



Institut für
**WASSERRESSOURCEN
UND WASSERVERSORGUNG**

TUHH
Technische Universität Hamburg

**ENTFERNUNG NATÜRLICHER ORGANISCHER STOFFE
DURCH DIE VERFAHRENSKOMBINATION
FLOCKUNG-ULTRAFILTRATION BEI DER
AUFBEREITUNG REDUZIERTER GRUNDWÄSSER**

Dissertation
Martin Schulz

**Entfernung natürlicher organischer Stoffe
durch die Verfahrenskombination
Flockung-Ultrafiltration bei der
Aufbereitung reduzierter Grundwässer**

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Martin Schulz

Aus

Neuruppin

2020

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr.-Ing. Peter Fröhle

Tag der mündlichen Prüfung:

13. Dezember 2019

DOI: 10.15480/882.2687

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung der Technischen Universität Hamburg. An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich auf diesem Weg begleitet und unterstützt haben und ohne deren Hilfe die Fertigstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst danke ich ganz herzlich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die mir gewährten Freiräume bei der Erarbeitung des Forschungsthemas und die kontinuierliche Unterstützung meiner Arbeit. Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel danke ich für die Begutachtung der Dissertation, die Herberge am Fachgebiet Wasserreinhaltung der TU Berlin während der letzten Phase der schriftlichen Anfertigung meiner Dissertation und für das hervorragende Studium des Technischen Umweltschutzes, welches den Grundstein für meine Begeisterung für das Wasserfach legte. Prof. Dr. Pierre Bérubé danke ich für die Möglichkeit meines Forschungsaufenthaltes an der UBC in Kanada, den herzlichen Empfang und seine Offenheit sowie die großartige Zeit in Vancouver. Prof. Dr.-Ing. Peter Fröhle möchte ich für die Übernahme des Vorsitzes des Prüfungsausschusses danken.

Die Erarbeitung der vielen Daten wäre ohne das Mitwirken engagierter Studentinnen und Studenten im Rahmen ihre Abschlussarbeiten nicht in diesem Umfang möglich gewesen. Ich danke (in chronologischer Reihenfolge) Jan Rädcl, Natalia Hewelt, Katarzyna Wilkolek, Alexander Soltani, Moritz Haas, Sönke Bunting, Dagmar Pohl, Stephan Kloth, Isabell Golibrzuch, Marina Rose und Tjorven Struve für ihren Einsatz, die vielen wertvollen Anregungen und die tolle Zusammenarbeit.

Besonderer Dank gilt meinen ehemaligen Kollegen Dr. Bernd Bendinger und Thorsten Dorsch für die Unterstützung bei der Erarbeitung meines Forschungsthemas, die vielen konstruktiven Diskussionen und die Hilfe bei allen inhaltlichen, analytischen und persönlichen Fragestellungen. Dorota Bruniecka-Sulewski danke ich ganz herzlich für die Unterstützung im Labor und ein immer offenes Ohr für mich. Dr.-Ing. habil. Klaus Johannsen möchte ich für die zahlreichen Gespräche und den konstruktiven Austausch zu allen wasserchemischen Fragestellungen danken. Olaf Wittleben danke ich für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau meiner Pilotanlage, Maximilian Meyer und Jannes Westerman für die Hilfe bei deren Umbau und Weiterentwicklung. Patrick Buchta danke ich für den wertvollen Input und die vielen Telefonate zum Betrieb meiner UF-Anlage und für die Erfüllung meiner zahlreichen Extrawünsche bei der Anpassung der Steuerungssoftware. Karsten Zühlke, Stefan Wallschlag, Oliver Rass, Thore Alex und den Berliner Wasserbetrieben danke ich für die Bereitstellung von Wasserproben und die Möglichkeit zur Durchführung von vor-Ort-Versuchen.

Ein herzliches Dankeschön richtet sich außerdem an alle Kollegen des Instituts für Wasserressourcen und Wasserversorgung und der DVGW-Forschungsstelle TUHH für das freundschaftliche Miteinander und die tolle Arbeitsatmosphäre. Insbesondere meinem Bürokollegen Dr. Jan Benecke möchte ich für dafür danken, dass er mich nicht nur als Kollege sondern auch als großartiger Freund während der Höhen und Tiefen der Arbeit begleitet hat. Unsere Zeit in Hamburg werde ich nie vergessen!

Von ganzem Herzen möchte ich meinen Eltern danken, die mich all die Jahre unterstützt und immer an mich geglaubt haben. Meinem Sohn Edgar danke ich für die Ablenkung in den richtigen Momenten und dafür, mich immer wieder daran erinnert zu haben, was wirklich zählt. Mein größter Dank gilt meiner Frau Melanie. Wie niemand anderes bekam sie die Hochs und Tiefs beim Anfertigen dieser Arbeit zu spüren. Ich danke ihr von ganzem Herzen für ihre grenzenlose Geduld, die unzähligen Aufmunterungen und ihren Rückhalt. Ich liebe dich, Melanie!

Zusammenfassung

Die in Norddeutschland vorwiegend als Trinkwasserressource genutzten, reduzierten Grundwässer weisen häufig hohe Konzentrationen natürlicher organischer Stoffe (NOM) auf, die bei der konventionellen Aufbereitung durch Belüftung und Schnellfiltration nur unzureichend zurückgehalten werden. Zur sicheren Einhaltung des TrinkwV-Grenzwertes für die wahre Färbung ($\text{SAK}_{436} = 0,5 \text{ m}^{-1}$) einerseits oder zur Minimierung unerwünschter Auswirkungen hoher NOM-Konzentrationen andererseits, besteht für zahlreiche Wasserversorger Handlungsdruck, die bestehende Aufbereitung durch zusätzliche Verfahren zu ergänzen. Eine vielversprechende Möglichkeit zur Entfernung der NOM besteht in der Verfahrenskombination inline-Flockung-Ultrafiltration. In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Hybridverfahren durch Versuche mit neun aufbereiteten Grundwässern und einem Oberflächenwasser aus dem norddeutschen Raum sowie Modellwässern auf seine Leistungsfähigkeit zur Verringerung der NOM-Konzentration bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer untersucht.

Bei der Charakterisierung der NOM zeigten sich sowohl in quantitativer (z.B. TOC, SAK_{254} , SAK_{436}) als auch in qualitativer Hinsicht (z.B. Größenverteilung, Aromatizität, Fluoreszenz) große Variationen zwischen den untersuchten reduzierten Grundwässern, welche vor allem auf das Ausgangsmaterial bzw. die Genesebedingungen der NOM zurückgeführt wurden. Eigenschaften und Verhalten der NOM werden durch die Fraktion der Huminstoffe (70–86 % des DOC) dominiert. Aufgrund der geringen mittleren Molekülgrößen ($d_{50\text{DOC}} = 500\text{--}750 \text{ g mol}^{-1}$), erfahren die NOM bei der alleinigen UF nur einen unwesentlichen Rückhalt. Durch eine vorgeschaltete inline-Flockung lässt sich der NOM-Rückhalt deutlich erhöhen, wobei die Fraktion der Huminstoffe bevorzugt entfernt wird. Das Ausmaß der NOM-Entfernung wird durch die Flockungsmitteldosierung, die NOM-Eigenschaften und -Konzentration sowie den bei der Flockung vorherrschenden pH-Wert beeinflusst, zeigte sich hingegen nur unwesentlich von der Art des Flockungsmittels (FeCl_3 , AlCl_3) und den Betriebsbedingungen der UF (Flux, Filtrationszeit, Rückspüldauer) beeinflusst. Anhand der experimentellen Daten wurde ein empirisches Modell entwickelt, mit dem sich auf Grundlage weniger, einfach zu bestimmender Inputparameter, die Entfernungsleistung des Verfahrens bezüglich des TOC, des SAK_{254} und des SAK_{436} im pH-Bereich von 5,5 bis 8,0 mit hoher Genauigkeit vorhersagen lässt.

Hinsichtlich des Filtrationsverhaltens zeigte sich bei der alleinigen UF der Grundwässer, dass die enthaltenen NOM einen relativ geringen Permeabilitätsverlust hervorruft, welcher jedoch zu großen Teilen hydraulisch irreversibel ist. Durch die inline-Flockung wird das irreversible Fouling deutlich verringert. Die zusätzliche Feststofffracht im System führt jedoch zu einer erheblichen Steigerung des Gesamtfiltrationswiderstandes, welcher linear von der sich aus FM-Konzentration, Flux und Filtrationszeit ergebenden Feststoffmasse auf der Membran abhängt. Für diese wurde ein massenbezogener Deckschichtwiderstand abgeleitet, mit dem sich der zur Filtration nötige Druck abschätzen lässt. Durch ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes, segmentiertes Membranmodul, konnte gezeigt werden, dass es beim Einsatz von in-out Kapillarmembranen zudem zu Beeinflussungen der Filtrationseigenschaften durch inhomogen verteilte Deckschichten kommt. Mithilfe eines Modells wurden die experimentellen Daten interpretiert und wichtige Erkenntnisse zur Beurteilung von Filtrationsdaten und Empfehlungen für den nachhaltigen Betrieb von UF-Anlagen abgeleitet.

Diese Arbeit zeigt, dass das Hybridverfahren Flockung-UF eine leistungsfähige, kompakte sowie energie- und kosteneffiziente Möglichkeit zur Entfernung makromolekularer NOM-Bestandteile bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer darstellt. Die gewonnenen Erkenntnisse tragen zu einem tiefgehenden Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen bei und bieten eine wertvolle Grundlage für die Auslegung und Optimierung dieses Membranhybridprozesses.

Abstract

Anoxic groundwaters, which are the main drinking water source in northern Germany, often contain high concentrations of natural organic matter (NOM), which is insufficiently removed in conventional treatment by aeration and rapid sand filtration. In order to comply with the German drinking water limit for color ($SAC_{436} = 0.5 \text{ m}^{-1}$) or to minimize undesirable effects of high NOM concentrations, numerous water suppliers are facing the necessity to supplement the existing treatment chains with additional processes for NOM removal. A promising option for this treatment objective is the combination of inline coagulation and ultrafiltration. The thesis investigates the potential of this hybrid process regarding its performance for NOM removal during drinking water treatment from anoxic groundwaters using a total of nine groundwaters and a surface water from northern Germany as well as various model waters.

The NOM characterization revealed large variations between the investigated groundwaters in quantitative (e. g. TOC, UVA_{254} , SAC_{436}) and qualitative terms (e. g. size distribution, aromaticity, fluorescence). Differences were mainly attributed to the origin and the genesis conditions of the NOM. Properties and behavior of NOM are dominated by the fraction of humic substances (70–86 % of DOC). Due to the small average molecule sizes ($d_{50,DOC} = 500\text{--}750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), the NOM is insignificantly rejected by UF alone. Applying an inline coagulation prior to the UF, NOM removal can be significantly increased, whereby the fraction of humic substances is preferably removed due to its high-molecular structure and the high negative charge density. The extent of NOM removal depends on the coagulant concentration, the NOM properties and concentration and the pH value, while the coagulant type ($FeCl_3$, $AlCl_3$) and the operating conditions of the UF (flux, filtration time, backwash duration) showed only a minor impact on removal efficiency. Based on the experimental data, an empirical model was developed which accurately predicts the quantity of NOM removal of the hybrid process with respect to TOC, UVA_{254} and SAC_{436} in the pH range from 5.5 to 8.0 based on a few easily determined input parameters.

Regarding the filtration behavior, UF of the groundwaters without coagulation showed that the NOM causes a relatively low permeability loss, which is, however, to a large extent hydraulically irreversible. Inline coagulation significantly reduces hydraulically irreversible fouling. However, the additional solid load in the system leads to a considerable increase in the total filtration resistance, which depends linearly on the solid mass on the membrane surface resulting from applied coagulant concentration, flux and filtration time. Based on a derived mass-dependent cake layer resistance, the pressure required for filtration can be estimated. A novel membrane module design developed as part of this thesis has shown that the filtration performance of in-out capillary membranes is additionally affected by inhomogeneously distributed cake layers. An approach to interpret flux and pressure data was developed based on the modelling of hypothetical fouling mechanisms in in-out capillary membranes. Based on the model, important findings were derived for the assessment of filtration data and recommendations for the sustainable operation of UF plants.

