Spurenstoffe im Konzentrat auswirkt, wurden Spurenstoffisothermen des NF-Zulaufs und des Konzentrats bei verschiedenen Ausbeuten aufgenommen. In Abb. 7.14 ist zu erkennen, dass die Simazinbeladung bei der NF-Zulaufisotherme ab einer Gleichgewichtskonzentration von ca. 0,6 µg/l abnimmt. Dieses Verhalten ist auf eine verstärkte Konkurrenz des sehr gut adsorbierbaren Anteils des organischen Hintergrundes zurückzuführen (HOBBY (1995) konnte diesen Rückgang der Beladung aufgrund der Konkurrenz mit Hilfe eines Tracers berechnen). Im Konzentrat der NF-Anlage, die mit einer Ausbeute von 60% betrieben wurde, konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Wie bei der Untersuchung der Adsorbierbarkeit

des organischen Hintergrundes festzustellen war, verkleinert sich der Anteil des gut adsorbierbaren organischen Hintergrundes, so dass vermutlich der Konkurrenzeffekt zunächst abnimmt. Bei weiterer Erhöhung der Ausbeute auf 80% ist jedoch ein merklicher Rückgang der Beladung festzustellen. Dieses Verhalten zeigt auch der zweite untersuchte Spurenstoff Atrazin, der eine etwas schlechtere Adsorbierbarkeit aufweist als Simazin (Abb. 7.15). Auch hier nimmt die Beladung ab einer Gleichgewichtskonzentration von ca. 0,4 µg/l ab und bei einer Ausbeute von 60% ist ebenfalls ein „Aufrichten“ der Isotherme zu erkennen. Die weitere Erhöhung der Ausbeute auf 80% wirkt sich dagegen beim Atrazin weniger auf die Abnahme der Beladung als beim Simazin aus.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, dass die Aufkonzentrierung der organischen Wasserinhaltsstoffe zu einer deutlichen Abnahme der Adsorbierbarkeit des organischen Hintergrundes führt, während die Spurenstoffadsorption weniger von der Aufkonzentrierung beeinflusst wird. Daher könnte die gezielte Entfernung der Spurenstoffe mit Hilfe der Aktivkohlefiltration eine interessante Variante darstellen, da so insbesondere die Konzentratentsorgung vereinfacht werden könnte.

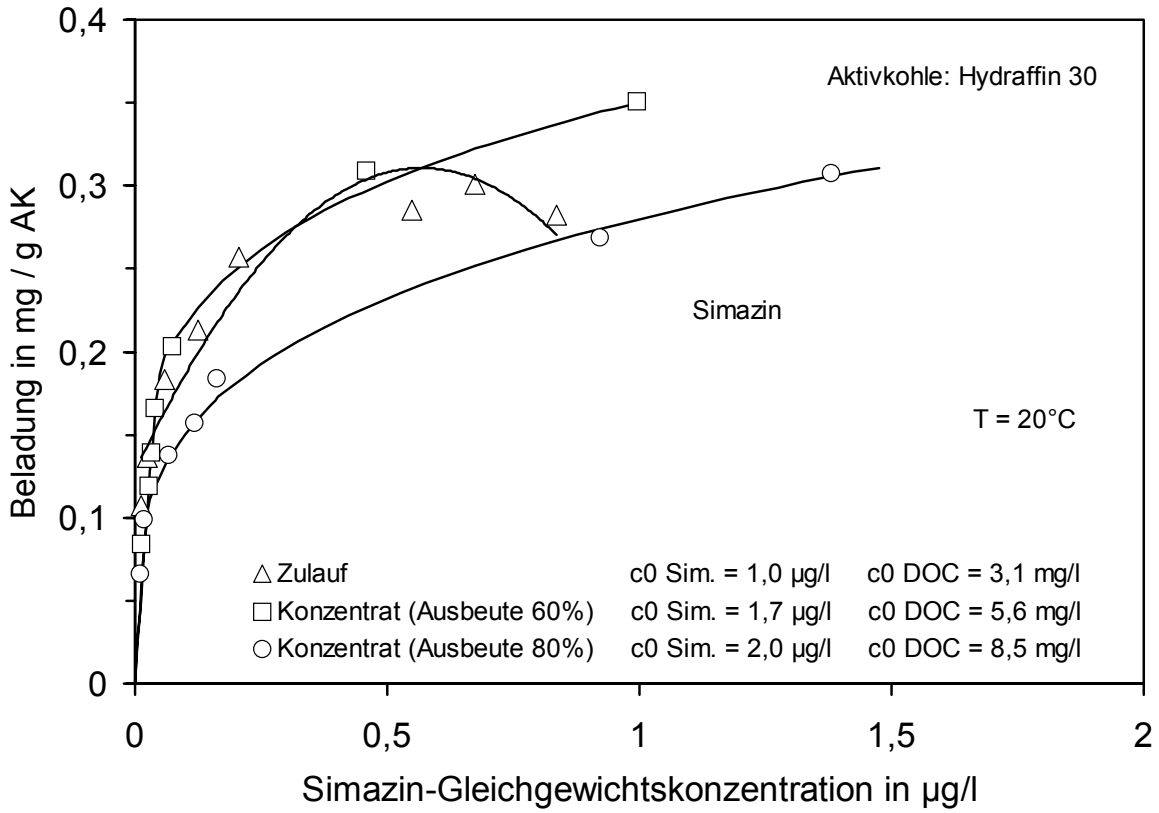


Abb. 7.14: Simazinisothermen bei verschiedenen Ausbeuten der Nanofiltrationsanlage

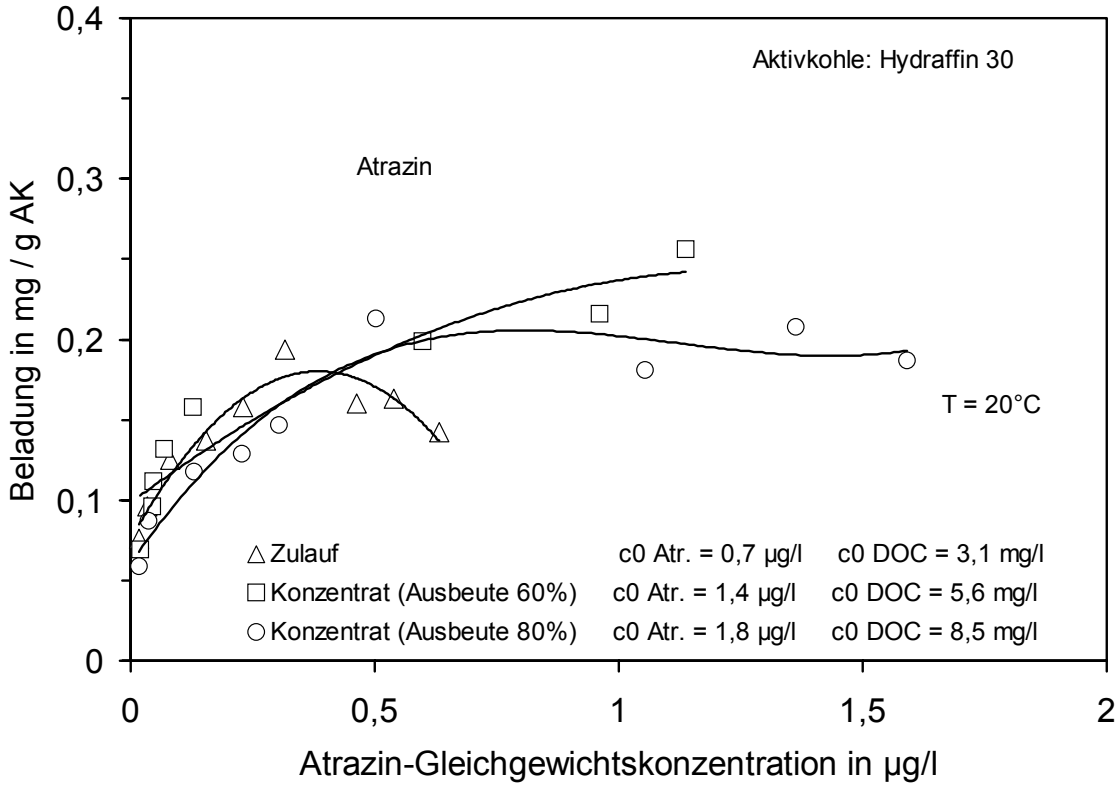


Abb. 7.15: Atrazinisothermen bei verschiedenen Ausbeuten der Nanofiltrationsanlage

7.4 Betrieb von Aktivkohlefilter an der NF-Pilotanlage

Wie bereits aufgrund der aufgenommenen Adsorptionsisothermen vermutet wurde, kommt es bei der AK-Filtration des NF-Konzentrats bereits nach wenigen Tagen zu einem weitgehenden Durchbruch des organischen Hintergrundes (Abb. 7.16). Die Durchbruchsverläufe der Aktivkohlefilter, die mit dem Zulaufwasser (vor und nach Säure- und Scalinginhibitordosierung, Abb. 4.9) der Nanofiltrationsanlage betrieben wurden, sind dagegen flacher, so dass ein 80-prozentiger Durchbruch erst nach ca. 7 Wochen aufgetreten ist. Der leicht unterschiedliche Verlauf der beiden Zulaufwässer ist vermutlich auf die Absenkung des pH-Wertes von ca. 7 auf 6 zurückzuführen. Ein Durchbruch der organischen Spurenstoffe konnte während der gesamten Versuchsdauer nicht festgestellt werden. Aufgrund des höheren Konzentrationsniveaus ist die Beladung und damit die Ausnutzung der Aktivkohle im Filter, der mit Konzentrat beschickt wurde, deutlich höher (Abb. 7.17).

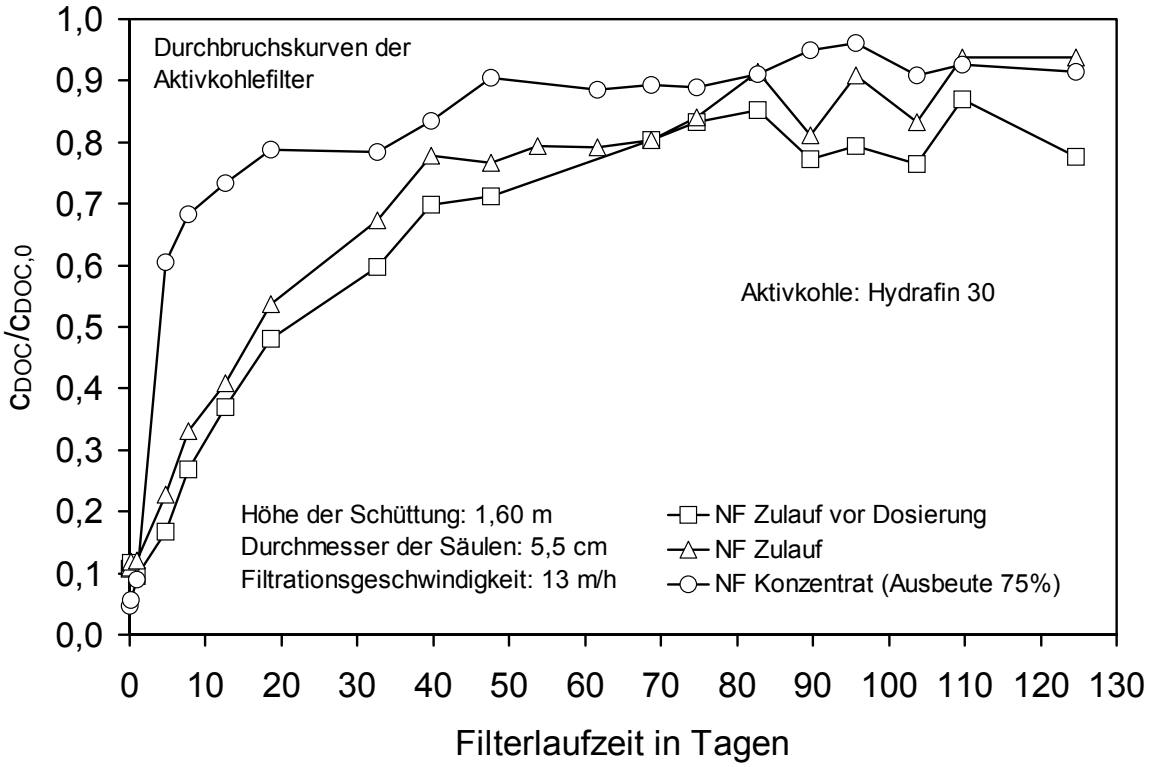


Abb. 7.16: Durchbruchskurven des organischen Hintergrundes der an der Pilotanlage betriebenen Aktivkohlefilter