In conclusion, this study shows that the hybrid process coagulation-UF is an efficient, compact, energy- and cost-saving option for the removal of macromolecular NOM components during the treatment of anoxic groundwaters. The findings of this work contribute to a profound understanding of the underlying mechanisms and provide a valuable basis for the design and optimization of this membrane hybrid process.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Zusammenfassung.....	V
Abstract.....	VII
Inhaltsverzeichnis.....	IX
1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens.....	3
2.1 Reduzierte Grundwässer	3
2.2 Natürliche organische Stoffe in reduzierten Grundwässern.....	4
2.3 Flockung natürlicher organischer Stoffe	10
2.4 Ultrafiltration.....	19
2.5 Membranfouling.....	25
2.6 Das Membranhybridverfahren inline Flockung-Ultrafiltration.....	34
3 Forschungsbedarf und Zielsetzung	37
3.1 Forschungsbedarf.....	37
3.2 Zielsetzung und Vorgehensweise der Arbeit.....	37
4 Material und Methoden.....	39
4.1 Wasser	39
4.2 Flockung.....	41
4.3 Membrananlagen und verwendete Membranen	42
4.4 Weitere Versuche	48
4.5 Chemikalien	49
4.6 Analytik.....	49
4.7 Methoden.....	49
5 Charakterisierung der NOM aus reduzierten Grundwässern.....	55
5.1 Chemische Zusammensetzung der Wässer	55
5.2 Größenverteilung der NOM	57
5.3 Weitergehende Charakterisierung der NOM.....	59
5.4 Einflussgrößen auf die NOM-Zusammensetzung der reduzierten Grundwässer	61
6 NOM-Rückhalt und –Fouling bei der Ultrafiltration aufbereiteter, reduzierter Grundwässer	65
6.1 NOM-Rückhalt.....	65
6.2 Fouling durch NOM.....	67

7	NOM-Entfernung durch das Membranhybridverfahren Flockung-UF	77
7.1	Entfernungsleistung für verschiedene NOM-Fraktionen	77
7.2	Einfluss der Flockungsparameter auf den Entfernungserfolg	80
7.3	Entwicklung eines Modells zur Vorhersage der NOM-Entfernung	86
8	Einfluss der Flockung auf das Filtrationsverhalten.....	97
8.1	Einfluss der Flockung auf den Gesamtfoulingwiderstand.....	98
8.2	Einfluss der Flockung auf den irreversiblen Foulingwiderstand.....	104
9	Flockentransport und Deckschichtverteilung in in-out betriebenen dead-end Kapillarmembranen.....	111
9.1	Charakterisierung der Strömungsverhältnisse in unbeladenen Kapillaren.....	111
9.2	Foulingmechanismen bei der Filtration geflockter Wässer.....	117
9.3	Einfluss der Betriebsparameter auf Flockentransport und Foulingverhalten	124
9.4	Einfluss der Deckschichtverteilung auf die hydraulische Reversibilität	127
10	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick.....	139
10.1	Natürliche organische Stoffe in reduzierten Grundwässern	139
10.2	Potential des Hybridverfahrens Flockung-UF zur NOM-Entfernung	140
10.3	Einfluss der Flockung auf den Betrieb von UF-Anlagen	141
10.4	Empfehlungen für die Interpretation von Filtrationsdaten	144
10.5	Bewertung des Potentials des Membranhybridverfahrens zum Einsatz in der kommunalen Trinkwasseraufbereitung	145
	Abkürzungen und Einheiten	151
	Abbildungen.....	155
	Tabellen.....	165
A.	Ergänzende Informationen zu Kapitel 2.....	167
B.	Ergänzende Informationen zu Kapitel 4.....	171
C.	Ergänzende Informationen zu Kapitel 5.....	181
D.	Ergänzende Informationen zu Kapitel 6.....	191
E.	Ergänzende Informationen zu Kapitel 7.....	195
F.	Ergänzende Informationen zu Kapitel 8.....	205
G.	Ergänzende Informationen zu Kapitel 9.....	209
	Literatur.....	221
	Publikationen.....	241
	Betreute studentische Arbeiten	243

1 Einleitung

Natürliche organische Stoffe (NOM, engl. *natural organic matter*) kommen ubiquitär in der aquatischen Umwelt vor. Als schwer abbaubares Zwischenprodukt diverser chemischer und biologischer Zerfalls-, Abbau- und Umbaureaktionen pflanzlichen und tierischen Materials stellen Huminstoffe (HS) die größte Fraktion der gelösten NOM dar. Der Gehalt an Huminstoffen variiert in Abhängigkeit von Herkunft eines Wassers und von Alter und Genese der organischen Inhaltsstoffe, jedoch kann dessen Anteil am gesamten organischen Kohlenstoff in natürlichen Wässern bis über 90 % betragen (Ziechmann, 1996). Die in Norddeutschland vorwiegend als Trinkwasserressource genutzten reduzierten Grundwässer weisen aufgrund regional vorkommender Einlagerungen von Torf- bzw. Braunkohlesanden häufig hohe Konzentrationen von Huminstoffen auf, die bei der konventionellen Aufbereitung durch Belüftung und Schnellfiltration nur unzureichend zurückgehalten werden (Dorsch und Schulz, 2015; Albers, 2013; Osterwald, 2009).

Obwohl Huminstoffe keine gesundheitliche Gefährdung darstellen, können sie, neben ihrem Einfluss auf ästhetische Aspekte eines Wassers (Färbung, Geschmack, Geruch), die Leistung vieler Aufbereitungsprozesse, wie z. B. der Adsorption, Oxidation, Desinfektion oder Membranfiltration mindern (Frimmel et al., 1988; Sutzkover-Gutman et al., 2010; Sillanpää, 2015). Darüber hinaus steigern sie das Potential zum Biofilmwachstum im Trinkwassernetz sowie zur Wiederverkeimung des Wassers bei der Verteilung (Prest et al., 2016b; Pettersson et al., 1994). In der Trinkwasserverordnung (2018) existiert kein direkter Grenzwert für die Konzentration der gelösten organischen Stoffen, jedoch wird dem Gehalt an Huminstoffen indirekt durch den Indikatorparameter „wahre Färbung“ (TrinkwV-Grenzwert $SAK_{436} = 0,5 \text{ m}^{-1}$) Rechnung getragen. Zur sicheren Einhaltung dieses Grenzwertes einerseits oder zur Minimierung der unerwünschten Auswirkungen hoher Huminstoffkonzentrationen andererseits, besteht für zahlreiche Wasserversorger Handlungsdruck zur Ergänzung der bestehenden Aufbereitungstechnik durch zusätzliche Verfahren.

Der Anwendung von etablierten Verfahren zur Entfernung von Huminstoffen (z. B. Nanofiltration, Aktivkohleadsorption, Ionenaustausch, Oxidation) stehen bei der Aufbereitung von Grundwässern häufig die hohen Energieverbräuche (Nanofiltration), die Entsorgung des anfallenden Konzentrates (NF, Ionenaustausch), der hohe Betriebsmitteleinsatz (Aktivkohleadsorption) oder die Notwendigkeit einer biologischen Nachbehandlung (Oxidation) entgegen. Diese stellen für viele Versorger ein Ausschlusskriterium dar und verhindern daher deren weit verbreiteten Einsatz. Eine vielversprechende Alternative zur Entfernung gelöster organischer Stoffe bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer besteht in der Verfahrenskombination aus inline-Flockung und anschließender Flockenabtrennung durch eine Ultrafiltrationsmembran. Die Kombination dieser Verfahren lässt diverse Synergien erwarten. Durch die Vorbehandlung des Wassers können die gelösten organischen Stoffe spezifisch in den Flocken gebunden und in eine mit der porösen Membran abtrennbare Form überführt. Damit erhöht sich der Rückhalt des Membranverfahrens für diese Stoffe, während gleichzeitig das organische Membranfouling verringert werden könnte. Die Separation der Flocken durch ein solches Niederdruckmembranverfahren zeichnet sich wiederum durch einen vergleichsweise geringen Energie- und Flächenbedarf, hohe Filtratausbeuten, einen stabilen und verlässlichen Betrieb sowie eine auch in hygienischer Hinsicht konstante und hohe Qualität des aufbereiteten Wassers aus.

Obwohl die Vorbehandlung des Wassers durch Flockung bereits bei der Oberflächen- und Abwasserreinigung mit dem Ziel der Minimierung des Foulings von porösen Membransystemen eingesetzt

wird (Haberkamp et al., 2007; Huang et al., 2009), besteht bei der Aufbereitung reduzierter, huminstoffreicher Grundwässer bisher nur wenig Erfahrung mit der Anwendung dieses Hybridprozesses zur Entfernung natürlicher organischer Kohlenstoffverbindungen (Lipp, 2007).

Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die Verfahrenskombination Flockung-Ultrafiltration auf seine Leistungsfähigkeit, zur Verringerung der Konzentration der NOM bei der Aufbereitung reduzierter, huminstoffreicher Grundwässer zu untersuchen. Dabei sollen die zugrunde liegenden Mechanismen und den Prozess beeinflussende Faktoren identifiziert werden, um so fundierte Kenntnisse und Empfehlungen zur praktischen Umsetzung dieses Verfahrens zu schaffen. Nach Darstellung des Standes des Wissens in Kapitel 2, werden in Kapitel 3 der aktuelle Forschungsbedarf abgeleitet und, darauf aufbauend, konkrete Ziele formuliert, welche in der vorliegenden Arbeit verfolgt werden.

2 Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

2.1 Reduzierte Grundwässer

In Deutschland stellt Grundwasser mit ca. 74 % die Hauptressource zur Trinkwassergewinnung dar. Der Anteil in Norddeutschland ist mit 91 % noch deutlich höher, wobei in einigen Regionen fast ausschließlich Grundwasser oder Uferfiltrat zu Trinkwasser aufbereitet wird (Statistisches Bundesamt, 2015). Für eine ausführliche Beschreibung der komplexen physikalischen, chemischen und biologischen Bedingungen und Prozesse bei der Bodenpassage des Wassers wird auf die Werke von Förstner et al. (1999), Groth (1987), Hoppe-Jones et al. (2010), Scheffer et al. (2010) und Scow (1982) verwiesen. Bei der Passage des Wassers durch den Boden treten diverse natürliche Reinigungsprozesse, wie Filtration, Adsorption, biologischer Abbau sowie Oxidation und Reduktion auf und tragen zur Entfernung von Partikeln, gelösten organischen und anorganischen Stoffen, Pathogenen und vielen Spurenverunreinigungen bei (Kuehn und Mueller, 2000; Weiss et al., 2003; Eckert und Irmscher, 2006).

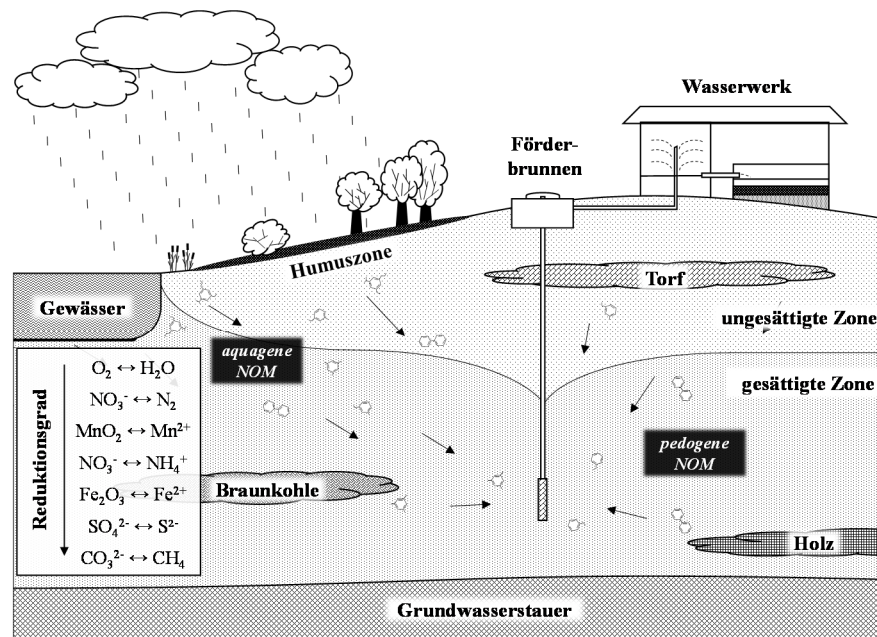


Abbildung 2.1: Schematische Abbildung der Trinkwassergewinnung aus reduziertem Grundwasser mit möglichen Eintragungswegen natürlicher organischer Stoffe

Bei Vorhandensein im Wasser gelöster bioverfügbarer organischer Kohlenstoffverbindungen (BDOC) erfolgt bei der Bodenpassage deren mikrobiologischer Abbau. In Anwesenheit von Sauerstoff stellt dieser den terminalen Elektronenakzeptor dar und wird von aeroben oder fakultativ aeroben Mikroorganismen unter größtmöglichem Energiegewinn verbraucht. Steht kein oder nur noch eine geringe Konzentration an Sauerstoff zur Verfügung, werden entsprechend dem möglichen Energiegewinn für die Mikroorganismen andere im Wasser enthaltene Elektronenakzeptoren, wie NO_3^- , Mn^{4+} (z. B. als MnO_2), Fe^{3+} (z. B. als $\text{Fe}(\text{OH})_3$) SO_4^{2-} und letztlich CO_2 reduziert und zum Abbau des organischen Materials genutzt (Scheffer et al., 2010). Entlang der Fließrichtung des Wassers entsteht somit, abhängig von den mikrobiologischen Prozessen zur Energiegewinnung, eine Redoxzonierung

des Grundwasserleiters (Abbildung 2.1), welche anhand der jeweils noch vorhandenen o.g. Elektrodenakzeptoren messtechnisch charakterisiert werden kann. Bei Abwesenheit von Sauerstoff werden Grundwässer als reduziert bezeichnet. Eine Klassifizierung nach dem Reduktionsgrad wurde von z. B. Groth (1987) oder (Scherer et al., 1998) entwickelt und weiter im Hinblick auf die Auswahl der zu Wasseraufbereitung nötigen Verfahren von Wichmann (2004) präzisiert.

Aufgrund der meist sehr langen Verweilzeiten und der damit verbundenen Konstanz von Temperatur, Menge und Qualität bietet die Nutzung von Grundwasser als Trinkwasserressource im Unterschied zu anderen Rohwässern die Möglichkeit, weniger komplexe und kostengünstigere Aufbereitungsverfahren einzusetzen. Häufig beschränkt sich die Aufbereitung reduzierter Grundwässer ohne anthropogene Beeinflussung auf die Entfernung anorganischer Wasserinhaltsstoffe (Eisen(II), Mangan(II), Ammonium) durch Eintrag von Sauerstoff (Oxidation) bei gleichzeitiger Desorption von Kohlenstoffdioxid (Entsäuerung), Schwefelwasserstoff und Methan sowie anschließender Schnellfiltration zur Enteisung, Nitrifikation und Entmanganung (Wichmann, 2004). Einige reduzierte Grundwässer weisen darüber hinaus, z. B. aufgrund regional vorkommender Einlagerungen von Torf- bzw. Braunkohlesanden (pedogene NOM) oder der Beeinflussung durch zuströmendes Oberflächenwasser als Uferfiltrat (aquagene NOM), hohe Konzentrationen an natürlichen organischen Stoffen, insbesondere refraktärer Huminstoffe, auf. Diese werden bei der klassischen Aufbereitung durch Belüftung und Schnellfiltration nur unzureichend zurückgehalten (Dorsch und Schulz, 2015; Albers, 2013; Osterwald, 2009) und können so zu qualitativen und verfahrenstechnischen Beeinträchtigungen führen (siehe Kapitel 2.2.4), so dass die Notwendigkeit bestehen kann, diese technisch zu entfernen.

2.2 Natürliche organische Stoffe in reduzierten Grundwässern

2.2.1 Definition, Entstehung und Eigenschaften

Der Term NOM (engl. *natural organic matter*) beschreibt in der aquatischen Chemie die Gesamtheit aller im Wasser partikulär und gelöst vorliegenden organischen Kohlenstoffverbindungen, welche weder anthropogenen Ursprungs noch lebende Organismen sind (Filella, 2009). NOM liegen ubiquitär in nahezu allen natürlichen Wasserressourcen als Vielstoffgemisch nicht-einheitlicher Struktur vor. Sie sind aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung und Auswirkungen auf aquatische Systeme nach wie vor Gegenstand reger Forschung. Die Konzentration dieser Stoffe, gemessen als gesamter organischer Kohlenstoff (TOC), kann in Oberflächen- und Grundwässern zwischen < 1 und $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ variieren, in Einzelfällen jedoch auch weitaus höhere Werte annehmen (Worch, 1997; Kölle, 2009).

NOM entstehen durch Zersetzung abgestorbenen organischen Materials durch Mikroorganismen und Bodentieren. Sie können ihrer Herkunft nach in allochthon („fremdbürtig“) und autochthon („in-situ“ gebildet) untergeteilt werden. Allochthone (pedogene) NOM entstehen durch die Zersetzung höherer Pflanzen durch Bakterien und Pilze und können durch Auswaschung aus dem Humuskörper der oberen Bodenhorizonte in den Aquifer gelangen (Drewes und Croué, 2002). Auch durch Kontakt des Wassers mit tiefer liegenden torfigen oder braunkohlehaltigen Bodenschichten kann organisches Material mobilisiert und mit dem Grundwasser transportiert werden. Allochthone NOM werden hinsichtlich der Charakteristiken häufig als bodenbürtige Fulvinsäuren beschrieben (Filella, 2009). Diese enthalten höhere Anteile an Aromaten und phenolischen Gruppen, jedoch wenig Stickstoff.

Bei der Passage des Sickerwassers durch den Boden können weitere physikalische (z. B. Adsorption) sowie chemische (z. B. Komplexierung, Reduktion/Oxidation) und biochemische Prozesse (z. B. mikrobieller Abbau) stattfinden, die die Qualität und Quantität der NOM beeinflussen (Geyer, 1993). Authochthone (aquagene) NOM hingegen werden direkt im Wasser durch die mikrobielle Ausscheidungen oder Zersetzung von planktonischen und aquatischen Bakterien gebildet. Diese besitzen meist einen höheren Stickstoffgehalt und weniger aromatische Strukturen. Als Besonderheit von Grundwässern ist herauszustellen, dass, aufgrund der Bodenpassage, nahezu der gesamte organische Kohlenstoff in gelöster Form vorliegt (Kölle, 2009). Zudem unterliegt dieses im Gegensatz zu oberflächigen Gewässern, aufgrund der langen Verweilzeiten des Wassers und der starken Verdünnung des frischen Sickerwassers im Aquifer, geringeren Einflüssen äußerer Faktoren, wie Niederschlägen, Schneeschmelzen, Hochwasser oder Dürre und weist daher deutlich geringere saisonale Schwankungen auf.

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der NOM ist eine Identifikation von Einzelsubstanzen zumeist weder möglich, noch zielführend. Häufig werden NOM jedoch in Substanzklassen ähnlicher chemischer Zusammensetzung, Ladung, funktioneller Gruppen, Molekülgröße, -masse und -struktur eingeteilt. In der Literatur finden sich aufgrund der jahrzehntelangen Forschung auf diesem Gebiet und der Vielzahl verschiedener Ansätze zur Isolation und Charakterisierung zahlreiche weitere analytisch-, anwendungs-, herkunfts- und wirkungsorientierte Einteilungen der NOM. Eine gute Zusammenstellung findet sich z. B. bei Filella (2009) und Uyguner-Demirel und Bekbolet (2011). Grundlegend sind die Stoffgruppe der Huminstoffe, Polysaccharide, Proteine und andere Biopolymere, wie Aminosucker und Zellbestandteile von Bakterien und Algen als makromolekulare Bestandteile der NOM zu nennen. Aber auch niedermolekulare Stoffe, wie organische Säuren und Neutralstoffe (Alkohole, Aldehyde, Ketone, Zucker, Aminosäuren) sowie Amphiphile findet man häufig in Oberflächen- und Grundwässern (Huber et al., 2011). Die Zusammensetzung der NOM kann regional stark variieren. Sie hängt unter anderem von den Ausgangsstoffen, der Wasserchemie, dem pH-Wert und den, dem Abbau zugrunde liegenden, biologischen Prozessen ab (Leenheer und Croué, 2003). Die Fraktion der Huminstoffe stellt mit einem Anteil von 40 - 90 % die dominierende Fraktion der natürlichen organischen Stoffe dar (Sillanpää, 2015; Gjessing, 1976). Daher wird in Kapitel 2.2.2 gesondert auf diese eingegangen. Sogenannte Biopolymere (Proteine, Polysaccharide) sind aufgrund der relativ guten biologischen Verfügbarkeit selten im Grundwasser nachzuweisen.

2.2.2 Huminstoffe

Huminstoffe sind Bestandteil nahezu jeder natürlichen Wasserressource. In einer Umfrage bei deutschen Wasserversorgern, welche Grundwasser aufbereiten, zeigte sich bezüglich des aufsummierten Fördervolumens eine mittlere Huminstoffkonzentration von ca. $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in den abgefragten Rohwässern, während bei 10 % des Gesamtvolumens die Konzentration teilweise deutlich über $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ lag (Kölle, 2009).

Die Genese von Huminstoffen wird in aufbauende, z. B. Polymerisation von Phenolen, und abbauende Reaktionswege, z. B. Oxidation oder Hydrolyse natürlicher Polymere wie Lignin, unterteilt (Ziechmann, 1996; Trommler, 2007). Exakte Genesepfade und -mechanismen können aufgrund sehr unterschiedlicher natürlicher Bedingungen nicht festgelegt werden (Ziechmann, 1996). Für die Genese und Mobilisierung von Huminstoffen in tiefliegenden Grundwasserleitern betont Kölle (2009) die Bedeutung fossiler organischer Substanzen (z. B. Holz, Torf, Braunkohle). Unter Reduktion von Sulfat werden Cellulose und Hemicellulosen in anaeroben Grundwasserleitern abgebaut. Dabei wird

das enthaltene Lignin freigesetzt, welches unter anaeroben Bedingungen nicht abgebaut werden kann. Hieraus können wasserlösliche, niedermolekulare Huminstoffderivate entstehen, welche dann im Grundwasserleiter mobil sind.

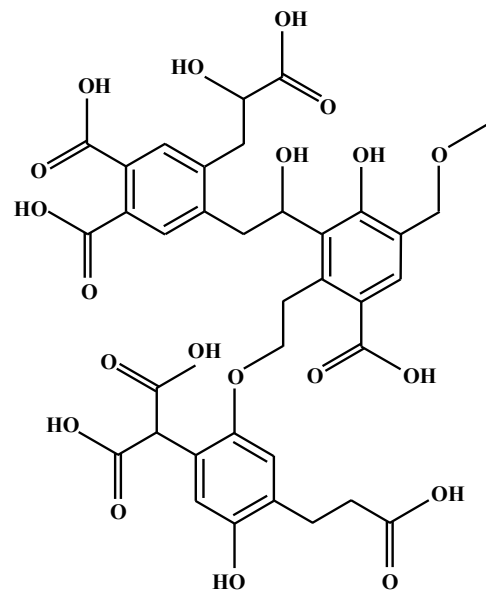
Huminstoffe sind hochmolekulare Stoffe nicht einheitlicher Zusammensetzung und unterschiedlichster chemischer Struktur. Dennoch lassen sich typische Kerne, Brücken und reaktive Seitengruppen identifizieren (Tabelle 2.1, rechts). Als Kerne kommen häufig Ringbindungen, wie Benzol, Naphthalin, Pyridin, Chinolin und Furan vor, jedoch sind auch aliphatische Segmente, Hexose und Pentose zu finden. Als Brücken fungieren vornehmlich Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, einfache Kohlenwasserstoffe oder sekundäre Carbonsäureamide. Bei den Seitengruppen sind im Wesentlichen Carboxy-, Carbonyl-, Methoxy-, Amino- und Hydroxy-Gruppen beteiligt (Kuntze et al., 1994; Ghabbour und Davies, 2001). Durch den relativ großen Anteil an aromatischen und ungesättigten Strukturen weisen Huminstoffe eine hohe UV-Absorption auf und verursachen eine gelb-bräunliche Färbung des Wassers. Huber et al. (2011) zeigten, dass es einen engen Zusammenhang zwischen der Aromatizität und der Molekülgröße der Huminstoffe gibt, womit sich Hinweise auf die Huminstoffgenese ableiten lassen. Aufgrund der Anwesenheit sowohl von hydrophoben, aliphatischen Ketten als auch hydrophilen funktionellen Gruppen, schlagen einige Autoren einen amphiphilen Charakter der Huminstoffe vor (Wershaw, 1993; Çeçen und Aktaş, 2011; Salati et al., 2011; Schafer, 2001).

Huminstoffe können molare Massen von einigen 100 bis mehreren 100 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen, wobei aquatische Huminstoffe eher im unteren Massenbereich einzuordnen sind (Philippe und Schaumann, 2014; Sutzkover-Gutman et al., 2010; Eifler, 2005). Huminstoffe werden in Humine, Fulvin- und Huminsäure unterteilt, wobei nur die beiden letzteren Gruppen in Wasser löslich sind. Die Fulvosäuren sind über den gesamten pH-Bereich wasserlöslich und stellen den größten Anteil der aquatischen Huminstoffe dar. Diese haben ein Molekulgewicht von ca. 500–2000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Huminsäuren tragen mit einer etwas höheren durchschnittlichen Molekülmasse von ca. 2000–5000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, zu etwa 10 % zu den aquatischen Huminstoffen bei und sind in saurem Milieu schwer bis gar nicht löslich (Sutzkover-Gutman et al., 2010). Darüber hinaus unterscheiden sich beide Gruppen auch hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung und der Art und Quantität ihrer funktionellen Gruppen (Tabelle 2.1, links). Huminsäuren tragen größere Anteile an Kohlenstoff und Stickstoff, während in Fulvinsäuren der Sauerstoffanteil deutlich höher ist. Viel entscheidender für das Verhalten der Huminstoffe in der Umwelt und bei Aufbereitungsprozessen als die elementaranalytisch nachzuweisende Anwesenheit sind jedoch die Elementspeziation und die Art und Menge der enthaltenen funktionellen Gruppen. Aufgrund der großen Anzahl an Carboxylgruppen (pK_s je nach Bindungspartner zwischen 3,8 und 4,8 (Gjessing, 1976) tragen Huminstoffe im neutralen pH-Bereich eine negative Nettoladung (Philippe und Schaumann, 2014). Durch die Protonierungsfähigkeit der funktionellen Gruppen können Huminstoffe über einen weiten pH-Bereich eine Pufferwirkung zeigen. Hopp (1985) zeigte in Titrationsversuchen Puffermaxima bei $\text{pH} = 3,9$ (Carboxylgruppen) und $\text{pH} = 9,9$ (Phenylgruppen) in einem Oberflächenwasser.

Obwohl die exakte Molekülstruktur natürlicher Huminstoffe, aufgrund der Anzahl möglicher Ausgangsstoffe und diverser Genesepfade, nicht eindeutig festlegbar ist, ist es dennoch hilfreich Strukturmodelle zur Hand zu haben, mit denen sich das Verständnis und die Abbildung des Verhaltens von Huminstoffen in der aquatischen Umwelt beschreiben lässt. So wurden zahlreiche modellhafte Ansätze zur Beschreibung des Aufbaus von Huminstoffen entwickelt. Hierzu sei insbesondere auf die Werke von Aiken (1985), Orlov (1986), Schnitzer und Khan (1978) und Schulten und Leinweber (2000) verwiesen.

Tabelle 2.1: Typische Eigenschaften von Huminsäuren (HA, engl. *humic acid*) und Fulvinsäuren (FA, engl. *fulvic acid*) (links) (Breck, 1981; Sutzko-ver-Gutman et al., 2010; Sillanpää, 2015); Hypothetische Struktur eines Huminsäuremoleküls (rechts) (nach Duan und Gregory (2003), Sillanpää (2015), Sutzko-ver-Gutman et al. (2010))

Eigenschaft	HA	FA
Elementarzusammensetzung (Gewichtsprozent)		
Kohlenstoff (C)	50-60	40-50
Wasserstoff (H)	4-6	4-6
Sauerstoff (O)	30-35	44-50
Stickstoff (N)	2-4	<1-3
Schwefel (S)	1-2	0-2
Molekülgröße (kg·mol ⁻¹)	2,0-5,0	0,5-2,0
Funktionelle Gruppen (Gewichtsprozent Sauerstoff)		
Carboxyl (-COOH)	14-45	58-65
Phenol (-OH)	10-38	9-19
Alkohol (-R-OH)	13-15	11-16
Carbonyl (-C=O)	4-23	4-11
Methoxyl (-O-CH ₃)	1-5	1-2



2.2.3 Quantifizierung, Charakterisierung und Einteilung

Die Konzentration und Zusammensetzung der NOM hat nicht nur entscheidenden Einfluss auf ihr Verhalten in der aquatischen Umwelt, sondern bestimmt auch die Notwendigkeit und Art einer möglichen Aufbereitungsstrategie zu ihrer Entfernung. Inzwischen wurden zahlreiche Techniken zur Charakterisierung und Quantifizierung sowohl des Gesamtgehaltes an organischen Stoffen als auch einzelner spezifischer Fraktionen entwickelt. Sehr gute und umfangreiche Darstellungen von Methoden zur analytischen Charakterisierung und Einteilung der NOM befindet sich z. B. bei Filella (2009), Leenheer und Croué (2003) und Sillanpää (2015).

2.2.4 Gesundheitliche und technische Relevanz

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass die NOM oder die Huminstoffe als Substanzgruppen nicht gesundheitsschädlich sind und kein hygienisches Problem darstellen. Allerdings kann ihre Anwesenheit Sekundärwirkungen bedingen, mit denen nutzungsbezogene, gesundheitsbezogene und technische Probleme einhergehen können.