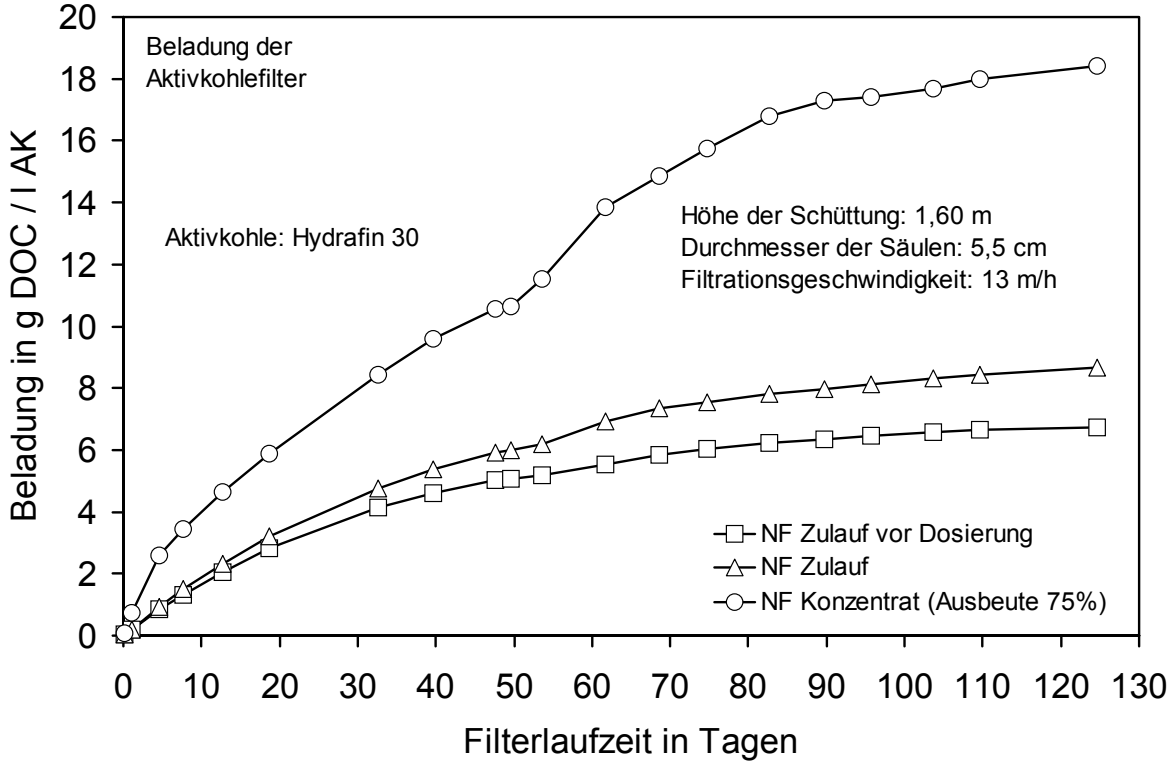


Abb. 7.17: Beladungskurven des organischen Hintergrundes der an der Pilotanlage betriebenen Aktivkohlefilter

Ist die Zielvorgabe der DOC-Konzentration im Trinkwasser z.B. 1 mg/l, muss die NF-Konzentratkonzentration sorptiv von 11 auf 3,5 mg/l reduziert werden (vergl. Kap. 7.3.1). In diesem Fall müsste die Aktivkohle bei einem Durchbruch von 32% regeneriert werden, was einer Laufzeit von ca. 3 Tagen entsprechen würde. Im Vergleich dazu kann der Aktivkohlefilter bei direkter Aufbereitung des NF-Zulaufs (c_0 = 3 mg/l) bis zu einem Durchbruch von 33% (ca. 9 Tage) betrieben werden. Da bei der Kombination der Nanofiltration mit der Aktivkohlefiltration nur ein Viertel des Zulaufvolumenstromes (75% Ausbeute) mit Aktivkohle behandelt werden muss, würde sich die Standzeit des Aktivkohlefilters zur Konzentratbehandlung, bei gleicher Aufbereitungsmenge, um den Faktor vier also auf 12 Tage erhöhen (Hierbei handelt es sich nur um eine grobe Abschätzung, bei der das sog. Carbon-Fouling nicht berücksichtigt wird.). Es ergibt sich damit eine Standzeitverlängerung, verglichen mit der direkten Aktivkohlefiltration des NF-Zulaufwassers, von ca. 25%.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Organische Spurenstoffe, zu denen auch Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) zählen, erfahren in der Trinkwasseraufbereitung eine immer größere Bedeutung. Von besonderem Interesse sind dabei polare bzw. elektrisch geladene organische Verbindungen, die mit konventionellen Aufbereitungsstufen kaum entfernt werden können.

Die Nanofiltration wird in der Trinkwasseraufbereitung meist zur simultanen Entfernung von Härtebildnern und Huminstoffen eingesetzt. In letzter Zeit findet sie auch vereinzelt Anwendung zur Entfernung von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Die Transportmechanismen dieser niedermolekularen organischen Stoffe durch Nanofiltrationsmembranen sind weitgehend unbekannt. Daher ist sowohl eine Voraussage der Rückhaltung einzelner Spurenstoffe für einen bestimmten Anwendungsfall als auch eine Optimierung der Nanofiltrationsmembran hinsichtlich der Spurenstoffrückhaltung nicht möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Rückhaltung von in der Trinkwasseraufbereitung relevanten organischen Spurenstoffen durch Nanofiltrationsmembranen im Labormaßstab sowie im halbtechnischen Maßstab am Beispiel der Elbuferfiltrataufbereitung untersucht. Aufgrund der Konzentratproblematik bildete die weitergehende sorptive Konzentratbehandlung der Nanofiltration einen weiteren Schwerpunkt.

Bei elektrisch ungeladenen organischen Spurenstoffen konnte festgestellt werden, dass die Rückhaltung sowohl von der Membran als auch von der Art der organischen Substanz abhängig ist. Die Reihenfolgen der Rückhaltungen sind dagegen von der Membran unabhängig. Das bedeutet, dass molekülspezifische Eigenschaften für die Rückhaltung dieser organischen Substanzen verantwortlich sind. Für das Molekulargewicht, das Dipolmoment und die Adsorbierbarkeit am Membranmaterial konnte kein Einfluss auf die Rückhaltung festgestellt werden. Dies gilt auch für die Molekülgröße, die mit Hilfe eines Rechenprogramms zur Molekülmodellierung ermittelt wurde. Mit Hilfe der Molekülmodellierung ist es jedoch nicht möglich, Hydratationseffekte, die zu einer Vergrößerung des Molekülradius führen, zu

berücksichtigen. Zur Abschätzung dieser „wirksamen“ Molekülgrößen wurden daher mit Hilfe einer speziellen Testzelle die Diffusionskoeffizienten bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen deuten darauf hin, dass sterische Effekte den Stofftransport beeinflussen. Zur weitergehenden Untersuchung der sterischen Behinderung beim Stofftransport organischer Substanzen wurde die Rückhaltung in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht.

Die Permeabilität von Polymermembranen ist vom pH-Wert abhängig, was auf eine Änderung der Porenstruktur bzw. Porengröße des Membranmaterials zurückgeführt wird. Wenn sterische Behinderungen für die Rückhaltung der untersuchten elektrisch ungeladenen Stoffe verantwortlich sind, sollte sich daher die Rückhaltung bei einer pH-Wertänderung genau entgegengesetzt wie die Permeabilität verhalten. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen konnte genau dieser Effekt beobachtet werden.

Mit Hilfe eines mathematischen Porenmodells, wird bestätigt, dass für die Änderung der Rückhaltung und der Permeabilität in Abhängigkeit des pH-Wertes eine Änderung der Porenradien verantwortlich gemacht werden kann. Dabei wurde für die Porenradien eine logarithmische Normalverteilung zu Grunde gelegt, deren Kenngrößen sich aus den Permeabilitäten und den Rückhaltungen ergeben. Sind diese Größen bekannt, kann die Rückhaltung für andere Substanzen, deren wirksame Molekülgröße bekannt ist, berechnet werden.

Bei elektrisch geladenen organischen Substanzen (Säuren und Basen) wird die Rückhaltung zusätzlich von elektrischen Wechselwirkungen mit der Membran beeinflusst. Die Rückhaltung ist daher sowohl vom Dissoziationsgrad der Säuren bzw. Basen als auch von den funktionellen Gruppen der Membran abhängig. Des Weiteren beeinflusst auch die Salzzusammensetzung des aufzubereitenden Wassers die Rückhaltung. So konnte die für Nanofiltrationsmembranen in bestimmten Salzgemischen typische, negative Rückhaltung für einzelne Ionen auch für organische Säuren festgestellt werden. In pH-Bereichen, in denen sich weder die Membranladung noch die Dissoziation der organischen Säure bzw. Base wesentlich ändert, verhält sich die Rückhaltung wie bei el. ungeladenen Substanzen ebenfalls genau gegenläufig zur Permeabilität. Dies unterstreicht, dass auch bei el. geladenen organischen Substanzen sterische Effekte den Stofftransport beeinflussen.

Bei praxisnahen Untersuchungen mit Hilfe einer halbtechnischen Pilotanlage zur Aufbereitung von Elbuferfiltrat ergaben sich deutlich höhere Rückhaltungen der org. Spurenstoffe als bei den Laboruntersuchungen. Für die höhere Rückhaltung wurde der organische Hintergrund verantwortlich gemacht, der zu einer Verblockung und somit einer Verkleinerung der Poren führt. Dabei kommt der Art des organischen Hindergrundes eine weitaus größere Bedeutung zu als der Konzentration.

Aufgrund niedriger Grenzwerte sind für die Rückhaltung von organischen Spurenstoffen in der Trinkwasseraufbereitung meist sehr hohe Eliminierungsraten erforderlich. Für die meisten der untersuchten Stoffe konnten Rückhaltungen von deutlich mehr als 90% festgestellt werden, so dass die Nanofiltration in der Lage ist, diese Stoffe sehr weitgehend zu entfernen. Nur einige elektrisch ungeladene unpolare Stoffe zeigen geringere Rückhaltungen, während dissoziierte org. Säuren, die mit konventionellen Verfahren oft nicht entfernt werden können, nahezu vollständig zurückgehalten werden. Mit der sehr weitgehenden Entfernung des organischen Hindergrundes (Huminstoffe) werden im selben Maße auch die Precursoren der Desinfektionsnebenprodukte (Trihalogenmethane) entfernt.

Aufgrund der Aufkonzentrierung sowohl des organischen Hintergrundes, der Salze und der organischen Spurenstoffe konnte bei der Aktivkohlebehandlung des Konzentrates eine deutlich bessere Ausnutzung (Beladung) der Aktivkohle erwartet werden als im Rohwasser. Sowohl in Laborversuchen mit Pulverkohle als auch beim Betrieb von Aktivkohlefiltern an der halbtechnischen Pilotanlage konnten aber keine wesentlich höheren Beladungen der Aktivkohle erreicht werden. Dabei kommt es bei der Aufkonzentrierung zu einer deutlichen Verschlechterung der Adsorbierbarkeit des organischen Hindergrundes, während die Adsorbierbarkeit der organischen Spurenstoffe nur geringfügig abnimmt. Daher könnte die gezielte Entfernung der organischen Spurenstoffe mit Hilfe der Aktivkohlefiltration eine interessante Variante darstellen. So kann insbesondere die Konzentratentsorgung vereinfacht werden.

Da auf der einen Seite organische Säuren (z.B. TCA, EDTA), die mit der Aktivkohlefiltration praktisch nicht entfernt werden können, von der Nanofiltration fast vollständig zurückgehalten werden und auf der anderen Seite kleine ungeladene Spurenstoffe kaum mit Hilfe der Nanofiltration eliminiert werden können, aber sehr gut adsorbierbar sind, stellt die Aktivkohlebehandlung des Permeates ebenfalls eine

interessante Variante dar. Aufgrund der weitgehenden Entfernung des organischen Hindergrundes sind dabei sehr lange Standzeiten der Aktivkohlefilter zu erwarten.