NOM, insbesondere die makromolekularen, hydrophoben Bestandteile hoher Aromatizität (z. B. Huminstoffe) reagieren mit verschiedenen Desinfektionsmitteln unter Bildung teilweise toxischer Desinfektionsnebenprodukte (DPB, engl. *disinfection by-products*), weshalb sie in vielen Ländern mit Trinkwassergrenzwerten belegt sind (Gough et al., 2014; Singer und Bilyk, 2002; Sillanpää, 2015). Organische Stoffe sind darüber hinaus als Bausteine der Zellen eine wichtige Grundlage für mikrobielles Wachstum. In aufbereiteten Grundwässern stellt der gelöste organische Kohlenstoff (DOC, engl. *dissolved organic carbon*) oft den limitierenden Faktor für die biologische Aktivität dar. So kann es bei Anwesenheit von assimilierbarem organischen Kohlenstoff (AOC, engl. *assimilable organic carbon*) in biologisch nicht stabilen Wässern zur Wiederverkeimung des Wassers bei der Verteilung und einem Biofilmwachstum im Rohrnetz kommen (Prest et al., 2016a; Prest et al.,

2016b). Darüber hinaus ist bekannt, dass die NOM, insbesondere die Huminstoffe, die Fähigkeit besitzen, organische (z. B. Pestizide oder polychlorierte Bisphenyle) und anorganische (z. B. Schwermetalle) Schadstoffe zu sorbieren oder zu komplexieren und somit in der wässrigen Phase mobil zu machen (Bolto et al., 2004; Sillanpää, 2015). Ferner kann die Anwesenheit von NOM bei den Verbrauchern zu unerwünschten Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigungen durch algenbürtige Stoffe (z. B. Methylisoborneol, Geosim) oder Huminstoffe führen (Genz, 2005). Bei Anwesenheit von Huminstoffen mit hohen Anteilen aromatischer Stoffe ist zudem eine Gelbfärbung des Wassers zu beobachten, weshalb der Gesetzgeber in Deutschland die wahre Färbung (gemessen als spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm) in die Trinkwasserverordnung mit einem Grenzwert ($SAK_{436} = 0,5 \text{ m}^{-1}$) belegt hat.

Auch aus technischer Sicht kann es bei der Behandlung von NOM-haltigen Wässern zu Beeinträchtigungen von konventionellen Aufbereitungsprozessen kommen. So stellen sowohl Huminstoffe als auch niedermolekulare Fraktionen der NOM, aufgrund der im Vergleich zu den Zielstoffen meist deutlich höheren Konzentration, deren Hauptkonkurrenten bei der Adsorption an Aktivkohle dar (Zietzschmann et al., 2016; Newcombe et al., 2002; Yu et al., 2012; Ando et al., 2011; Matsui et al., 2013). NOM reagieren weiterhin bei der Desinfektion mit dem eingesetzten Chlor und es kommt, neben der potentiellen Bildung gesundheitsschädlicher Nebenprodukte, zu einem erhöhten Desinfektionsmittelbedarf. Dabei korreliert die Zehrung des Chlors (mg Cl_2 pro mg DOC) signifikant mit dem Gehalt an aromatischen Strukturen der NOM, welcher über die spezifische UV-Absorption (SUVA) quantifiziert werden kann (Croué, 2001). Gleichermaßen erhöht die Anwesenheit von NOM mit hohem Aromatengehalt aufgrund der starken UV-Absorption dieser Verbindungen, den nötigen Energieeintrag und somit die zu installierende Strahlerleistung bei der Desinfektion mittels UV-Licht (Hofmann et al., 2004). Die bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer in Deutschland üblicherweise eingesetzte Enteisung und Entmanganung durch Sauerstoffeintrag (Belüftung) und anschließender Tiefenfiltration kann durch die Anwesenheit von NOM, insbesondere Huminstoffen, negativ beeinflusst werden. Zum einen kann es zu einer kinetischen Hemmung des Ausfallens kommen, weshalb bei gleicher Mächtigkeit der Filterschicht, deutlich geringere Filtrationsgeschwindigkeiten ($< 5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$) als in einem unbelasteten Wasser erforderlich sind (Osterwald, 2009). Zum anderen kommt es durch die Komplexierung des Eisens zur Bildung sog. Eisen-Huminstoffkomplexe, welche nicht durch die Filter zurückgehalten werden, wodurch die technische Zielwert für die Eisenkonzentration im Filterablauf von $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ nicht eingehalten werden kann (DVGW W 223-1, 2005). Insbesondere makromolekulare Fraktionen der NOM (z. B. Huminstoffe, Proteine, Polysaccharide) wurden zudem als Hauptverursacher des Membranfouling identifiziert (Amy, 2008; Sutzkover-Gutman et al., 2010), worauf in Kapitel 2.5 näher eingegangen wird.

2.2.5 Verfahren zur Entfernung

Durch die Jahrzehnte lange Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der NOM, wurden zahlreiche Verfahren entwickelt und auf ihre Eignung geprüft, die Konzentration an natürlichen organischen Stoffen während der Trinkwasseraufbereitung zu verringern. Die für den großtechnischen Einsatz relevanten Verfahren sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Hierbei ist zu bemerken, dass kaum ein Verfahren existiert, welches alleinig die komplette Bandbreite der organischen Stoffe entfernen kann. Hierzu bedarf es meist einer Kombination verschiedener Verfahren bzw. einer Auswahl desjenigen Verfahrens, welches selektiv für die Zielfraktion der NOM wirksam ist. Grundlegend lassen sich die Techniken zur Entfernung der NOM in stoffabtrennende und stoffumwandelnde Verfahren unterscheiden.

Tabelle 2.2: Verfahren zur Entfernung natürlicher organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung

Verfahren	Mechanismus	Vorteile	Nachteile	Ausgewählte Referenzen
Stoffabtrennende Verfahren				
Fe(II)/Fe(III)-Filtration	<ul style="list-style-type: none"> • Sorption der NOM an Fe-/Mn-Oxyhydrate • Rückhalt von partikulären NOM 	<ul style="list-style-type: none"> • Nutzung bestehender Anlagen 	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe DOC-Entfernung (< 10 %) 	Albers (2013) Dorsch und Schulz (2015) Köneke (2008) Osterwald (2009)
Adsorption an Aktivkohle	<ul style="list-style-type: none"> • Physisorption an hydrophobe AK-Oberfläche • hydrophobe, unpolare NOM-Bestandteile kleiner und mittlerer Molekülgröße 	<ul style="list-style-type: none"> • Zusätzliche Spurenstoffelimination • Keine Dosierung von Hilfsmitteln • Einfache Verfahrenstechnik 	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Kapazität für Huminstoffe • Kurze Adsorberlaufzeiten • Hohe Betriebsmittelkosten 	Çeçen und Aktaş (2011) Matsui et al. (2013) Newcombe et al. (2002) Schulz et al. (2017a) Worch (2012) Zietzschmann et al. (2016)
Nanofiltration	<ul style="list-style-type: none"> • Physikalischer Rückhalt per Größenausschluss durch die Membranporen • Unspezifische Entfernung nahezu aller NOM Fraktionen 	<ul style="list-style-type: none"> • keine Dosierung von Hilfsstoffen • Hoher DOC-Rückhalt 	<ul style="list-style-type: none"> • Hoher Energiebedarf • Geringe Ausbeute • Konzentratentsorgung • Nachentsäuerung notwendig • Membranfouling/-scaling 	Kloth (2016) Köhler et al. (2016) Ødegaard et al. (2000) Ødegaard et al. (2010) Sillanpää (2015)
Ionentausch	<ul style="list-style-type: none"> • Stöchiometrischer, reversibler Anionentausch an makroporösem Harz durch NOM • NOM-Fraktionen mit hoher Ladungsdichte und mittlerer bis kleiner Molekülgröße 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe DOC-Rückhalt • Zusätzlicher biologischer Abbau möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Aufsalzung des Wassers • Regeneratentsorgung 	Bolto et al. (2004) Cornelissen et al. (2008) Huang et al. (2012) Humbert et al. (2005) Schulz et al. (2017c) Winter et al. (2018)
Flockung + Schnellfiltr.	<ul style="list-style-type: none"> • Agglomeration der NOM zu mechanisch abtrennbaren Flocken (vgl. Kapitel 2.3) • Aromatische NOM-Fraktionen hoher und mittlerer Molekülgröße 	<ul style="list-style-type: none"> • Einfache Verfahrenstechnik • Geringe Investitions- und Betriebskosten • Hohe Selektivität für Gelbfärbung/HS 	<ul style="list-style-type: none"> • Hoher Flächenbedarf • Schlammanfall • Kurze Filterlaufzeiten • Nachentsäuerung notwendig 	Dorsch und Schulz (2015) Eikebrokk et al. (2004) Randtke (1988) Sillanpää (2015) Schulz et al. (2019)
Stoffumwandelnde Verfahren				
Ozon (+ Biofiltration)	<ul style="list-style-type: none"> • Direkte Oxidation ungesättigter Molekülgruppen (z. B. Aromaten) durch O₃ und indirekte, unspezifische Oxidation durch OH[•] • Verringerung der Molekülgröße bis hin zur vollständigen Mineralisation 	<ul style="list-style-type: none"> • Komplette Mineralisation einiger DOC-Fraktionen bei hohen O₃-Konzentrationen möglich • Zusätzliche Spurenstoffelimination • Kein Reststoffanfall 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidationsnebenprodukte/Bromatbildung • Hoher Flächenbedarf • Komplexe Verfahrenstechnik • Arbeitssicherheit 	Beltrán (2004) Gunten (2003) Gilbert (2004) Schumacher (2006)
AOPs (+ Biofiltration)	<ul style="list-style-type: none"> • unspezifische DOC-Oxidation durch OH[•] • z. B. UV/H₂O₂; Fenton; Photo-Fenton 	<ul style="list-style-type: none"> • Unspezifische, schnelle Reaktion • Zusätzliche Spurenstoffelimination • Kein Reststoffanfall 	<ul style="list-style-type: none"> • Relativ hohe Kosten • Komplexe Verfahrenstechnik • Wenig großtechnische Betriebserfahrung 	Jarvis et al. (2008) Stefan (2018) Toor und Mohseni (2007)

Für einen detaillierteren Einblick in die in Tabelle 2.2 vorgestellten Prozesse und weitere Techniken zur NOM-Entfernung sowie einer Zusammenfassung der Vor- und Nachteile verschiedener Verfahren sei auf das umfassende Werk von Sillanpää (2015) verwiesen.

Auch die Flockung mit dreiwertigen Metallsalzen ist, aufgrund der relativ einfachen Verfahrenstechnik, den geringen Betriebskosten und der zusätzlichen Verringerung partikulärer Wasserinhaltsstoffe, ein etabliertes und, insbesondere bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser, weit verbreitetes Verfahren für die Entfernung unerwünschter NOM-Bestandteile (Bratby, 2008; Duan und Gregory, 2003; Matilainen et al., 2010). Bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer besteht bisher jedoch nur wenig Erfahrung mit dem Einsatz dieses Verfahrens und dessen Potential zur NOM-Entfernung. Insbesondere die Kombination einer inline-Flockung mit einer nachgeschalteten Ultrafiltration zur Flockenabtrennung wird bei der Aufbereitung dieser Wässer nur selten eingesetzt, obwohl die UF gegenüber anderen Verfahren zur Flockenabtrennung (z. B. Sedimentation, Tiefenfiltration), aufgrund des deutlich geringeren Platzbedarfes, des sicheren Flockenrückhaltes und stabilen Betriebs sowie die auch in hygienischer Hinsicht konstante und hohe Qualität des aufbereiteten Wassers, einige Vorteile bietet. Da diese Verfahrenskombination im Zentrum der vorliegenden Arbeit steht, werden dessen Grundlagen in den folgenden Kapiteln detaillierter betrachtet.

2.3 Flockung natürlicher organischer Stoffe

2.3.1 Grundlagen

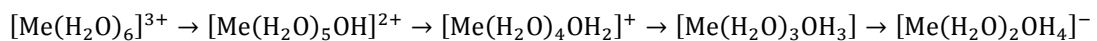
Aufgrund der Existenz verschiedener funktioneller Gruppen (-OH; -NH₂, -COOH), welche im neutralen pH-Bereich deprotoniert vorliegen, weisen viele organische Moleküle, insbesondere die Huminstoffe, in natürlichen Wässern eine negative Nettoladung auf (Bratby, 2008; Stumm und Morgan, 1996; Jekel, 2004). In unmittelbarer Nähe zur Oberfläche reichern sich daher gegensätzlich geladene Ionen, im Falle einer negativen Oberfläche also Kationen, in der sogenannten elektrischen Doppelschicht an, die jedes geladene Partikel und Makromolekül umgibt. Diese besteht in direkter Nähe zur Oberfläche aus der Sternschicht, in der hydratisierte, gegensätzlich geladene Ionen auf der Oberfläche sorbiert sind, und der darauf folgenden diffusen Doppelschicht, die aus entgegengesetzt geladenen und, mit zunehmender Entfernung zur Oberfläche, auch gleichsinnig geladenen Ionen besteht, so dass die Ladung am Rande der Doppelschicht null wird (Dittmann, 1990; Pashley und Karaman, 2007). Durchdringen sich die Doppelschichten zweier negativ geladener Moleküle, kommt es zur elektrostatischen Abstoßung. Gleichzeitig wirken auf zwei Teilchen auch anziehende Kräfte aufgrund der London-van-der-Waals-Wechselwirkung, welche durch variable Dipole induziert wird (Riedel, 2010). Die Summe aus elektrostatischer Abstoßung und den anziehenden van-der-Waals-Kräften ist jedoch nur in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche positiv, so dass es erst bei ausreichender Annäherung zu einer dauerhaften Zusammenlagerung zweier Teilchen kommen kann. In weiterer Entfernung dominieren die abstoßende Kräfte, deren Energieschwelle für gewöhnlich nicht allein durch die Bewegungsenergie der Teilchen überwunden werden kann (Dittmann, 1990). Das System wird als stabil bezeichnet.

Das Ziel der Flockung in der Wasseraufbereitung ist es daher, ein stabiles System so zu beeinflussen, dass es zu Annäherung und Kollision und einer damit verbundenen dauerhaften Aggregation kommen kann. Dies kann durch Zugabe eines Flockungsmittels realisiert werden, welches entweder die elektrostatischen Abstoßungskräfte so weit herabsetzt, dass es zur Aggregation von Primärpartikeln

kommt, welche durch Energieeintrag unter Bildung sichtbarer Flocken zur Kollision gezwungen werden (Matilainen et al., 2010). Des Weiteren kann die Entstabilisierung auch durch Vernetzung der Teilchen durch das Flockungsmittel oder die Einbettung der Zielstoffe in wachsende Flocken hervorgerufen werden (Jekel, 2004). Zur Abscheidung der entstandenen Flocken werden Trennverfahren, wie die Sedimentation, Flotation, Tiefen- oder Membranfiltration eingesetzt. Die Flockung wird in der Wasseraufbereitung weit verbreitet zur Verringerung der Trübung und Färbung, der Konzentration gelöster, organischer Stoffe (Jekel, 2004; Dittmann, 1990; Matilainen et al., 2010) und, in Verbindung mit Niederdruckmembranverfahren, auch zur Prävention des organischen Foulings eingesetzt (siehe Kapitel 2.6) (Huang et al., 2009; Gao et al., 2011).

2.3.2 Mechanismen der Flockung von NOM

Als Flockungsmittel (FM) werden in der Wasseraufbereitung vor allem Salze des dreiwertigen Eisens (Fe^{3+}) oder Aluminiums (Al^{3+}) eingesetzt, welche als Chloride, Sulfate, Nitrate und Hydroxylchloride sowie als Mischung verschiedener Spezies verfügbar sind. Beim Lösen dissoziieren die Salze, wobei die Metall-Kationen hydratisierte Hexaquo-Komplexe ($\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) bilden, welche nur bei $\text{pH} < 2$ für Eisen bzw. $\text{pH} < 4$ für Aluminium stabil vorliegen können (Dittmann, 1990). Bei höheren pH-Werten beginnt sofort nach Zugabe des FM unter Protonenabgabe die Hydrolyse der Metallionen nach folgendem Schema, wobei Me stellvertretend für Fe bzw. Al steht:



In Abhängigkeit zum vorliegenden pH-Wert, welcher durch die saure Reaktion des FM wiederum auch von der FM-Dosierkonzentration beeinflusst wird, dominieren die positiv geladenen FM-Spezies im sauren Bereich, während im pH-Bereich zwischen 6,5 und 9,0 für Eisen bzw. 6,0 bis 7,0 für Aluminium, die ungeladenen Metallhydroxide ($\text{Me}(\text{OH})_3$) ausfallen (Jekel, 2004). Diese sind langfristig nicht stabil und formen sukzessive (in Wochen oder Monaten) die stabilen, kristallinen Strukturen, wie z. B. Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) bzw. Böhmit ($\gamma\text{-AlOOH}$) (Duan und Gregory, 2003). Für den schnell ablaufenden Flockungsprozess wird zumeist trotzdem das Gleichgewicht mit den amorphen, initial gebildeten Metallhydroxiden herangezogen. Die gelösten, positiv geladenen, monomeren Hydrolysespezies, welche im sauren pH-Bereich vorliegen, neigen weiterhin zur Polymerisation unter Formation von Komplexen mehrerer Metallatome der Form $[\text{Me}_x(\text{OH})_y]^{(3x-y)}$. Die wichtigsten an diesem Prozess teilhabenden Reaktionen und die dazugehörigen Gleichgewichtskonstanten sind z. B. bei Dittmann (1990), Stumm und Morgan (1996), Edzwald und Tobiason (1999) oder Bratby (2008) angeführt und in Tabelle A.1 im Anhang A zusammengefasst. Die Gleichgewichtsdiagramme für die relevanten monomeren Hydrolyseprodukte gegen (am)FeOOH bzw. (am)Al(OH)₃ als Festphase sind in Abbildung 2.2 für eine Temperatur von 25 °C und eine Ionenstärke von 0 mmol·L⁻¹ dargestellt. Weitere Gleichgewichtsdiagramme für beide FM bei einer Temperatur von 4 °C sowie eine Ionenstärke von 3 mmol·L⁻¹ sind in Abbildung A.1 im Anhang A dargestellt.

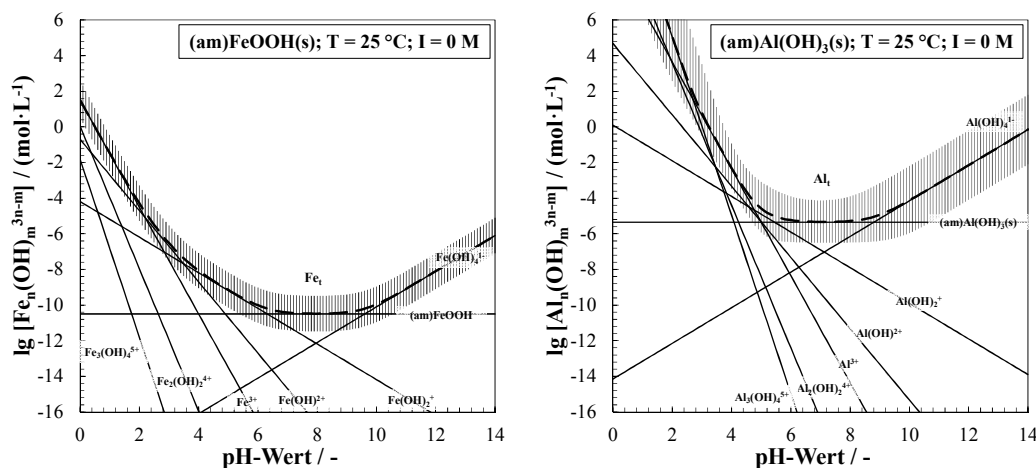


Abbildung 2.2: Gleichgewichtskonzentrationen verschiedener Eisen- (links) bzw. Aluminiumspezies (rechts) gegen amorphes FeOOH bzw. Al(OH)₃ als feste Phase ($T = 25\text{ °C}$; $I = 0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) (Gleichgewichtskonstanten aus Bratby, 2008; Dittmann, 1990; Duan und Gregory, 2003; Edzwald und Tobiason, 1999; Grohmann und Nissing, 1985; Martell und Motekaitis, 1992; Morel und Hering, 1993; Stumm und Morgan, 1996; Fehlerbalken zeigen Schwankungsbreiten der Literaturdaten)

Der Flockungsprozess kann in zwei Schritte unterteilt werden. Zuerst werden die gelösten Moleküle destabilisiert und in einen Zustand transformiert, der eine Aggregation prinzipiell zulässt. Danach folgt der Energieeintrag, welcher eine Kollision und Zusammenlagerung der Stoffe ermöglicht (siehe auch Kapitel 2.3.5). Für den Fall der Flockung von NOM werden in der Literatur verschiedene Mechanismen für die initiale Destabilisierung vorgeschlagen, die in Abbildung 2.3 schematisch zusammengefasst sind (Bratby, 2008; Dittmann, 1990; Matilainen et al., 2010; Duan und Gregory, 2003):

Kompression der elektrischen Doppelschicht: Durch Zugabe inerte, nicht hydrolysierbarer Ionen positiver Ladung, reichern sich diese in der elektrischen Doppelschicht an, wodurch diese komprimiert wird. Betrag und Reichweite der elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den NOM-Molekülen wird verringert, so dass es zu einer Zusammenlagerung kommen kann. Die Konzentration der zur Entstabilisierung nötigen Ionen sinkt dabei zur 6. Potenz mit ihrer Wertigkeit (Bijsterbosch, 1983), ist jedoch unabhängig von der NOM-Konzentration (Dittmann, 1990).

Adsorption-Ladungsneutralisation: Durch Adsorption positiver geladener Metall-Hydroxo-Komplexe an die NOM-Moleküle wird deren negative Oberflächenladung zunehmend neutralisiert, so dass ab einem bestimmten Punkt die anziehenden van-der-Waals-Kräfte dominieren. Die zur Destabilisierung nötige FM-Menge steht dabei im stöchiometrischen Zusammenhang zur NOM-Konzentration und -Ladung bei vorliegendem pH-Wert, so dass bei Überdosierung auch eine Umladung und Destabilisierung möglich ist. Die erforderliche FM-Konzentration ist jedoch wesentlich geringer als bei der Einschlussflockung oder der Entstabilisierung durch Kompression der elektrischen Doppelschicht.

Einschlussflockung (Mitfällung): Bei den in der Wasseraufbereitung üblichen FM-Dosiermengen, wird im neutralen pH-Bereich die Löslichkeit der Metallhydroxide ($\text{Me}(\text{OH})_3$) überschritten, so dass diese ausfallen und dabei NOM-Moleküle aus der Lösung unabhängig ihrer Eigenschaften (unspezifisch) in die Flocken einschließen können. Der FM-Bedarf ist dabei höher als beim Mechanismus der Adsorption-Ladungsneutralisation und unabhängig von der NOM-Konzentration.

Adsorption-Brückenbildung: Langkettige Moleküle, so auch die polymerisierte Hydrolysespezies des Eisen- oder Aluminiumhydroxide, können an mehrere NOM-Moleküle adsorbieren, diese vernetzen und zur Aggregation bringen.

Adsorption an der Flockenoberfläche: NOM-Moleküle können sich aufgrund spezifischer Wechselwirkungen mit der Flockenoberfläche an diese anlagern. Der isoelektrische Punkt (IEP) der Präzipitate ist abhängig von der Speziation der Hydroxide und liegt für die Monomere im pH-Bereich zwischen 8 und 9 für Aluminium (Ohman und Wagberg, 1997; Edzwald und van Benschoten, 1990), zwischen 7,5 und 8,5 für Eisen (Duan und Gregory, 2003; Teermann, 2000) und für die polymerisierten Hydrolyseprodukte etwa eine oder sogar mehrere pH-Einheiten darüber (Duan und Gregory, 2003). Somit können bei neutralem pH auch elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Flockenoberflächen und den negativ geladenen NOM auftreten. Des Weiteren kann es zur Bildung von Oberflächenkomplexen auf den Flocken kommen, bei dem die anionischen HS gegen Hydroxidionen ausgetauscht werden (Stumm und Morgan, 1996; Teermann, 2000; Jekel, 1986b).

Bildung schwer löslicher Komplexe: Die sauren Gruppen der NOM (Carboxyl-, Phenolgruppen) können mit gelösten Metallionen schwerlösliche Chelatkomplexe formen, welche in Folge ausfallen (Teermann, 2000; Jarvis et al., 2004).

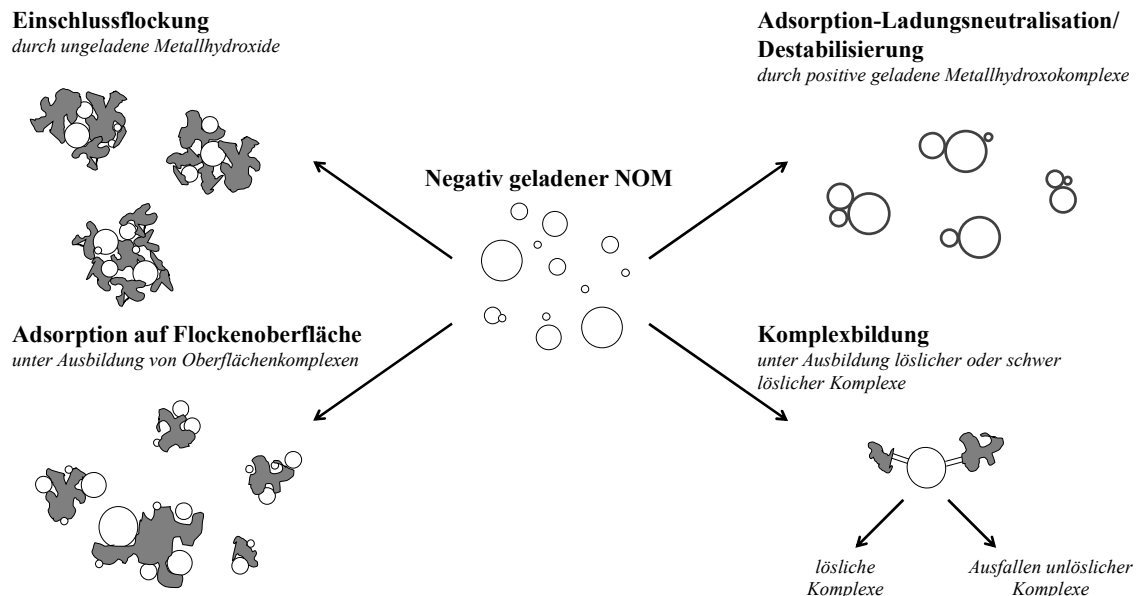


Abbildung 2.3: Mögliche Mechanismen der Flockung von NOM durch dreiwertige Metallsalze (nach Dittmann, 1990; Duan und Gregory, 2003; Matilainen et al., 2010; Jarvis et al., 2004)

Trotz Kenntnis möglicher Mechanismen bei der Flockung mit Metallsalzen sind die genauen Vorgänge nicht vollständig aufgeklärt. Dies ist auch der Tatsache geschuldet, dass die o.g. Mechanismen sich in der Praxis überlagern und eine Quantifizierung des Anteils einzelner Wirkwege am Flockungsergebnis nahezu unmöglich ist. Zudem ist die Flockung und der vorliegende Mechanismus, von zahlreichen Parametern, wie dem eingesetzten FM und dessen Konzentration (Duan und Gregory, 2003; Sharp et al., 2006c; Uyguner et al., 2007b; Uyak und Toroz, 2007; Jarvis et al., 2012; Gonzalez-Torres et al., 2014; Zhao et al., 2013), den hydrodynamischen Bedingungen (z. B. Jarvis et al., 2004; Kim et al., 2006a; Jarvis et al., 2005; Cheng et al., 2010), dem pH-Wert und der Temperatur (Uyguner et al., 2007b; Qin et al., 2006; Yu et al., 2007; Siéliéchi et al., 2008) sowie der Charakteristik der NOM (Größe, Ladung, Hydrophobizität) (Sharp et al., 2006c; Uyak und Toroz, 2007; Korshin et al., 2009; Sharp et al., 2006a; Bond et al., 2010; Soh et al., 2008; Chow et al., 2009;

Szlachta und Adamski, 2009; Uyguner et al., 2007a; Uyak et al., 2007) und dessen Wechselwirkung mit anderen Wasserinhaltsstoffen abhängig (z. B. Matilainen et al., 2010; O'Melia et al., 1999; Jacangelo et al., 1995).