Die Entfernungsleistung der Nanofiltration nimmt für organische Stoffe im praktischen Betrieb bei Erhöhung der Ausbeute kaum ab, so dass sich der Betrieb bei drastisch erhöhten Ausbeuten anbietet. Der daraus resultierende sehr kleine Konzentratstrom könnte dann evtl. mit aufwändigeren Verfahren (z.B. oxidativ, thermisch) wirtschaftlich behandelt werden. Der störenden Überschreitung von schwer löslichen Salzen an der Membranoberfläche könnte dabei mit einer gezielten Kristallisation außerhalb der Membranmodule begegnet werden.

9 Formelverzeichnis

A	=	Permeabilität	[l/m²/h/bar]
A_K	=	Porosität der Membran	[-]
A_M	=	Membranfläche	[m²]
A_P	=	Porenquerschnittsfläche	[m²]
c'	=	Konzentration an der Membran auf der Konzentratseite	[z.B. mol/l, mg/l]
c''	=	Konzentration an der Membran auf der Permeatseite	[z.B. mol/l, mg/l]
$c0$	=	Anfangskonzentration	[z.B. mol/l, mg/l]
c_K	=	Konzentratkonzentration	[z.B. mol/l, mg/l]
c_P	=	Permeatkonzentration	[z.B. mol/l, mg/l]
c_Z	=	Zulaufkonzentration	[z.B. mol/l, mg/l]
$\bar{c}$	=	Konzentration in der Membranpore	[z.B. mol/l, mg/l]
D_∞	=	Diffusionskoeffizient in der freien Lösung	[m²/s]
F	=	Sinterglasfläche	[m²]
$f(r_P)$	=	Dichte der Porenradienverteilung	[1/m]
H	=	diffusiver Hinderungsfaktor	[-]
J	=	Fluss durch die Membran (bezogen auf Membranfläche)	[l/h/m²]
j	=	Fluss durch Poren (bezogen auf Porenfläche)	[z.B. mol/s/m², l/h/m²]
K_D	=	diffusiver Behinderungsfaktor in der Pore	[-]
K_K	=	konvektiver Behinderungsfaktor in der Pore	[-]
N	=	Porenanzahl	[-]
pK_a	=	Säuredissoziationskonstante	[-]
R	=	Rückhaltung	[- bzw. %]
R_{Anl}	=	Anlagenrückhaltung	[- bzw. %]
r_M	=	Molekülradius	[m]
r_P	=	Porenradius	[m]
$\bar{r}_P$	=	mittlerer Porenradius	[m]
S_D	=	diffusiver Behinderungsfaktor am Poreneingang	[-]
S_K	=	konvektiver Behinderungsfaktor am Poreneingang	[-]
T	=	Temperatur	[°C]

v	=	Geschwindigkeit durch die Membran	[m/s]
V_K	=	Konzentratvolumen	[m³]
V_P	=	Permeatvolumen	[m³]
V_Z	=	Zulaufvolumen	[m³]
$\dot{V}_K$	=	Konzentratvolumenstrom	[m³/h]
$\dot{V}_P$	=	Permeatvolumenstrom	[m³/h]
$\dot{V}_Z$	=	Zulaufvolumenstrom	[m³/h]
$\bar{v}$	=	Geschwindigkeit in der Membranpore	[m/s]
W	=	konvektiver Hinderungsfaktor	[-]
ϕ	=	Ausbeute	[- bzw. %]
η	=	dynamische Viskosität	[Pa s]
ε	=	Porosität der Sinterglasscheibe	[-]
σ	=	Standardabweichung (vom mittleren Porenradius)	[m]
λ	=	Verhältnis von Molekül- zu Porenradius	[-]
Δp	=	Differenzdruck	[bar, Pa]
Δr_P	=	Intervallgröße	[m]
Δx	=	Membrandicke, Sinterglasdicke	[m]
$\bar{\tau}$	=	mittlere Tortuosität	[-]

10 Literaturverzeichnis

Agbekodo, K.M.; Legube, B.; Dard, S.
"Atrazine and Simazine removal mechanisms by Nanofiltration: Influence of natural organic matter concentration"
Water Research 11(1996) S. 2535-2542

Alborzfar, M.; Jonsson, G.; Gron, C.
"Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration"
Water Research 32(1998) S. 2983-2994

Anderson, J.L.; Quinn, J.A.
"Restricted transport in small pores "
Journal of Biophysical 14(1974) S. 130-150

Atkins, P. W.
"Physikalische Chemie"
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990)

AWWA Water Desalting and Reuse Committee
"Committee Report : Membrane Desalting Technologies"
Journal American Water Works Association 81(1989)11 S. 30-37

Baltus, R. E.
"Characterization of the pore area distribution in porous membranes using transport measurements"
Journal of Membrane Science 123(1997) S. 165-184

Berg, P.
"Untersuchung der Rückhaltung ternärer Systeme durch Nanofiltrationsmembranen und Auswertung mit Hilfe der erweiterten Nernst-Planck-Gleichung"
Diplomarbeit, Universität-GH-Duisburg (FB7/FG15) (1994)

Berg, P.; Hagmeyer, G.; Gimbel, R.
"Berechnung der Rückhaltung von Salzen durch Nanofiltrationsmembranen unter Berücksichtigung der Diffusion, Konvektion und elektrostatischen Wechselwirkungen"
Vom Wasser 89(1997) S. 227-245

Bohrer, M. P.; Patterson, G. D.; Carroll, P. J.
"Hindered Diffusion of Dextran and Ficoll in Microporous Membranes" in "Macromolecules" Bd.17
Hrsg.: F. H. Winslow
(1984) S.1170-1173

Bowen, W. R.; Mukhtar, H.
"Characterization and prediction of separation performance of nanofiltration"
Journal of Membrane Science (1996)112 S. 263-274

Bowen, W. R.; Mohammad, A. W.; Hilal, N.
"Characterization of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy"
Journal of Membrane Science (1997)126 S. 91-105

Brauch, H.-J.; Fleig, M.
"Ergebnisse des Sonderuntersuchungsprogramms der ARW 1992/1993" in
"Jahresbericht '93 Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V." Bd.50 Kap.1
Hrsg.: Rhein-Wasserwerke e.V.
Köln (1994) S.13-30

Bungay, P. M.; Brenner, H.
"The Motion of a Closely-Fitting Sphere in a Fluid-Filled Tube"
International Journal of Multiphase Flow 1(1973) S. 25-56

Capannelli, G.; Vigo, F.; Munari, S.
"Ultrafiltration membranes - characterization methods"
Journal of Membrane Science 15(1983) S. 289-313

Childress, A.E.; Elimelech, M.
"Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes"
Journal of Membrane Science 119(1996) S. 253-268

Comstock, D. L.
"Desal-5 membrane for water softening"
Desalination 76(1989) S. 61-72

Conlon, W. J.; McClellan, S. A.
"Membrane Softening: A Treatment Process Comes of Age"
Journal American Water Works Association 81(1989)11 S. 47-51

Davidson, M. G.; Deen, W. M.
"Hydrodynamic theory for the hindered transport of flexible macromolecules in porous membranes"
Journal of Membrane Science 35(1988) S. 167-192

De Witte, J.-P.
"Surface water potabilisation by means of a novel nanofiltration element"
Desalination 108(1996) S. 153-157

Deen, W.M
"Hindered Transport of Large Molecules in Liquid-Filled Pores"
Am. Inst. Chem. Eng. 33(1987)9 S. 1409-1425

Devitt, E. C.; Ducellier, F.; Cote, P.; Wiesner, M. R.
"Effects of natural organic matter and the raw water matrix on the rejection of atrazine by pressure-driven membranes"
Water Research 32(1998) S. 2563-2568

Dresner, L.
"Some Remarks on the Integration of the Extended Nernst-Planck Equations"
Desalination (1972) S. 27-46

Dykes, G. M.; Conlon, W. J.
"Use of Membrane Technology in Florida"
Journal American Water Works Association 81(1989)11 S. 43-46

Ernst, M.
"Abtrennung organischer Verbindungen aus kommunalen Kläranlagenabläufen mittels Nano- und Ultrafiltrationsmembranen mit dem Ziel der künstlichen Grundwasseranreicherung" in
"Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15" Bd.221
VDI-Verlag, Düsseldorf (2000)

Ferry, J. D.
"Statistical evaluation of sieve constants in ultrafiltration"
Journal of general physiology 20(1936) S. 95-104

Ferry, J. D.
"Ultrafilter membranes and ultrafiltration"
Chemical Reviews 18(1936) S. 373-455

Fichtner, S.; Lange, F. T.; Schmidt, W.; Brauch, H.-J.
"Determination of aromatic sulfonates in the river Elbe by on-line ion-pair extraction and ion-pair chromatography"
Fresenius Journal of Analytical Chemistry 353(1995) S. 57-63

"Ultrafiltration/Reverse Osmosis Lab Module, Typ 20"
Hrsg.: Firma Dow Danmark A/S Separation Systems
Nakskov, Denmark (1993)

Ford, D. M.; Glandt, E. D.
"Steric hindrance at the entrances to small pores"
Journal of Membrane Science 107(1995) S. 47-57

Fu, P.; Ruiz, H.; Thompson, K.; Spangenberg, C.
"Selecting membranes for removing NOM and DBP precursors"
Journal American Water Works Association (1994)12 S. 55-72

Gaid, A.; Balblon, G.; Turner, G.; Franchet, J.; Protais, J.C.
"Performance of 3 years' operation of nanofiltration plants"
Desalination 117(1998) S. 149-158

Gimbel, R.; Berg, P.; Köhler, J.; Nahrstedt, A.; Uhl, W.
"Abschlußbericht für das BMBF/DVGW-Forschungsvorhaben 02WT9396
‚Halbtechnische Untersuchungen von Verfahrenskombinationen
Membrantechnik/Sorption zur Aufbereitung von Elbuferfiltrat' "
IWW, Mülheim an der Ruhr (1997)

Gimbel, R.; Berg, P.; Hagmeyer, G.; Panglisch, S.
"Membranverfahren in der Wasseraufbereitung" in
"Skript zur Vorlesung"
Eigenverlag, Duisburg (1997)

Götz, R.; Bauer, O. H.; Friesel, P.; Roch, K.
"Organic trace compounds in the water of the river Elbe near Hamburg, Part I"
Chemosphere 36(1998)9 S. 2085-2101

Götz, R.; Bauer, O. H.; Friesel, P.; Roch, K.
"Organic trace compounds in the water of the river Elbe near Hamburg, Part II"
Chemosphere 36(1998)9 S. 2103-2118

Gudeman, L. F.; Peppas, N. A.
"pH-sensitive membranes from poly(vinyl alcohol) / poly(acrylic acid) interpenetrating networks"
Journal of Membrane Science 107(1995) S. 239-248

Guderitz, T.; Schmidt, W.; Brauch, H. J.
"Die organische Belastung der oberen Elbe vor dem Hintergrund der Trinkwassergewinnung aus Uferfiltrat" in
"4. Magdeburger Gewässerschutzseminar, Spindleruv Mlyn 22.-26.09.92"
GKSS, Geesthacht (1992)

Hagmeyer, G.
"Übersicht über Prinzipien und Technologien der Membranfiltration" in
"Berichte aus dem IWW, Membranfiltration - ein neues Verfahren zur Aufbereitung von Oberflächenwasser zu Trinkwasser" Bd.16
Hrsg.: Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH
Eigenverlag, Mülheim an der Ruhr (1996) S.15-36

Hagmeyer, G.
"Rückhaltung von binären und ternären Elektrolytmischungen durch Nanofiltrationsmembranen unter besonderer Berücksichtigung der Kohlensäurespezies" in
"Dissertation Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg"
Duisburg (1999)

Hagmeyer, G.; Gimbel, R.
"Einsatz- und Entwicklungsmöglichkeiten von Membranverfahren in der öffentlichen Wasserversorgung" in
"DVGW-Schriftenreihe Wasser" Bd.70
Wirtschafts- u. Verlagsges. Gas u. Wasser mbH, Bonn (1991)

Hagmeyer, G.; Gimbel, R.
"Aktivitäten in der Bundesrepublik auf dem Gebiet der Membrantechnik zur Trinkwasseraufbereitung" in
"Berichte aus dem IWW, Membranfiltration - ein neues Verfahren zur Aufbereitung von Oberflächenwasser zu Trinkwasser" Bd.16
Hrsg.: Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH
Eigenverlag, Mülheim an der Ruhr (1996) S.81-91

Han, I. S.; Cheryan, M.
"Nanofiltration of model acetate solutions"
Journal of Membrane Science 107(1995) S. 107-113