Die Kompression der elektrischen Doppelschicht spielt bei der Flockung mit Metallsalzen im neutralen und leicht sauren Bereich nur eine untergeordnete Rolle, da die Kationen nicht beständig sind und schnell hydrolysieren (Stumm und O'Melia, 1968). Die Neutralisation der negativen Ladung der NOM durch Adsorption ist, aufgrund der höheren Konzentration positiv geladener Spezies (vgl. Abbildung 2.2) vor allem bei leicht sauren pH-Werten von Bedeutung (Dittmann, 1990; Matilainen et al., 2010; Duan und Gregory, 2003). Im neutralen pH-Bereich, welcher die Ausfällung ungeladener Hydroxide begünstigt, wurde bisher davon ausgegangen, dass die unspezifische Mitfällung (Jekel, 2004; Dittmann, 1990) in Kombination mit der Adsorption von NOM auf der Präzipitatoroberflächen (Duan und Gregory, 2003; Jarvis et al., 2004) der entscheidende Mechanismus ist. Die Arbeiten von Vilg -Ritter et al. (1999), Jung et al. (2005) und Siéliéchi et al. (2008) weisen jedoch darauf hin, dass auch im neutralen Bereich die Ladungsneutralisation durch Adsorption geringfügig hydrolysierter Hydroxidspezies der dominierende Flockungsmechanismus ist.

Die NOM-Eigenschaften betreffend, werden hochmolekulare Strukturen, die aufgrund der großen Anzahl an dissoziationsfähigen Gruppen zumeist auch hohe negative Ladungsdichten aufweisen (Bond et al., 2010; Bose und Reckhow, 2007), vor allem durch Adsorption-Ladungsneutralisation destabilisiert, wofür vergleichsweise geringe FM-Dosiermengen nötig sind (Dittmann, 1990; Matilainen et al., 2010), während niedermolekulare und hydrophile organische Komponenten erst bei höheren FM-Konzentrationen durch Adsorption an die Flockenoberfläche gebunden werden (Matilainen et al., 2010; Teermann, 2000). Generell werden hydrophobe NOM bei der Flockung mit Metallsalzen in höherem Maße entfernt, als hydrophile, wobei die Entfernungsleistung mit der Molek lgr e zunimmt (Korshin et al., 2009; Sharp et al., 2006a; Bond et al., 2010; Chow et al., 2009). Dies wird häufig auf die Tatsache zurückgeführt, dass auch die Hydrophobizität und der Anteil an aromatischen Gruppen mit der Molek lgr e zunimmt (Swietlik et al., 2004; Sutzkover-Gutman et al., 2010). Damit ist auch zu erklären, dass die UV-Absorption (SAK_{254}) stärker verringert wird, als der Gesamtgehalt organischer Kohlenstoffverbindungen (Uyguner et al., 2007b; Uyak und Toroz, 2007; Uyak et al., 2007). Das Verhältnis aus SAK_{254} zum DOC (SUVA) kann daher auch zur Abschätzung der Flockbarkeit der NOM herangezogen werden (Edzwald und Tobiasson, 1999; Archer und Singer, 2006).

Die Temperatur und der pH-Wert haben einen entscheidenden Einfluss auf die Wirksamkeit der Flockung und den vorherrschenden Mechanismus, da sie die Speziation sowohl des FM als auch der NOM beeinflussen. Der optimale pH-Wert (bei 25  C) liegt für Eisen zwischen 4,5 und 6 (Bond et al., 2010; Abbaszadegan et al., 2007; Park und Yoon, 2009) bzw. für Aluminium zwischen 5 und 6,5 (Qin et al., 2006; Chow et al., 2009; Shin et al., 2008), da in diesem Bereich die positiv geladenen Spezies dominieren, durch die eine Ladungsneutralisation möglich ist (vgl. Abbildung 2.2). Bei höheren pH-Werten nimmt zum einen die Konzentration der geladenen Spezies zugunsten der ungeladenen Hydroxide ab, zum anderen nimmt der Anteil an deprotonierten Gruppen und entsprechend auch die negative Ladung der NOM zu, wodurch deren Stabilität in der Lösung erhöht wird. Ferner verändert sich die Konformation der Huminstoffe in der Hinsicht, dass mehr Bindungsstellen für das FM zur Verfügung stehen, was den FM-Bedarf zusätzlich erhöht (Siéliéchi et al., 2008). Bezüglich der Temperatur wurde beobachtet, dass eine Verringerung dieser das L slichkeitsminimum der Metallsalze und somit auch den optimalen pH-Bereich zu höheren Werten verschiebt (van Benschoten

und Edzwald, 1990; Hanson et al., 1990). Darüber hinaus wirken sich geringere Temperaturen, aufgrund der langsameren Kinetik der Flockung und Bildung kleinerer Aggregate mit geringerer Stabilität, nachteilig auf den Flockungsprozess aus (Duan und Gregory, 2003).

Bivalente Kationen (z. B. Ca^{2+} , Mg^{2+}) wirken sich positiv auf die Flockung der NOM aus, da diese durch Anlagerung an die negativ geladenen funktionellen Gruppen, deren negative Ladung verringern (O'Melia et al., 1999). Anionen hingegen können sich nachteilig auf die Flockung auswirken, da sie Komplexe mit dem FM bilden und somit in Konkurrenz zu den negativ geladenen Zielsubstanzen stehen (Matilainen et al., 2010; Jacangelo et al., 1995).

2.3.3 Vergleich der Metallsalze des dreiwertigen Fe und Al zur NOM-Entfernung

Die Wirksamkeit und die zugrunde liegenden Mechanismen bei der Flockung mit den Salzen des dreiwertigen Eisens oder Aluminiums wurden in zahlreichen Studien untersucht und verglichen (Duan und Gregory, 2003; Sharp et al., 2006c; Uyguner et al., 2007b; Uyak und Toroz, 2007).

FM auf Eisenbasis, welche überwiegend als Eisenchlorid oder Eisensulfat eingesetzt werden, zeigen in vergleichenden Untersuchungen häufig ein etwas höheres Potential zur Entfernung der NOM, gemessen als DOC oder SAK_{254} (Sharp et al., 2006c; Uyguner et al., 2007b; Uyak und Toroz, 2007; Jarvis et al., 2012; Gonzalez-Torres et al., 2014; Zhao et al., 2013; Edwards, 1997; Budd et al., 2004; Bell-Ajy et al., 2000). Insbesondere für mittlerer Molekülmassen (1000 bis $4000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), also für den Bereich, in den z. B. auch die aquatische Fulvinsäuren fallen, wurde, vermutlich aufgrund der höheren Ladungsdichte der Fe-Spezies, eine höhere Entfernungsleistung gezeigt (Lindqvist et al., 2004). Im optimalen pH-Bereich sind in der Literatur in Abhängigkeit zum verwendeten Rohwasser Entfernungsleistungen zwischen 29 und 70 % für den DOC zu finden (Bond et al., 2010; Yu et al., 2007; Uyak et al., 2007; Park und Yoon, 2009; Matilainen et al., 2010; Meyn et al., 2008). Darüber hinaus gelten Flockungsmittel auf Eisenbasis als weniger sensibel für Temperaturschwankungen als Aluminiumprodukte (Matilainen et al., 2010; Yu et al., 2007), wirken jedoch saurer und verringern somit stärker die Pufferkapazität des Wassers (Randtke, 1988; Matilainen et al., 2010).

FM auf Aluminiumbasis werden meist als Aluminiumsulfat, -chlorid oder als vorpolymerisiertes Polyaluminiumchlorid (PACl) eingesetzt. Im Vergleich zu Eisen zeigte Aluminium in verschiedenen Untersuchungen eine höhere Affinität zu hochmolekularen NOM-Bestandteilen (Chow et al., 2009; Soh et al., 2008; Chow et al., 2008) und erreichte bei optimierten pH-Bedingungen größere Entfernungsleistungen für die Färbung (SAK_{436}) und Trübung (Matilainen et al., 2010). Jedoch verbleibt auch bei Dosierungen größer $100 \text{ mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ein nicht flockbarer, niedermolekularer Anteil des DOC im Wasser. Mittlere Entfernungsraten in der Literatur variieren im leicht sauren, optimierten pH-Bereich zwischen 25 und 67 % für den DOC bzw. 44 bis 77 % für den SAK_{254} (Soh et al., 2008; Qin et al., 2006; Chow et al., 2009; Uyguner et al., 2007a; Uyak et al., 2007; Zhao et al., 2014; Shin et al., 2008). Ein Nachteil von Aluminium ist die im Vergleich zu den Eisenspezies generell bessere Löslichkeit (Abbildung 2.2), wodurch höhere FM-Restkonzentrationen im aufbereiteten Wasser auftreten können (Matilainen et al., 2010).

Unabhängig vom Flockungsmittel neigen die gelösten, positiv geladenen, monomeren Hydrolysespezies, welche im sauren pH-Bereich vorliegen, zur Polymerisation unter Formation von Komplexen mehrerer Metallatome der Form $[\text{Me}_x(\text{OH})_y]^{(3x-y)}$. Diese zeigten in einigen Studien ein höheres Potential zur NOM-Entfernung (Duan und Gregory, 2003; Zouboulis et al., 2008; Yan et al., 2008). Als Gründe dafür werden die, im Vergleich zu ihren monomeren Ausgangsprodukten, häufig höhere

positive Ladungsdichte, die größere Stabilität der positiven Komplexe auch bei neutralem pH-Wert, die Fähigkeit, aufgrund ihrer Größe besser und an mehreren Positionen an negative Oberflächen sorbieren, die geringere Temperatursensitivität und eine andere Flockenstruktur vorgeschlagen (Duan und Gregory, 2003; Dittmann, 1990; Jiang und Graham, 1998; Cheng et al., 2008). Dennoch sind die Mechanismen beim Einsatz polymerisierter FM noch nicht vollständig verstanden und so wurden auch Studien veröffentlicht, die keine signifikante Steigerung der NOM-Entfernung durch ihren Einsatz gegenüber konventionellen FM zeigen konnten (Park und Yoon, 2009; Gkotsis et al., 2017).

Generell gilt jedoch, dass die Wahl des am besten geeigneten Flockungsmittels vor allem von dem zu behandelnden Wasser abhängt und mit diesem variieren kann. Der Mehrwert einer Absenkung des pH-Wertes zur Steigerung des Flockungserfolges ist, insbesondere in der kommunalen Trinkwasseraufbereitung, aufgrund der großen zu behandelnden Wasservolumina nicht immer gegeben, da dabei, je nach Pufferkapazität des Wassers, teilweise enorme Säureverbräuche generiert werden können und in einem anschließenden Verfahrensschritt das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht wieder hergestellt werden muss. Die nötige Dosiermenge des FM und der optimale pH-Wert für die Flockung müssen in der Praxis zudem trotzdem regelmäßig überprüft werden, da die Qualität und Quantität der NOM eines Rohwassers sowohl saisonalen als auch langfristigen Veränderungen unterliegen können (Sharp et al., 2006b; Smith und Kamal, 2009). Eine ständige Optimierung oder sogar eine modellhafte Beschreibung des Flockungserfolges anhand von einfach zu bestimmenden Rohwasserparametern kann dabei helfen, den Bedarf an Flockungsmittel, den Schlammanfall und somit direkt auch die Betriebskosten des Verfahrens zu minimieren.

2.3.4 Modelle zur Vorhersage der Flockbarkeit von NOM

Obwohl die qualitativen Auswirkungen einzelner Flockungsparameter auf die NOM-Entfernung inzwischen relativ gut verstanden sind, steht ihre komplexe Wechselwirkung der Entwicklung allgemeingültiger, quantitativer Modelle zur Vorhersage des Flockungserfolges entgegen. So existieren nur wenige Ansätze zur modellhaften Beschreibung und Vorhersage der Entfernungsleistung bei gegebener Rohwasserqualität, z. B. der nötigen FM-Konzentration zum Erreichen eines vorgegebenen Zielwertes (z. B. Grenzwert) oder der Ablaufqualität bei Verwendung einer bestimmten Konzentration eines FMs. So sind Wasserversorger bei der Auslegung von Flockungsstufen immer noch auf umfangreiche Vorversuche angewiesen.

Edzwald und van Benschoten (1990) teilen natürliche Wässer anhand der SUVA in drei Kategorien ein und leiteten darauf aufbauend eine semi-quantitative Abschätzung der Entfernbarkeit der NOM ab. Für Wässer deren organische Bestandteile vor allem aus HS bestehen und daher eine hohe Aromatizität, Hydrophobizität und hohe, mittlere Molekulargewichte aufweisen ($SUVA > 4 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), kann mit einer hohen DOC-Entfernungsleistung $> 50 \%$ durch die Flockung gerechnet werden. Wässer hingegen, deren NOM durch niedermolekulare, hydrophile Stoffe dominiert sind ($SUVA < 2 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), werden als schlecht flockbar eingestuft (DOC-Entfernung $< 25 \%$) (Edzwald und Tobiasson, 1999; Edzwald und van Benschoten, 1990).

Das Modell von Edwards (1997), welches durch Kastl et al. (2004) weiterentwickelt wurde, ist komplexerer Natur und erlaubte den Autoren für eine Vielzahl untersuchter Wässer in den USA die Vorhersage der nach der Flockung resultierenden DOC-Konzentration mit einem identischen Satz von Fittingparametern. Im Modell werden, neben SAK_{254} und DOC des Rohwassers, auch die FM-Art und -Konzentration sowie der bei der Flockung vorliegende pH-Wert berücksichtigt. Die Flockung wird dabei als Sorption der NOM auf den Metallhydroxidoberflächen modelliert. Zunächst wird ein

nicht-adsorbierbarer (= nicht-flockbarer) Anteil des DOC als lineare Funktion der SUVA bestimmt. Für den flockbaren Teil des DOC wird das Langmuir-Isothermenmodell zur Beschreibung der Sorption herangezogen, wobei die Maximalbeladung als Funktion des pH-Wertes abgebildet wird, während der Langmuir Sorptionskoeffizient, welcher die Affinität der NOM zum Sorbens beschreibt, nur vom verwendeten FM abhängt. In der von Kastl et al. (2004) vorgeschlagenen Erweiterung des Modells wird die adsorbierbare Fraktion nochmal in HS und eine unpolare Fraktion unterteilt, wobei bei ersterer nur die dissoziierten HS adsorbiert werden können, deren Sorptionsneigung also pH-abhängig ist, während die unpolare Fraktion pH-unabhängig sorbiert. So ist dieses Modell im Gegensatz zu dem von Edwards (1997) sensibler gegenüber qualitativen Variationen der NOM und für einen weiteren pH-Bereich gültig. Als Fitting-Parameter werden der Anteil der HS-Fraktion, die Dissoziationskonstante der HS, eine relative Sorptionskonstante für die dissoziierten HS, die maximale Sorptionskapazität sowie eine weitere Sorptionskonstante genutzt, wobei alle Fittingparameter für jedes Wasser und jedes Flockungsmittel neu angepasst werden müssen. Eine wesentliche Einschränkung beider Modelle ist, dass Betriebsparameter der Flockung nicht explizit in der Modellierung berücksichtigt werden. Die Optimierung des Prozesses ist daher anhand dieser Modelle nur bedingt möglich.

Einen anderen Ansatz zur Vorhersage des maximal durch Flockung entfernbaren DOC-Anteils wählten Chow et al. (2008), Wang et al. (2010) und Xing et al. (2012), welche durch Anwendung von Peak Fitting auf SEC-UVD-Chromatogramme einfach, schwer und nicht entfernbare Fraktionen des DOC identifizieren und auf Basis dieser Erkenntnisse die Flockbarkeit verschiedener Wässer abschätzen. Die Vorhersage der Flockbarkeit wird bei diesem Modell ausschließlich aufgrund des Molekulargewichts vorgenommen, wobei die Chromatogramme durch sechs verschiedene Größenfraktionen zwischen 300 und 50.000 Da nachgebildet werden. In Becherglasversuchen mit verschiedenen Wässern wird gezeigt, dass nur die drei größten Fraktionen (Biopolymere, hoch- und niedermolekulare HS) durch die Flockung entfernt werden können, während der niedermolekulare DOC (< 1.000 Da) nahezu unverändert im Wasser verbleibt. Eine Abschätzung der Entfernungsleistung in Abhängigkeit der FM-Konzentration und des pH-Wertes sowie die Abbildung des Einflusses der Flockungsbedingungen ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich.

Einen weiteren, rein empirischen Ansatz zur Vorhersage des Flockungserfolges und zur Identifikation von Optimalbedingungen stellt die sogenannte Response Surface Methode dar, welche für die Trinkwasseraufbereitung aus Oberflächenwasser (Trinh und Kang, 2011) und die Behandlung verschiedener Industrieabwässer mittels Flockung (Wang et al., 2014; Kim, 2016) untersucht wurde. Hierzu werden nach statistischer Versuchsplanung Becherglasversuche unter Variation einzelner oder mehrerer Parameter (z. B. FM-Konzentration und pH-Wert) durchgeführt und statistisch ausgewertet. Als Ergebnis wird meist ein Konturdiagramm erzeugt, an dem die Einflüsse der Variablen auf den Flockungserfolg, gemessen z. B. als DOC-Entfernung, abgelesen und optimale Flockungsbedingungen identifiziert werden können. Steht eine größere Menge an Daten unter Variation diverser Parameter, z. B. aus (Pilot-)Anlagenbetrieb zur Verfügung, so besteht die Möglichkeit ein selbstlernendes, neuronales Netz einzusetzen, welches bei ausreichender Qualität und Quantität der Daten auch nicht lineare Zusammenhänge einzelner Einflussgrößen abbilden und so den Flockungserfolg vorhersagen kann (Zheng et al., 2011; Joo, 2000). Diese rein empirischen Modelle teilen jedoch den Nachteil, dass ihnen keine mechanistischen Zusammenhänge des Flockungsprozesses zugrunde liegen und sie daher nur für spezifische Kombination aus Wasser und Flockungsmittel gültig sind, für ein anderes Wasser oder FM unter Umständen jedoch vollständig neu angepasst werden müssen.

Zu betonen sei, dass alle beschriebenen Modelle in diesem Kapitel sich ausschließlich auf die Flockung von Oberflächenwässern, z. B. aus Flüssen oder Talsperren, beziehen. Zur Vorhersage der Flockbarkeit von NOM aus Grundwässern sind bisher keine Studien bekannt.

2.3.5 Flockenbildung und -charakteristik

Der Flockungsprozess kann grundsätzlich in zwei Schritte unterteilt werden, die Entstabilisierung und die Aggregation. Durch Zugabe des FM wird die Entstabilisierung eingeleitet (siehe auch Kapitel 2.3.2). Dabei ist eine möglichst schnelle und vollständige Einmischung des FM essentiell für den Flockungserfolg, da die Entfernung der NOM durch die kationischen Hydroxokomplexe wesentlich effektiver verläuft als die Mitfällung durch die unlöslichen Hydrolyseprodukte (Dittmann, 1990; Jekel, 2004). Bei optimierten Einmischungsbedingungen geschieht die initiale Destabilisierung verhältnismäßig schnell nach 0,1 bis 10 s (Dittmann, 1990), weshalb die anschließende Aggregationsphase die Geschwindigkeit des Flockungsvorganges bestimmt (Stumm und Morgan, 1996; Bartel, 2002). Diese wird durch die von der Partikelanzahl kontrollierten Kollisionswahrscheinlichkeit und durch die bei der Kollision vorherrschende Haftwahrscheinlichkeit bestimmt (Bratby, 2008). Im Größenbereich $< 1 \mu\text{m}$ wird der Partikeltransport durch Diffusionskräfte bestimmt (perkinetische Flockung), während für Partikel $> 1 \mu\text{m}$ konvektive Kräfte für die Kollision entscheidend sind, welche durch einen externen Energieeintrag (z. B. Rühren) generiert werden müssen. Eine Steigerung des Energieeintrages erhöht dabei die Aggregationsgeschwindigkeit, verringert aber gleichzeitig auch die maximal erreichbare Flockengröße, da es bei höheren Scherraten zur Flockenzerstörung kommen kann, so dass sich das Gleichgewicht bei geringeren Flockengrößen einstellt (Duan und Gregory, 2003; Bartel, 2002). Verschiedene Studien konnten zeigen, dass, wenn als Flockungsmechanismus die Mitfällung dominiert, die Flockenzerstörung nicht oder nur teilweise reversibel ist (François, 1987; Yukselen und Gregory, 2002), während im Falle der Adsorption-Ladungsneutralisation eine nahezu vollständige Reformation der Flocken nach deren Zerstörung beobachtet werden konnte (Duan und Gregory, 2003).

Bei Vergleich der FM in gleicher molarer Dosierung wurde beobachtet, dass Flocken beim Einsatz von FM auf Eisenbasis sowohl einen größeren Durchmesser und eine höhere Anzahl als auch eine größere Dichte aufweisen, als Flocken von Aluminiumprodukten (Lindqvist et al., 2004; Ratnaweera et al., 1999). Jedoch können sich die Flockencharakteristika auch zwischen verschiedenen FM-Spezies einer FM-Art deutlich unterscheiden (Hu et al., 2006; Fusheng et al., 2008; Wang et al., 2009; Dongsheng et al., 2008; Shi et al., 2007). Für tiefergehende Betrachtungen zur Flockencharakteristik, die beeinflussenden Faktoren sowie analytischen Werkzeugen, diese zu charakterisieren, sei z. B. auf die Arbeiten von Jarvis et al. (2012), Jarvis et al. (2006) und Fusheng et al. (2008) verwiesen.

2.4 Ultrafiltration

2.4.1 Grundlagen

Die Membranfiltration ist ein weit verbreitetes Trennverfahren für flüssige Medien. Die Membran dient dabei als selektive Barriere, die für verschiedene Wasserinhaltsstoffe unterschiedliche Transportwiderstände (Selektivität) aufweist und so für bestimmte Komponenten permeabel für andere wiederum teilweise oder ganz undurchlässig ist (Melin und Rautenbach, 2007).

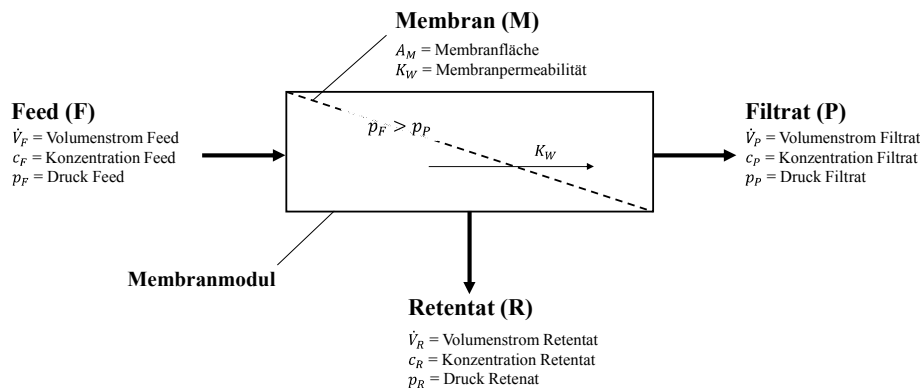


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Membranprozesses und der auftretenden Teilströme

Der Zulauf in das Membransystem (*Feed*) wird dabei in einen Permeat-/Filtratstrom, welcher die Membran passiert, und einen Retentat-/Konzentratstrom, welcher die zurückgehaltenen Komponenten enthält, aufgeteilt (Abbildung 2.4). Die Geschwindigkeit des Filtrates wird als Flux bezeichnet und typischerweise in der Einheit $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (kurz: Lmh) angegeben.

Die Triebkraft bei der Ultrafiltration (UF) in der Wasseraufbereitung ist die Druckdifferenz zwischen Feed und Filtrat (TMP, engl. *trans-membrane pressure*). In Anlehnung an den typischen, bei der Filtration eingesetzten Betriebsdruck wird die UF den Niederdruckmembranverfahren (TMP = 0,2–2,0 bar) zugeordnet (Crittenden, 2012). Als weitere Einteilung wird die UF, wie auch die Mikrofiltration (MF), als Porenmembranen bezeichnet, wobei der Stofftransport, im Gegensatz zu den porenfreien, hydraulisch dichten Lösungs-Diffusionsmembranen, wie der Umkehrosmose (RO, engl. *reverse osmosis*), rein konvektiv verläuft. Eine Einordnung der UF in die (Membran-) Filtrationsverfahren sowie ein Überblick über typische Größenbereiche verschiedener gelöster und partikulärer Wasserinhaltsstoffe findet sich in Abbildung 2.5.

Während mit dem Einsatz von RO-Membranen eine Vielzahl von Stoffen bis hin zu einwertigen Ionen zurückgehalten werden kann, weshalb diese häufig zur Brack- und Meerwasserentsalzung eingesetzt wird, finden NF-Membranen durch die Eigenschaft vor allem zweiwertige Ionen zurückzuhalten, wobei einwertiger Ionen zu großen Teilen passieren können, vor allem Anwendung in der Enthärtung von Wasser sowie zur NOM-Entfernung. Durch eine alleinige UF hingegen, werden lediglich makromolekulare Bestandteile der NOM entfernt. Zudem weisen diese einen hohen Rückhalt für Viren und Bakterien auf. In Deutschland wird die Membranfiltration, insbesondere durch die Schwierigkeit der kontinuierlichen Überwachung der Membranintegrität, dennoch nicht als Desinfektionsverfahren anerkannt (DVGW W 290). Das Potential von UF-Membranen zum Rückhalt von Bakterien und Viren ist jedoch Gegenstand reger Forschung (Lipp et al., 2017; Langlet et al., 2008; Kreissel et al., 2012). MF-Membranen halten nahezu keine gelösten Stoffe zurück und werden vor allem für die Partikelabtrennung eingesetzt. (Melin und Rautenbach, 2007; Mulder, 1996)

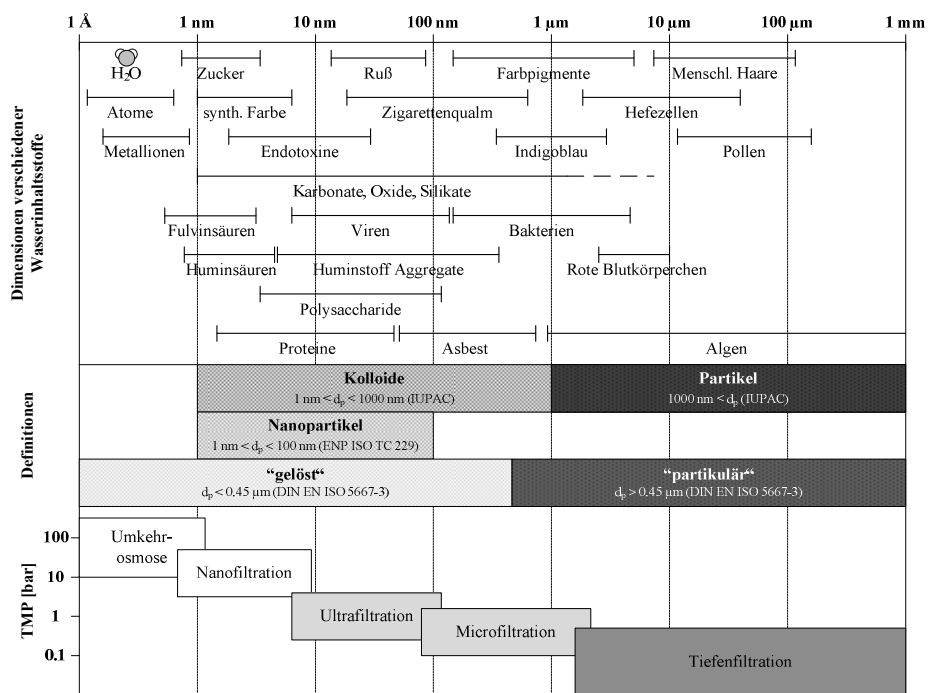


Abbildung 2.5: Dimensionen und Definitionen ausgewählter gelöster und partikulärer Wasserinhaltsstoffe sowie Arbeitsbereiche verschiedener Filtrationsverfahren (nach Crittenden (2012), Hoffmann und Kammer (2010), Lead und Wilkinson (2006), Melin und Rautenbach (2007) zusammengestellt von Schulz (2012))

2.4.2 Membraneigenschaften

Bei der UF handelt es sich um poröse Membranen, bei denen individuelle Poren z. B. durch den Einsatz von Rasterelektronenmikroskopen, visualisiert werden können. Der wesentliche Trennmechanismus beruht auf Größenausschluss, wobei die Poren die Passage von Stoffen mit einem hydrodynamischen Durchmesser größer dem der Poren verhindern und so die Selektivität der Membran bestimmen, während kleinere Stoffe passieren können. Dieser Prozess ist vergleichbar mit einer Siebung und der Stofftransport in der Membran geschieht vor allem konvektiv. Darüber hinaus können jedoch auch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Membran und den Wasserinhaltsstoffen den Rückhalt beeinflussen (Logan und Jiang, 1990; Assemi et al., 2004; Sillanpää, 2015). Im Verlauf der Filtration nimmt der Einfluss der sich ausbildenden Deckschicht sowohl auf die Selektivität als auch auf das Filtrationsverhalten der Membran zu und kann diese letztlich vollständig kontrollieren (Melin und Rautenbach, 2007).