Hart, G. K.; Messner, S. M.
"Iron Removal at the Corkscrew Water Treatment Plant Using Nanofiltration Membranes" in
"Proc. AWWA Conf. on Membrane Processes, Orlando March 1991"
AWWA, Denver CO (1991) S.139-147

Hobby, R
"Entfernung organischer Spurenstoffe mit pulverförmiger Aktivkohle" in
"Dissertation Gerhard-Mercator Universität GH Duisburg"
Duisburg (1995)

Hofman, J. A. M. H.; Beerendonk, E. F.; Groennou, J. T.; Taylor, J. S.
"Modelling of the rejection of organic micropollutants by nanofiltration and reverse osmosis systems" in
"Pre-prints, International Workshop Membranes in Drinking Water Production, Paris"
Hrsg.: International Water Supply Association
Paris (1995) S.67-73

Ikeda, K.; Nakano, T.; Ito, H.; Kubota, T.; Yamamoto, S.
"New Composite Charged Reverse Osmosis Membrane"
Desalination 68(1988) S. 109-119

Jiang, J.; Mingji, S.; Minling, F.; Jiayan, C.
"Study on the Interaction Between Membranes and Organic Solutes by the HPLC Method"
Desalination (1989) S. 107-126

Johannsen, K.
"Untersuchungen und Berechnungen zur Huminstoffadsorption" in
"Dissertation Universität Karlsruhe"
(1993)

Kaatz, K. H.; Gimbel, R.; Köhler, J.
"Entfernung organischer Störstoffe aus Elbuferfiltrat durch Einsatz pulverförmiger Aktivkohle in einer bestehenden Anlage zur Trinkwasseraufbereitung und Vergleich mit alternativen Aufbereitungstechniken" in
"Abschlußbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 02WT9076/4"
Mülheim an der Ruhr (1996)

Kiso, Y.; Kitao, T.; Jinno, K.; Miyagi, M.
"The effects of molecular width on permeation of organic solute through cellulose acetate reverse osmosis membranes"
Jounal of Membrane Science (1992) S. 95-103

Kiso, Y.; Li, H.-D.; Kitao, T.
"Pesticides Separation by Nanofiltration Membranes"
Journal Jpn. Soc. Water Environ. 10(1996) S. 648-656

Kiso, Y.; Nishimura, Y.; Kitao, R.; Nishimura, K.
"Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes"
Journal of Membrane Science 171(2000) S. 229-237

Knierim, K. D.; Mason, W. A.
"Heteroporous sieving membranes: Rigorous bounds on pore-size distributions and sieving curves"
Journal of Membrane Science 42(1989) S. 87-107

Lange, F. T.; Redin, C.; Brauch, H.-J.; Eberle, S. H.
"Auftreten aromatischer Sulfonate in Industrieabwasser, Flußwasser, Uferfiltrat und in der Trinkwasseraufbereitung"
Vom Wasser 90(1998) S. 121-134

Lange, F. Th.; Brauch, H.-J.
"Analytik und Vorkommen von Sulfonaten im Rhein" in
"Jahresbericht '93 Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V." Bd.50 Kap.5
Hrsg.: Rhein-Wasserwerke e.V.
Köln (1994) S.69-81

Leypold, J. K.
"Determining pore size distribution of ultrafiltration membranes by solute sieving - mathematical limitations"
Journal of Membrane Science 31(1987) S. 289-305

Michaels, A. S.
"Analysis and Prediction of Sieving Curves for Ultrafiltration Membranes: A Universal Correlation?"
Separation Science and Technology 15(1980) S. 1305-1322

Middleton, M.M.; Hendershaw, W.K.
"Corkscrew WTP - Iron Removal by Membrane Softening" in
"Proceedings Membrane Technology Conference, Reno August 1995"
Hrsg.: Am. Water Works Assoc.
Am. Water Works Assoc., Denver (1995) S.699-732

Mochizuki, S.; Zydney, L.
"Theoretical analysis of pore size distribution effects of membrane transport"
Journal of Membrane Science 82(1993) S. 211-227

Müller, U.; Wricke, B.; Sontheimer, H.
"Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Substanzen in der Elbe"
Vom Wasser 81(1996) S. 371-386

Munari, S.; Bottino, A.; Moretti, P.
"Permoporometric study on ultrafiltration membranes"
Journal of Membrane Science 41(1989) S. 69-86

Nagel, R.
"Einsatz der Umkehrosmose in der Trinkwasseraufbereitung" in
"14. Wassertechnisches Seminar:"Neuere Technologien in der Trinkwasseraufbereitung", Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen" Bd.95
Hrsg.: Gesellschaft zur Förderung des Lehrstuhls für Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen der Technischen Universität München
Eigenverlag , München (1990)

Nakao, S. I.
"Determination of pore size and pore size distribution - 3. Filtration membranes"
Journal of Membrane Science 96(1994) S. 131-165

Nakao, S. I.; Kimura, S.
"Analysis of solute rejection in ultrafiltration"
Journal of Chemical Engineering of Japan 14(1981) S. 32-37

Nakao, S. I.
"Membrane transport phenomena and ultrafiltration" in
"Encyclopedia of Fluid Mechanics, Slurry Flow Technology" Bd.5 Kap.24
Hrsg.: N. P. Cheremisinoff
Gulf Publishing, Housten, Texas, USA (1986) S.987

Oak, M. S.; Kobayashi, T.; Wang, H. Y.; Fukaya, T.; Fujii, N.
"pH effect on molecular size exclusion of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes having carboxyl acid groups"
Journal of Membrane Science 123(1997) S. 185-195

Odegaard, H.; Bjornar, E.; Storhaug, R.
"Processes for the removal of humic substances from water - an overview based of norwegian experiences"
Water Science and Technology 40(1999) S. 37-46

Peeters, J.M.M.
"Characterization of Nanofiltration Membranes " in
"Dissertation Universität Twente"
Twente, Niederlande (1997)

Perkow, W.
"Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel"
Verlag Paul Paray, Berlin (1997)

"Dissociation constants of organic bases in aqueous solution: Supplement 1972"
Hrsg.: D. D. Perrin
Norwich, Großbritannien (1972)

Pietsch, J.; Brauch, H.-J.; Worch, E.
"Verhalten polarer organischer Stickstoffverbindungen im Prozeß der Trinkwasseraufbereitung"
gwf Wasser Abfall 140(1999)1 S. 51-57

Raff, O.; Wilken, R.-D.
"Removal of dissolved uranium by nanofiltration"
Desalination 122(1999) S. 147-150

Rautenbach, R.; Gröschl, A.
"Separation Potential of Nanofiltration Membranes"
Desalination 76(1990) S. 73-84

Renkin, E. M.
"Filtration, diffusion and molecular sieving through porous cellulose membranes"
Journal of general physiology 38(1954) S. 225-243

Romanski, A.
"Untersuchung der Rückhaltung ternärer Systeme durch Nanofiltrationsmembranen in Abhängigkeit vom pH-Wert"
Studienarbeit, Gerhard-Mercator Universität GH Duisburg (1994)

Roth, P.
"Strömungstechnik II" in
"Skript zur Vorlesung"
Eigenverlag, Duisburg (1989)

Sakai, K.
"Determination of pore size and pore size distribution - 2. Dialysis membranes"
Journal of Membrane Science 96(1994) S. 91-130

Schirg, P.
"Charakterisierung von Nanofiltrationsmembranen für die Trennung von wässrigen Farbstoff-Salzlösungen" in
"Dissertation ETH-Zürich"
Zürich (1992)

Schirg, P.; Widmer, F.
"Characterisation of nanofiltration membranes for the separation of aqueous dye-salt solutions"
Desalination 89(1992) S. 89-107

Schneider, G.
"Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen" in
"Dissertation RWTH Aachen"
Aachen (1994)

Schröder, H. F.
"Characterization and monitoring of persistent toxic organics in the aquatic environment"
Water Science and Technology 7(1998) S. 151-158

Schullerer, S.; Brauch, H.-J.; Fleig, M.; Hambsch, B.; Kühn, W.; Lindner, K.
"Der Rhein im Jahr 1998" in
"Jahresbericht '98 Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V." Kap.1
Hrsg.: Rhein-Wasserwerke e.V
Köln (1999) S.9-52

Sontheimer; Frick; Fettig; Hörner; Hubele; Zimmer
"Adsorptionsverfahren in der Wasseraufbereitung"
Hrsg.: DVGW-Forschungsstelle am EBI
Karlsruhe (1985)

Sontheimer; Frick; Fettig; Hörner; Hubele; Zimmer
"Activated Carbon for Water Treatment"
ZfGW-Verlag, Karlsruhe (1988)

Sontheimer, H.; Spindler, P.; Rohmann, U.
"Wasserchemie für Ingenieure"
Zfgw-Verlag, Frankfurt (1980)

Sourirajan, S.
"Reverse Osmosis"
Logos Press Limited, London (1970)

Taylor, J. S.; Thompson, D. M.; Carswell, J. K.
"Applying Membrane Processes to Groundwater Sources for Trihalomethane Precursor Control"
Journal American Water Works Association (1987)8 S. 72-82

Thorsen, T.
"Membrane filtration of humic substances - state of the art"
Water Science and Technology 40(1999) S. 105-112

Timmer, J. M. K.; van der Horst, H. C.; Robbertsen, T.
"Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes"
Journal of Membrane Science 85(1993) S. 205-216

Timmer, J. M. K.; Speelmans, M. P. J.; van der Horst, H. C.
"Separation of amino acids by nanofiltration and ultrafiltration membranes"
Separation and Purification Technology 14(1998) S. 133-144

Tsuru, T.; Nakao, S.; Kimura, S.
"Calculation of Ion Rejection by Extended Nernst-Planck Equation with Charged Reverse Osmosis Membranes for Single and Mixed Electrolyte Solutions"
Journal of Chemical Engineering of Japan 24(1991)4 S. 511-517

Tsuru, T.; Urairi, M.; Nakao, S.; Kimura, S.
"Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes "
Journal of Chemical Engineering of Japan 24(1991) S. 518-524

U.S. Dept. of Agriculture
"The ARS Pesticide Properties Database" in
"Internetseite U.S. Dept. of Agriculture, Agricultural Research Service (http://wizard.arsusda.gov/rsml/ppdb.html)"
(2000)

van der Bruggen, B.; Schaep, J.; Maes, W.; Wilms, D.; Vandecasteele, C.
"Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters"
Desalination 117(1998) S. 139-147

van der Bruggen, B.; Schaep, J.; Wilms, D.; Vandecasteele, C.
"Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration"
Journal of Membrane Science 156(1999) S. 29-41

van der Horst, H. C.; Timmer, J. M. K.; Robbertsen, T.; Leenders, J.
"Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry: Model for mass transport"
Journal of Membrane Science 104(1995) S. 205-218

van der Meer, W. G. J.; Aeijelts Averink, C. W.; van Dijk, J. C.
"Mathematical modelling of spiral-wound nanofiltration modules" in
"Membrane Technology Conference Proceedings, New Orleans"
Hrsg.: American Water Works Association
Denver (1997) S.499-517

van der Wielen, L. A. M.; Zomerdijk, M.; Houwers, J.; Luyben, K. Ch. A. M.
"Diffusivities of organic electrolytes in water"
Chemical Engineering Journal 66(1997) S. 111-121

Ventresque, C.; Bablon, Guy
"The integrated nanofiltration system of the Méry-sur-Oise surface water treatment plant (37 mgd)"
Desalination 113(1997) S. 263-266

Visvanathan, C.; Marsono, B. D.; Basu, B.
"Removal of THMP by nanofiltration: Effects of interference parameters"
Water Research 32(1998) S. 3527-3538

Wang, X.-L.; Tsuru, T.; Nakao, S. I.; Kimura, S.
"The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes"
Journal of Membrane Science 135(1997) S. 79-32

Wang, X.L.; Tsuru, T.; Togoh, M.; Nakao, S. I.; Kimura, S.
"Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes"
Journal of Chemical Engineering of Japan 28(1995) S. 186-192

Watson, B. M.; Hornburg, C. D.
"Low-Energy Membrane Nanofiltration for Removal of Color, Organics and Hardness from Drinking Water Supplies"
Desalination 72(1989) S. 23-28

"Handbook of Chemistry and Physics"
Hrsg.: R. C. Weast; D. R. Lide; M. J. Astle W. H. Beyer
CRC Press, Boca Raton (USA) (1990) 70.Aufl.

Wendt, R. P.; Klein, E.
"Membrane heteroporosity and the probability function correlation"
Journal of Membrane Science 17(1984) S. 161-171

Wilken, R. D.
"Polar Substances: Complex Agents, Corrosion Inhibitors and Pharmaceutics, in Sewage and Surface Waters in Germany" in
"Proc. Philwater International '96. International Conference & Exhibition on Water Resources Management. 13-16 October 1996, Mandaluyong City, Philippines."
(1996) S.C9 - C21

Wittmann, E.; Côté, P.; Medici, C.; Leech, J.; Turner, A. G.
"Treatment of a hard borehole water containing low levels of pesticides by nanofiltration"
Desalination 119(1998) S. 347-352

Wunsch, M.; Nagel, R.
"Betriebserfahrungen mit der Nanofiltration bei der Trinkwasserenthärtung" in
"Preprints, Aachener Membrankolloquium"
Hrsg.: GVC VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen
Düsseldorf (1999) S.245-248

Young, T. H.; Cheng, L. P.; Lin, H. Y.
"Interesting behavior for filtration of macromolecules through EVAL membranes"
Polymer 41(2000) S. 377-383

Anhang

A1 REM-Aufnahmen der Membranen

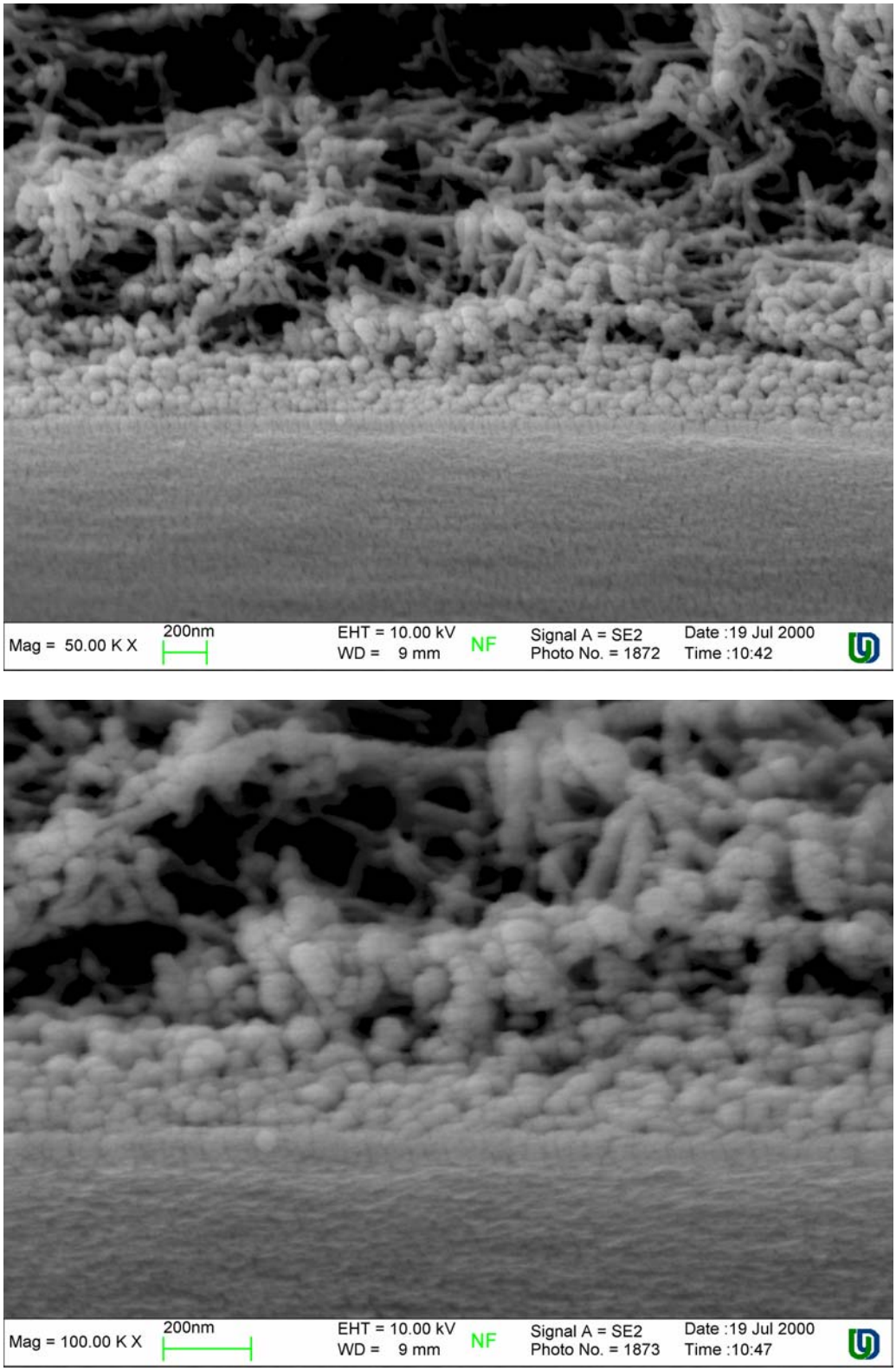
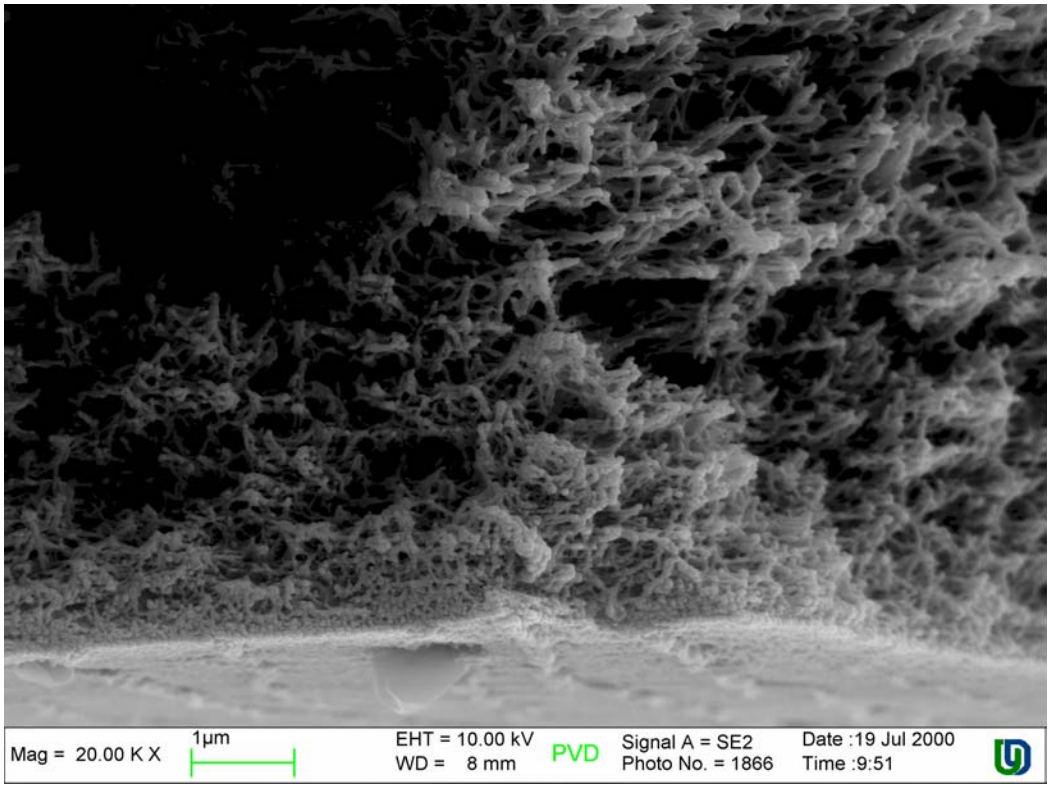


Abb. A1.1: REM-Aufnahmen der Membran NF200



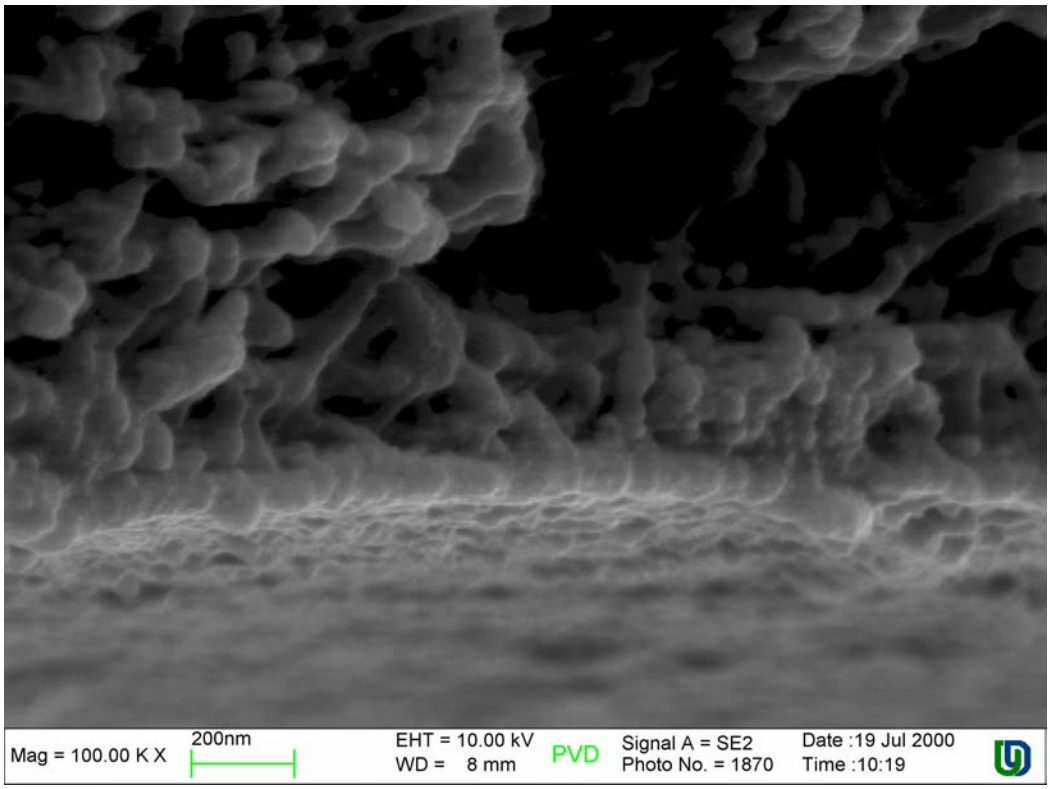
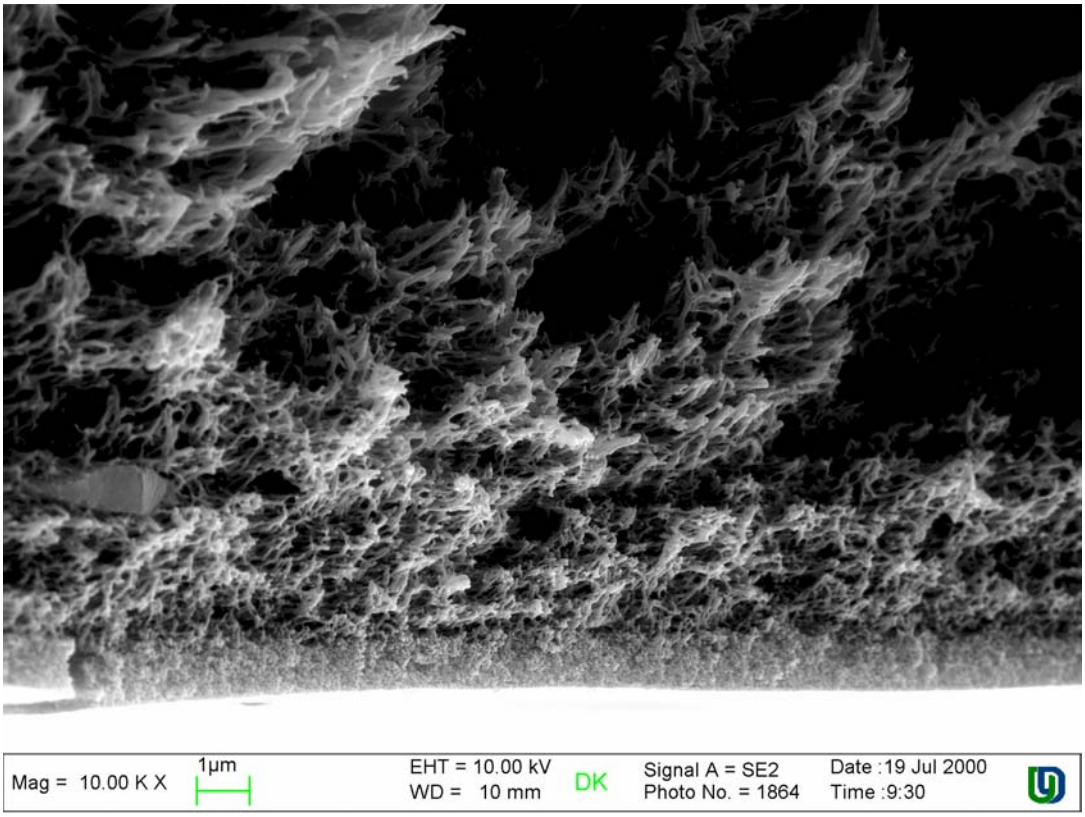


Abb. A1.2: REM-Aufnahmen der Membran PVD1



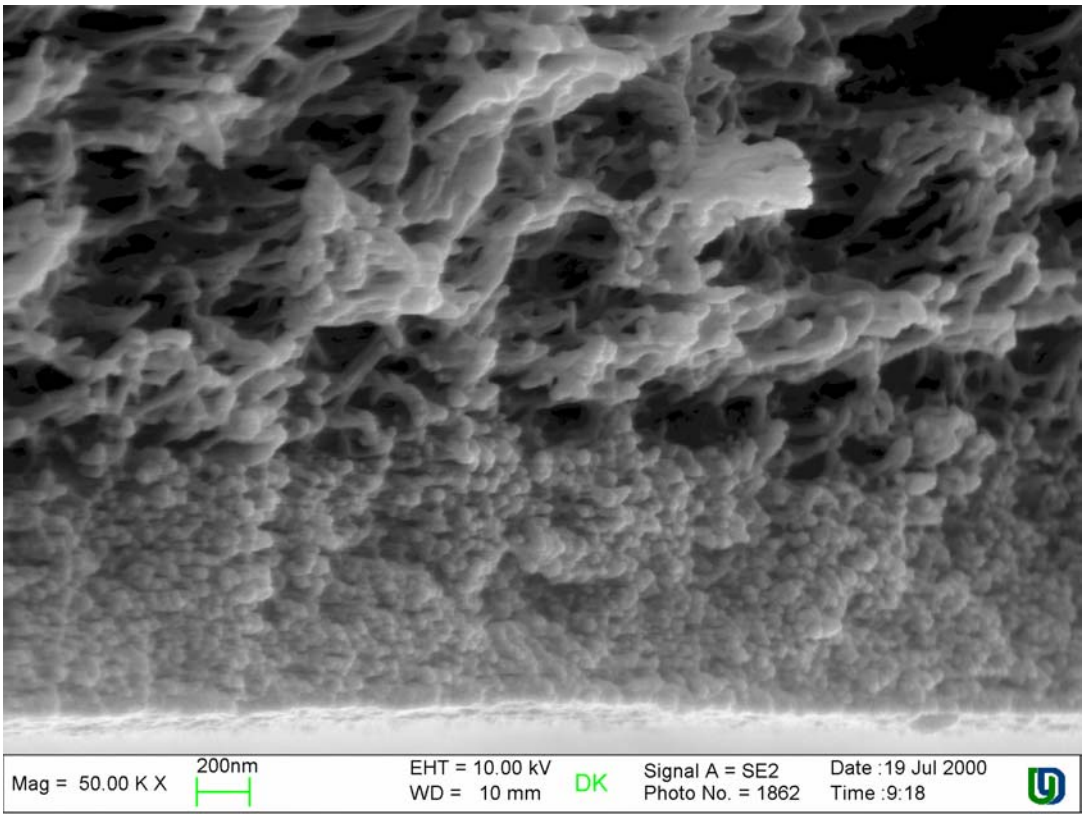


Abb. A1.3: REM-Aufnahmen der Membran DK5

A2 Zeichnungen der Testzellenkomponenten

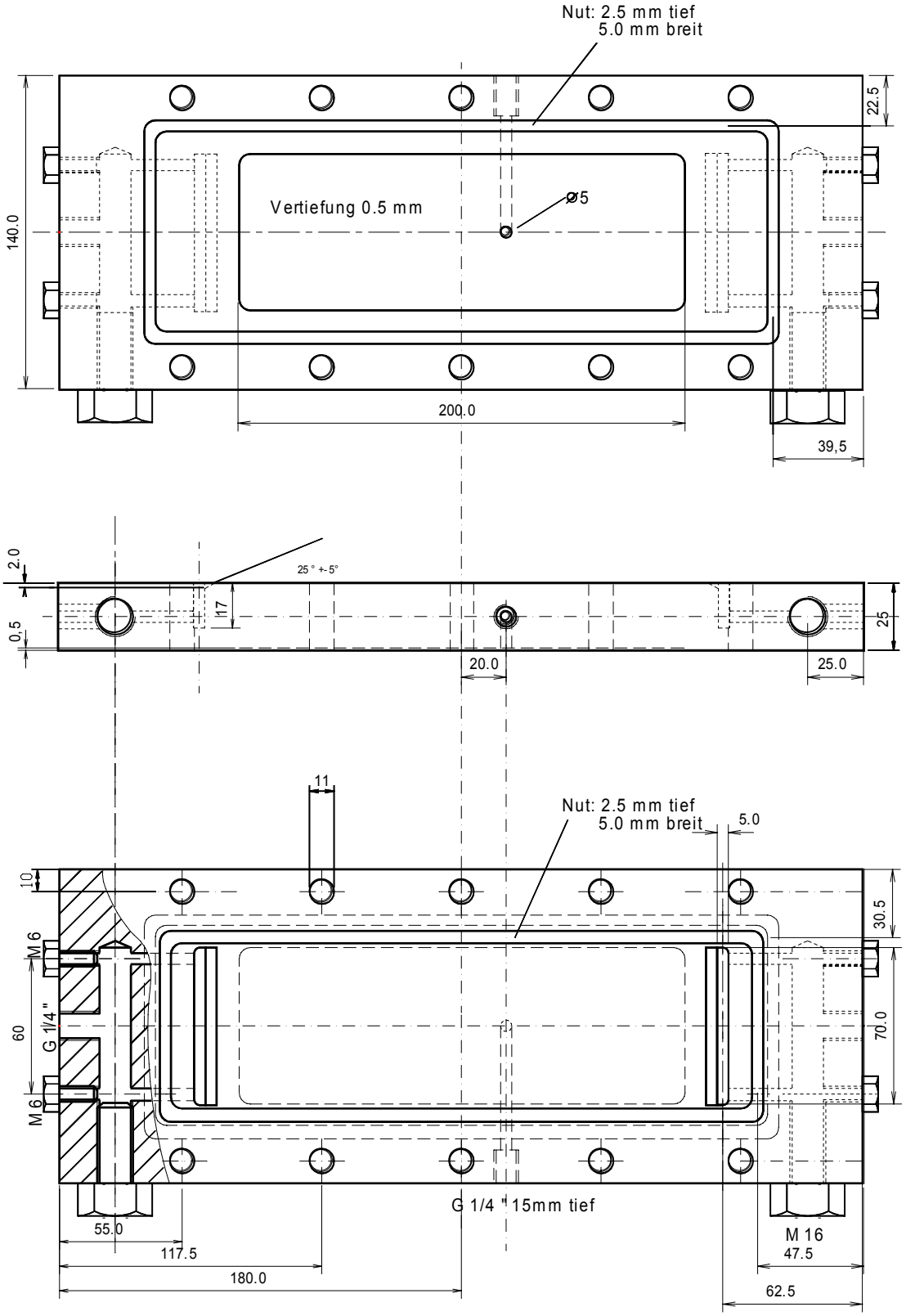


Abb. A2.1: Mittelteil der Testzelle

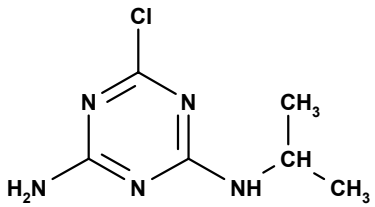
Die Zeichnung stellt ein Mittelteil der Testzelle dar. Das Ober- und Unterteil entspricht dem Mittelteil. Sie werden jedoch nur an der oberen bzw. unteren Seite bearbeitet. Prinzipiell ist es durch die “Sandwich-Bauweise” der Testzelle möglich, sie durch das Einlegen mehrerer zusätzlicher Mittelteile zu erweitern, so dass auch mehr als 3 Membranblätter eingespannt werden können. Um einen definierten Abstand zwischen den einzelnen Teilen zu erreichen, der der Konzentratspacerdicke entspricht, wird zwischen sie jeweils ein Distanzblech gelegt. Die Abdichtung erfolgt mit speziell für die Testzelle angefertigten O-Ringen aus Silikon, die in die Nuten eingelegt werden. Die wesentlichen Unterschiede zu der von (HAGMEYER (1999)) verwendeten Testzelle sind die verbesserten Dichtungen und die zusätzliche Verteilungskammer, die eine noch gleichmäßigere Überströmung der Membran gewährleistet.

A3 Molekülstrukturen der untersuchten organischen Stoffe

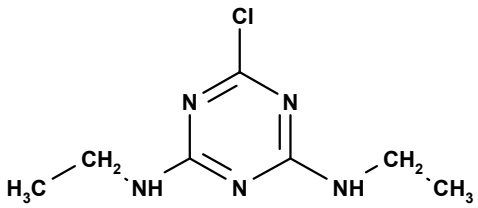
A3 a Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel (PBSM)

Triazin-Derivate:

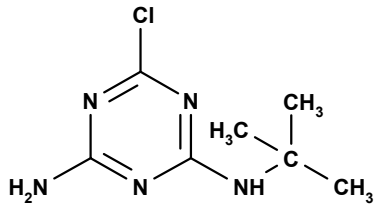
Desethylatrazin



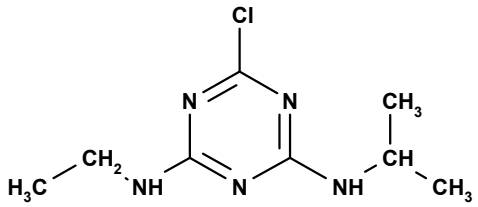
Simazin



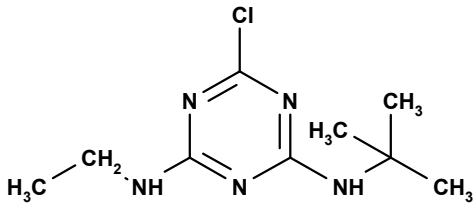
Desethylterbutylazin



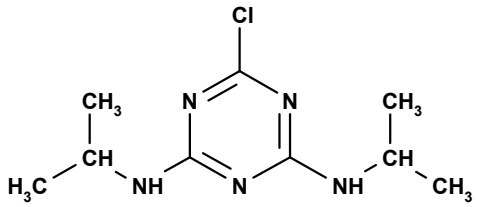
Atrazin



Terbutylazin

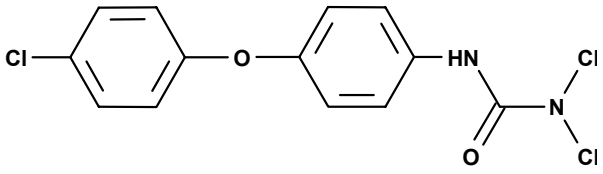


Propazin

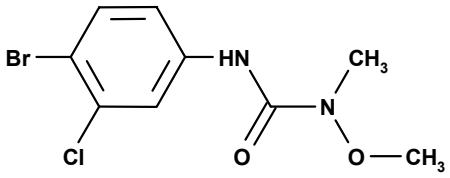


Harnstoff-Derivate:

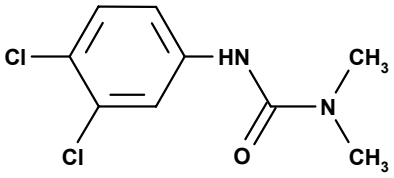
Chloroxuron



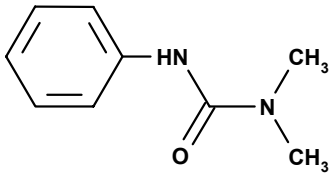
Chlorbromuron



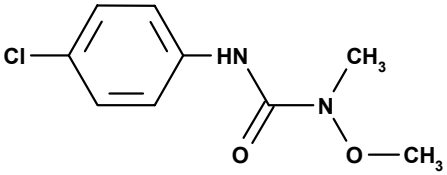
Diuron



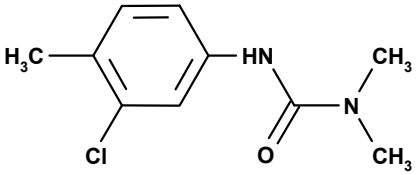
Fenuron



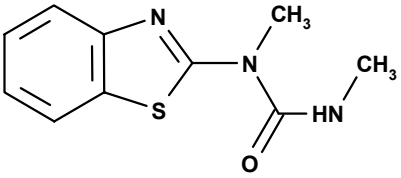
Monolinuron



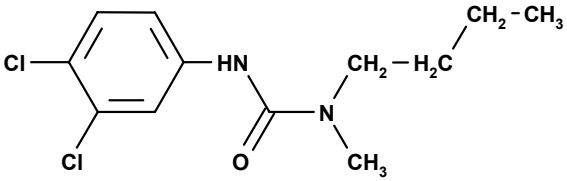
Chlortoluron



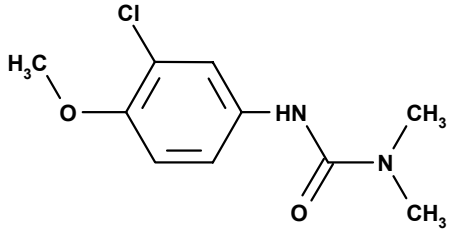
Metabenzthiazuron



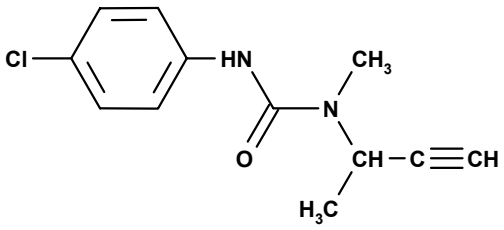
Neburon



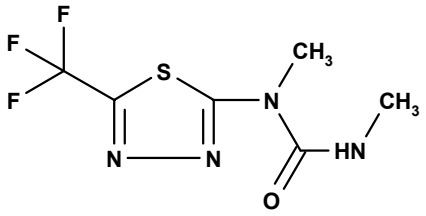
Metoxuron



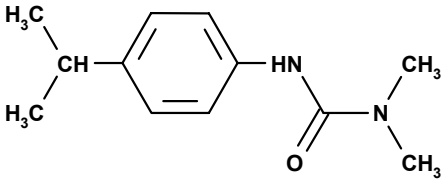
Buturon



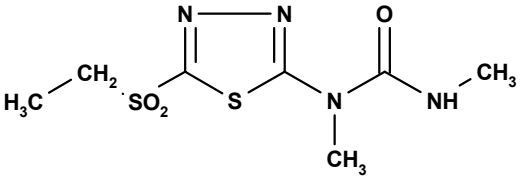
Thiazafluron



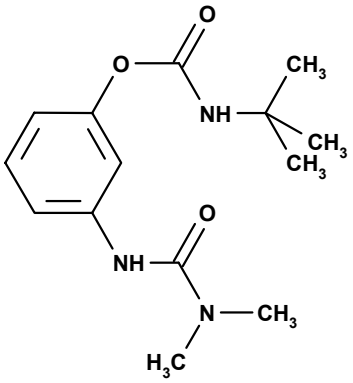
Isoproturon



Ethidimuron

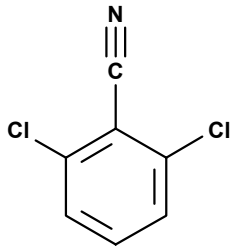


Karbitulat



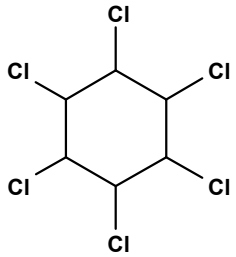
Chloriertes aromatisches Nitril:

Dichlobenil



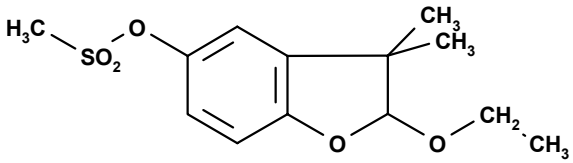
Chlorierter Kohlenwasserstoff:

Lindan



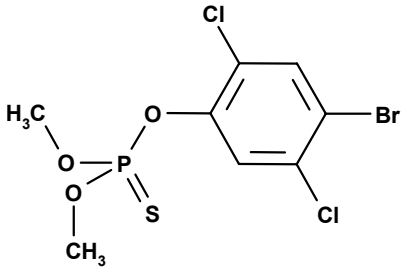
Benzofuran-Derivat:

Ethofumesat

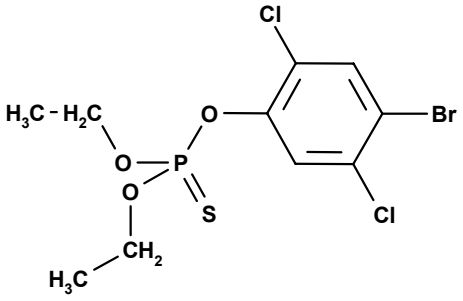


Phosphorsäureester:

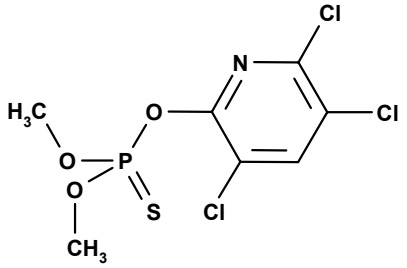
Bromophosmethyl



Bromophosethyl

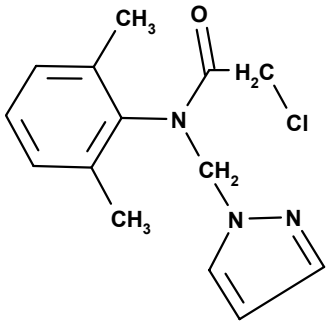


Chlorpyriphosmethyl

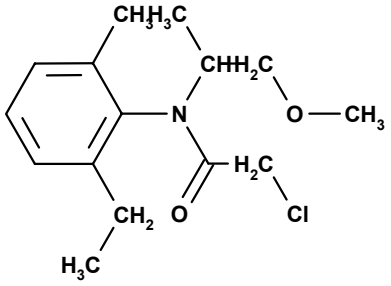


Acetanilide:

Metolachlor

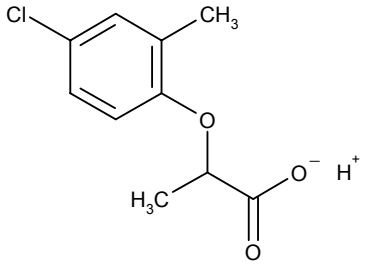


Metazachlor



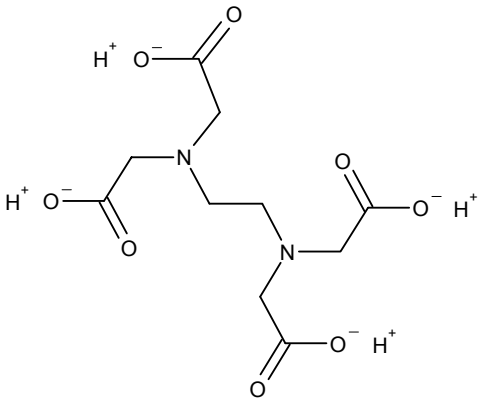
Org. Säure:

Mecoprop

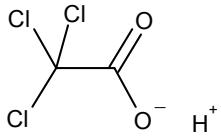


A3 b Organische Komplexbildner:

EDTA

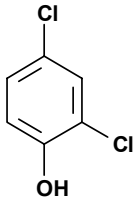


TCA

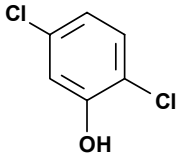


A3 c Chlorphenole

2,4-Dichlorphenol



2,5-Dichlorphenol



A4 Analysenmethoden und Geräte

HPLC – High Performance Liquid Chromatography

Stoffe: Methabenzthiazuron, Simazin, Atrazin, Chloroxuron, Neburon, Desethylterbutylazin, Chlorbromuron, Metoxuron, Ethidimuron, Terbutylazin, Diuron, Desethylatrazin, Ethofumesat, Propazin, Fenuron, Buturon, Karbutilat, Monolinuron, Isoproturon, Chlortoluron, Thiazafluron, Metazachlor

Die HPLC-Messung erfolgte an einem Gerät mit Autosampler, Gradientensteuerung und Diodenarray-Detektor (HP1090). Als Trennsäule wurde eine Reversed-Phase-Säule (Hypersil, ODS, Korngröße 3 µm, Länge 250 mm, Innendurchmesser 4 mm mit Vorsäule aus dem gleichen Material, Länge 5 mm, Innendurchmesser 4 mm) eingesetzt. Das Laufmittel bestand aus Acetonitril und Wasser und wurde mit 0,8 ml/min durch die Säule gefördert. Die Säulentemperatur betrug 41°C. Die Anfangskonzentration von Acetonitril in Wasser betrug 15%. Während der ersten 30 Minuten der Messung änderte sich die Acetonitrilkonzentration linear auf 40% und dann innerhalb von 18 Minuten auf 75%. Detektiert wurden die Substanzen mittels Diodenarray-Detektor, wobei die Quantifizierung bei folgenden Wellenlängen erfolgte: 230, 245, 280 nm. Die Detektionsmesszelle hatte eine Schichtdicke von 6 mm. Pro Injektion wurden 20 µl Probe auf die Säule gegeben.

Vor der Anreicherung erfolgte ggf. eine pH-Einstellung der Proben auf ca. pH 7. Die Anreicherung der Proben erfolgte mittels Festphasen-Extraktion an 1 g RP-C18 POLAR-PLUS Material der Firma Baker. Die Analyten wurden mit Acetonitril von der Festphase eluiert (3 x 2 ml). Danach wurde der Extrakt im Stickstoffstrom bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand in einem Lösungsmittelgemisch (200 µl) von Acetonitril/Wasser (50%/50%) gelöst und in VC-Vials überführt.

Sehr konzentrierte Proben wurden ohne Anreicherungsschritt direkt gemessen (bspw. Proben des Versuches zur Bestimmung der Löslichkeiten bei versch. pH-Werten und von Stammlösungen)

GC - Gaschromatograpie

Stoffe: Dichlobenil, Lindan, Chlorpyriphosmethyl, Metolachlor, Bromophosmethyl, Bromophosethyl, Metazachlor

Alle gaschromatischen Messungen wurden mit einem GC-MSD-System (HP5890 – HP5970) durchgeführt, das mit einem temperaturprogrammierbaren split/splitlos Injektor (KAS 503, Fa. Gerstel) ausgerüstet ist. Nach splitloser Probenaufgabe (1 µl) bei 95 °C wurde der Injektor mit 10 °C/sec auf eine Endtemperatur von 300 °C aufgeheizt. Zur Trennung wurde eine fused-silica Kapillarsäule (J&W, DB5, Länge: 30 m, I.D.: 0,25 mm, Film: 0,25 µm) verwendet. Es wurde das folgende Ofenprogramm gewählt: 100 °C für 2 min, aufheizen auf 200 °C mit 10 °C/min, aufheizen auf 300 °C mit 5 °C/min. Die Detektion erfolgte nach Fragmentierung mit 70 eV im SIM-Modus

Vor der Anreicherung erfolgte ggf. eine pH-Einstellung der Proben auf ca. pH 7. Die Anreicherung der Proben erfolgte mittels Festphasen-Extraktion an 0,5 g RP-C18 POLAR-PLUS Material. Die Analyten wurden mit Essigester (2 x 3 ml) von der Festphase eluiert. Danach wurde der Extrakt mit 200 µl Isooktan versetzt und auf ein Endvolumen von 200 µl aufkonzentriert. Der Extrakt wurde in GC-Vials überführt.

pH-Wert

Die pH-Messungen wurde mit Geräten der Firma WTW (Wissenschaftlich Technische Werkstätten) mit den Bezeichnungen WTW pH 192 und WTW pH 196 durchgeführt.

Zur Messung von Wässern mit geringen Ionenstärken (Versuche mit entmineralisiertem Wasser) wurde eine spezielle Einstabelektrode der Firma Mettler-Toledo mit der Bezeichnung InLab412 verwendet; für alle anderen Messungen die Einstabselektrode N65 der Firma Schott-Geräte.

elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit dem Gerät LF539 und der Elektrode Tetracon 96-1,5 der Firma WTW durchgeführt. Die Wassertemperatur betrug bei den Messungen 20°C.

spektraler Absorptionskoeffizient

Stoffe: Adenin, 2,4-Dichlorphenol, 2,5-Dichlorphenol, Diuron (c > 0,1 mg/l), Propazin (c > 0,1 mg/l)

Zur Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten als Maß für die Konzentration kam das UV/VIS-Spektralphotometer CADAS 100 der Firma Dr. Lange zu Einsatz.

Je nach Substanz wurde eine 1 cm oder eine 5 cm lange Küvette verwendet. Die stoffspezifischen eingestellten Wellenlängen sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Substanz	Wellenlänge in nm	Küvettenlänge in cm
Adenin	260	1
2,4-Dichlorphenol	285	1
2,5-Dichlorphenol	280	1
Diuron	247	5
Propazin	221	5

Da die Lichtabsorption vom pH-Wert abhängig ist, wurde der pH-Wert der Probe mit Hilfe von Salzsäure auf unter 2 eingestellt. Um die Probe zu stabilisieren erfolgt dies unmittelbar nach der Probenahme.

DOC-Messung

Stoffe: DOC, EDTA, NTA, Diethylamin,

Die DOC-Messung wurde mit dem TOC-Analyser TOC-5000 A der Firma Shimadzu durchgeführt. Zur Konservierung der Proben wurden sie mit Hilfe von Salzsäure auf einen pH-Wert von unter 2 eingestellt. Proben, die partikulären Kohlenstoff enthalten konnten, wurden vor der Messung über einen Polycarbonat-Membranfilter mit einer Porenweite von 0,40 µm filtriert.

Zur Messung der EDTA-, NTA- und Diethylaminkonzentrationen mit Hilfe des DOC-Wertes wurden zuvor Kalibrierkurven aufgenommen.

A5 Vorversuch zur Adsorption an Anlagenteilen und Membranen

Um auszuschließen, dass speziell die sehr gut adsorbierbaren unpolaren Spurenstoffe an den Anlagenteilen der Laboranlage bzw. an der Oberfläche der Membranen adsorbieren und sich anreichern, wurde ein Vorversuch durchgeführt. Dazu wurde der Vorratsbehälter der Plattenmodulanlage mit Reinstwasser befüllt und in ihm eine Atrazinkonzentration von ca. 1 µg/l eingestellt. Zusätzlich wurde Natriumchlorid, als nicht adsorbierbare Komponente, zur Einstellung einer el. Leitfähigkeit von 100 mS/cm dosiert. Unmittelbar nach dem Einschalten der Anlage wurde erneut die Atrazinkonzentration und die Leitfähigkeit im Behälter gemessen. Wie in Abb. A4.1 zu erkennen ist, hat sich der Wert der el. Leitfähigkeit, aufgrund von Verdünnungseffekten

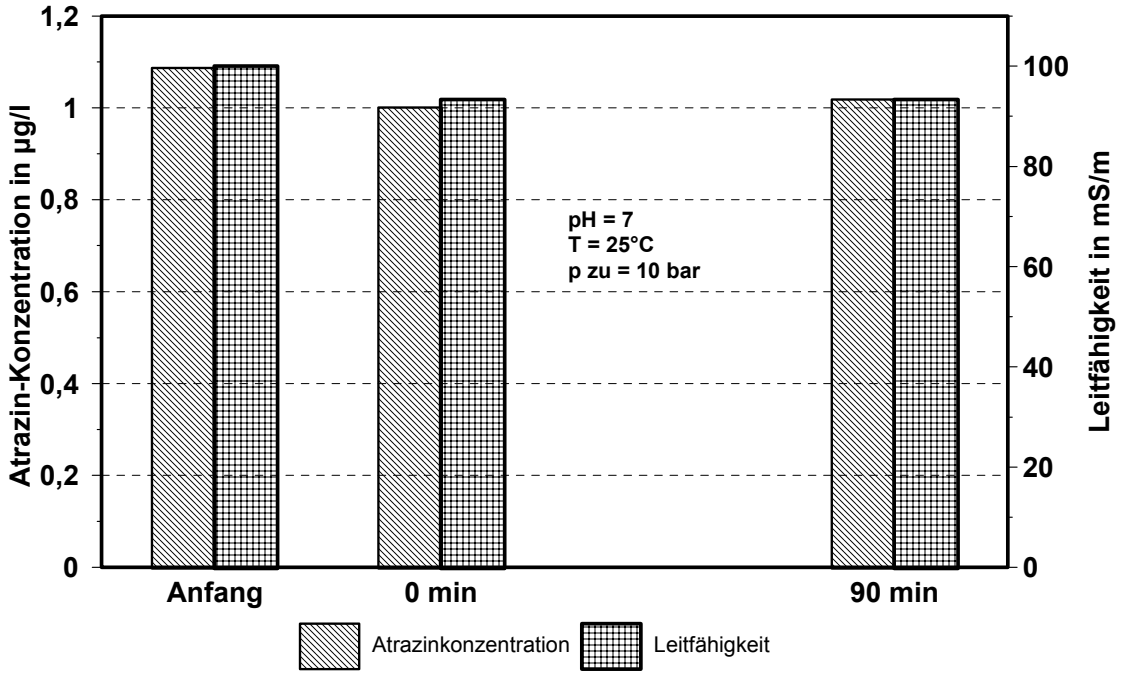


Abb. A5.1: Atrazinkonzentration und el. Leitfähigkeit im Vorratsbehälter der Laboranlage zur Bestimmung der Adsorption an den Anlagenteilen

durch das restliche in der Anlage befindliche Wasser, erniedrigt. Da sich die Atrazinkonzentration im Rahmen der Messungenauigkeit um den selben Faktor

verringert hat, ist eine Adsorption an den Anlagenteilen, auch nach 90 Minuten, auszuschließen.

A6 Messmethode der Adsorbierbarkeit von Pestiziden an einer Nanofiltrationsmembran

Zur Messung der Adsorbierbarkeit von Pestiziden an Nanofiltrationsmembranen wurde ein neues Wickelelement (2,5“ x 40“) der Membran PVD1 in ein entsprechendes Druckrohr eingebaut und mit Hilfe einer Versuchsanlage ca. 4 Stunden mit Reinstwasser bei 25°C und einem transmembranen Druck von ca. 10 bar gespült. Anschließend wurde das Wickelelement ausgebaut und mit einer zweiten Dichtung zwischen Wickelelement und Druckrohr versehen (vergl. Abb. A5.1), um das Totvolumen zu reduzieren, so dass sich ein möglichst großes Verhältnis von Membranoberfläche zum Wasservolumen ergibt. Danach wurde das Druckrohr von der Zulauf- und Permeatseite mit ca. 800 ml einer Lösung befüllt, die je ca. 5 µg/l der org. Spurenstoffe enthielt. Das so präparierte Druckrohr wurde 30 Minuten auf eine Schüttelmaschine gespannt. Anschließend wurde es entleert und das aufgefangene Wasser wurde analysiert. Um abschätzen zu können, wie groß der Verdünnungseffekt aufgrund des im Modul verbliebenen Spülwassers insbesondere auf der Permeatseite ist, wurde mit Hilfe von Natriumchlorid ein Vorversuch durchgeführt. Dazu wurde das gespülte Modul mit ca. 800 ml einer NaCl-Lösung mit einer Leitfähigkeit von ca. 200 mS/m befüllt und ebenfalls auf einer Schüttelmaschine befestigt. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben entnommen und die Leitfähigkeit als Maß für die NaCl-Konzentration bestimmt. Abbildung A5.2 zeigt die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit. Nach ca. einem Tag hat die Leitfähigkeit auf ca. 86% abgenommen und bleibt im weiteren Verlauf konstant. Da sich nach einer halben Stunde die Konzentration erst um ca. 2% verringert hat, wurde diese Schütteldauer für den Adsorptionsversuch gewählt.

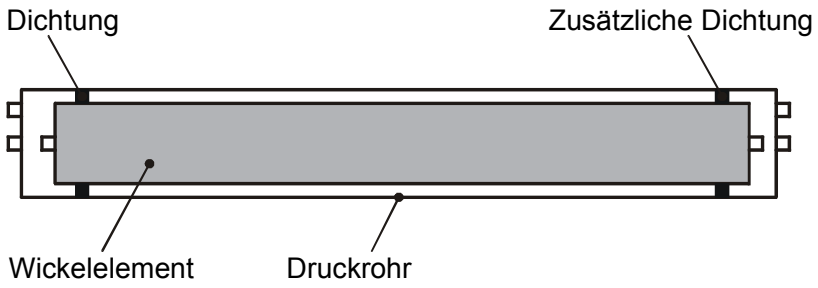


Abb. A5.1: Schematischer Aufbau des Wickelelementes mit Druckrohr

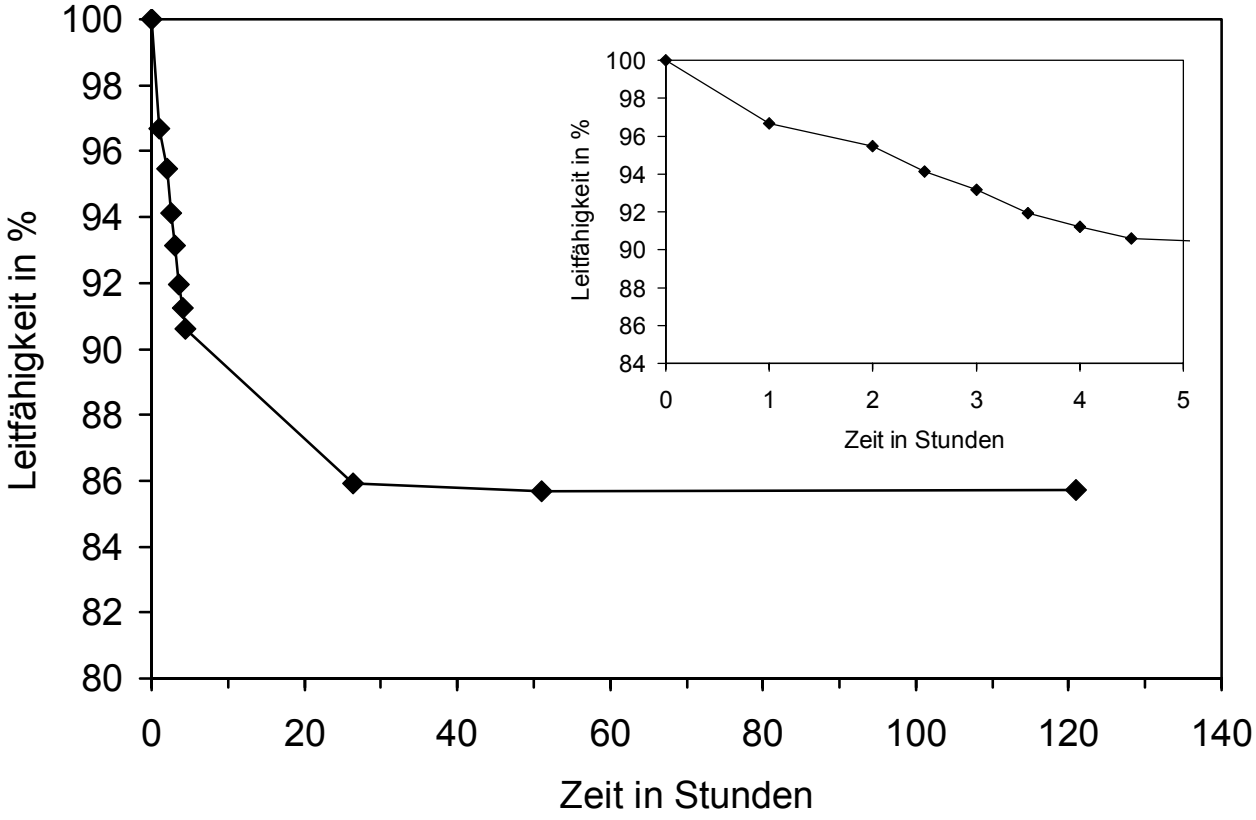


Abb. A5.2: Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Schütteldauer