Die Flussrate (Flux) durch die Membran kann durch das Gesetz von Darcy beschrieben werden (Gl. (2.1)), wobei diese proportional zur transmembranen Druckdifferenz (TMP) und umgekehrt proportional zum Filtrationswiderstand der Membran und der dynamischen Viskosität des Wassers ist:

$$J = \frac{\Delta p}{\eta \cdot R_f} \quad (2.1)$$

J = Flussrate/Filtratflux / (L·m⁻²·h⁻¹)
 Δp = trans-membrane Druckdifferenz / (N·m⁻²)
 η = dynamische Viskosität / (Pa·s⁻¹)
 R_f = Filtrationswiderstand / (m⁻¹)

Der Filtrationswiderstand einer (unbenutzten) Membran ist anfangs nur abhängig von der Porengrößenverteilung, der Oberflächenporosität (Anzahl Poren pro Fläche) und der Dicke der aktiven Membranschicht. Er wird daher auch als Membranwiderstand R_m bezeichnet. Bei der Filtration natürlicher

Wässer kann, durch Anlagerung zurückgehaltener Stoffe auf und in der Membranmatrix, ein zusätzlicher Widerstand entstehen. Dieser Vorgang wird als Fouling bezeichnet und in Kapitel 2.5 betrachtet. Die dynamische Viskosität eines Fluides ist abhängig von dessen Temperatur, weshalb der Flux in der Praxis zur besseren Vergleichbarkeit verschiedener Membranen oder Versuche auf eine Standardtemperatur, meist 20 °C, normiert wird. In vorliegender Arbeit erfolgte die Normierung aller Versuche auf eine Temperatur von 20 °C nach dem Ansatz von Crittenden (2012) (Gleichung (2.2)), welcher im Bereich von 1 bis 28 °C gültig ist:

$$J_S = J \cdot 1.03^{(T_S - T)} \quad (2.2)$$

J = gemessener Flux / ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
 J_S = Flux bei Standardtemperatur / ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
 T = gemessene Temperatur / (°C)
 T_S = Standardtemperatur (typ. 20 °C) / (°C)

Bezieht man den Flux durch eine Membran auf den TMP, erhält man die Permeabilität K_w (Gleichung (2.3)).

$$K_w = \frac{J}{\Delta p} \quad (2.3) \quad K_w = \text{Permeabilität} / (L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot \text{bar}^{-1})$$

Wird diese mit reinem Wasser ermittelt, ergibt sich die sogenannte Reinstwasserpermeabilität $K_{w,0}$, welche als charakteristische Größe zum Vergleich verschiedener Membranen oder Membranmaterialien herangezogen werden kann und häufig wiederum normiert auf 20 °C von Membranherstellern angegeben wird. Über die Permeabilität sind Flux und TMP somit in ein direktes Verhältnis gesetzt und verhalten sich proportional zueinander. Voraussetzung dafür ist, dass es im verwendeten Druckbereich nicht zur Kompaktion der aktiven Membranschicht kommt, wie es für schwammartig aufgebaute PVDF-Membranen häufig beobachtet wird (Mulder, 1996; Haas, 2014), da dies einen erhöhten hydraulischen Widerstand und somit eine abnehmende Permeabilität mit zunehmendem Druck verursacht.

Der prozentuale Rückhalt einer Membran für einen bestimmten Stoff wird anhand seiner gemessener Konzentration in Feed und Filtrat bestimmt (Gleichung (2.4)) (Crittenden, 2012):

$$R_i = \frac{\beta_{F,i} - \beta_{P,i}}{\beta_{F,i}} \quad (2.4)$$

R_i = Rückhalt für Stoff i / (-)
 $\beta_{F,i}$ = Feedkonzentration Stoff i / ($mg \cdot L^{-1}$)
 $\beta_{P,i}$ = Filtratkonzentration Stoff i / ($mg \cdot L^{-1}$)

Die Charakterisierung des Rückhaltevermögens von UF-Membranen kann durch Angabe der mittleren Porengröße erfolgen, welche typischerweise Bereich zwischen 10 und 100 nm liegt. Da die Poren von UF-Membranen sich zumeist über einen mehr oder weniger breiten Bereich verteilen, ist die Angabe der molekularen Ausschlussgrenze (MWCO, engl. *molecular weight cut-off*) weitaus verbreiteter und zielführender. Der MWCO ist als das Molekulargewicht eines Stoffes definiert, für den die Membran einen 90%igen Rückhalt aufweist (Mulder, 1996). Der MWCO wird in $g \cdot mol^{-1}$ oder kDa angegeben und durch Filtration von Modellsubstanzen bekannten Molekulargewichtes (z. B. Dextrane, Polyethylenglycole) bestimmt. Es sei jedoch bemerkt, dass neben der Molekülgröße auch die Molekülstruktur und die Ladung des Stoffes, die Ionenstärke, der pH-Wert, die hydrodynamischen Bedingungen sowie die Aufkonzentration im Membransystem den Rückhalt beeinflussen können (Sillanpää, 2015; Assemi et al., 2004; Logan und Jiang, 1990; Baker, 2000).

2.4.3 Materialien und Design

UF-Membranen für die Trinkwasseraufbereitung sind heute fast ausschließlich asymmetrisch aufgebaut und bestehen aus einer dünnen aktiven Membranschicht (0,20 bis 0,25 μm), welche die Trenneigenschaften zu Verfügung stellt, und einer darunter liegenden poröseren Stützstruktur, die die mechanische Stabilität der Membran gewährleistet, jedoch einen möglichst geringen hydraulischen Widerstand aufweisen sollte (Tchobanoglous et al., 2003; Krause, 2012).

Membranen können aus diversen organischen oder anorganischen Materialien gefertigt werden, wodurch eine direkte Einflussnahme auf die Permeabilität, die Foulingneigung, die mechanische und chemische Stabilität, die Hydrophobizität und letztlich auf den Preis möglich ist. In der Trinkwasseraufbereitung kommen für UF-Membranen, aufgrund der sehr geringen Herstellungskosten, vor allem organische Polymere, wie Polethersulfon (PES) und Polyvinylidenfluorid (PVDF), seltener Celluloseacetat (CA), Polypropylen (PP) oder Polysulfon (PS), zum Einsatz (Krause, 2012; Lipp, 2007). Rege Forschung findet derzeit auf dem Gebiet der keramischen Membranen statt, da diese deutliche Vorteile im Hinblick auf die Toleranz gegen Reinigungskemikalien und Oxidationsmittel aufweist (z. B. Amin et al., 2016; Goh und Ismail, 2017; Verweij, 2012). Die immer noch deutlich höheren Herstellungskosten dieser Membranen stehen jedoch einer Verbreitung im Bereich der kommunalen Wasseraufbereitung entgegen.

Generell können UF-Membranen als Flachmembranen, Hohlfaser oder Rohrmembranen hergestellt werden, jedoch kommen in der kommunalen Trinkwasseraufbereitung, aufgrund der hohen Packungsdichte, der großen mechanischen Stabilität sowie der vorteilhaften hydrodynamischen Verhältnisse bei Filtration und Rückspülung, in Deutschland und Europa fast ausschließlich Hohlfaser- oder Kapillarmembranen zum Einsatz (Panglisch, 2001; Lipp, 2007). Diese werden weiterhin dahingehend unterschieden, ob sich die aktive Schicht auf der inneren Mantelfläche der Fasern befindet, die Filtration also von innen nach außen (in/out) verläuft oder von außen nach innen (out/in), wobei sich die aktive Schicht auf der Außenseite der Fasern befindet. In einer Bestandsaufnahme der MF/UF-Anlagen in der öffentlichen Wasserversorgung in Deutschland ermittelte Lipp (2007), dass, bezogen auf die Anzahl, 59 % der Anlagen mit in/out-betriebenen Membranen ausgestattet sind, welche wiederum 80 % der Gesamtanlagenkapazität ausmachen. In Tabelle A.2 im Anhang A sind Membran- und Modulcharakteristika sowie zulässige Belastungsbereiche gängiger, kommerziell verfügbarer UF-Membranen zusammengefasst.

Für den Betrieb von Membranen sind diese in sogenannten Membranmodulen installiert. Dieser Term umfasst neben der Membran selbst, das Druckgehäuse/-rohr, den Feedeinlass, den Filtrat- und Konzentratauslass sowie die Fixierung der Membranfasern im Modul (engl. *potting*), zur hydraulischen Trennung von Feed- und Filtratseite (Roorda, 2004). Membranen werden entweder in Druckrohren, sogenannten Rohrmodulen, untergebracht und mit Druck betrieben oder in Kassetten zusammengefasst, direkt in ein Rohwasservorlagebecken installiert (getauchte Membranen) und dort mit Unterdruck betrieben. Je nach nötiger Aufbereitungsmenge werden mehrere Membranmodule auf Traggerüsten (engl. *racks*) zusammengefasst und hydraulisch miteinander verbunden. Durch den modularen Aufbau kann die Anlagenkapazität bei Bedarf flexibel angepasst werden, was einen entscheidenden Vorteil der Membrantechnik darstellt. Die Wahl eines geeigneten Membranmaterials und -aufbaus sowie der Modulform erfolgt anhand der Rohwasserqualität und dessen Feststofffracht, dem Aufbereitungsziel sowie örtlichen Gegebenheiten, wobei vergleichende Pilotuntersuchungen meist unerlässlich sind.

2.4.4 Betrieb von UF-Anlagen

Sowohl die Permeabilität als auch das auftretende Fouling können durch die Wahl eines geeigneten Strömungsmilieus während des Betriebes von UF-Anlagen beeinflusst werden. Grundlegend lassen sich zwei Betriebsmodi unterscheiden, der dead-end- und der cross-flow-Betrieb, welche in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt sind.

Im dead-end-Betrieb wird bei der Filtration das gesamte Feedvolumen als Filtrat gewonnen, wobei das Wasser die Membran orthogonal anströmt. Alle zurückgehaltenen Komponenten akkumulieren auf und in der Membranmatrix unter Bildung einer Deckschicht, deren Dicke mit der Zeit ansteigt und für einen wachsenden hydraulischen Widerstand sorgt. Durch periodische Rückspülung, meist mit zuvor gewonnenem Filtrat, muss diese Deckschicht regelmäßig entfernt werden. Diese Betriebsweise kommt daher nur für Rohwässer mit geringen Feststoffgehalten zum Einsatz. Dies ist in der Trinkwasseraufbereitung jedoch meistens gegeben, weshalb der dead-end-Betrieb, vor allem aufgrund des gegenüber anderen Betriebsweisen deutlich geringeren Energiebedarfs von 0,06 bis 0,12 kWh·m⁻³ (Panglisch, 2001) und der deutlich höheren erreichbaren Filtratausbeute (> 90 %) häufig die Methode der Wahl darstellt.

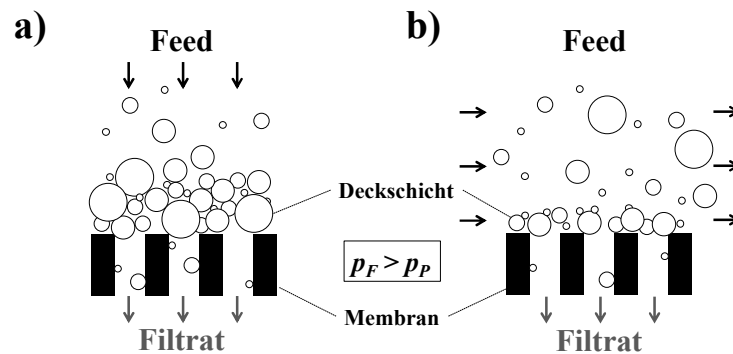


Abbildung 2.6: Mögliche Strömungsmilieus beim Betrieb von UF-Membranen: a) dead-end-Modus, b) cross-flow-Modus

Beim cross-flow-Betrieb passiert nur ein Teil des Feedstroms die Membran, während der deutlich größere Anteil zur parallelen Überströmung der Membran genutzt wird. Typische Überströmgeschwindigkeiten liegen zwischen 0,5 und 1,0 m·s⁻¹ (Crittenden, 2012). Die dadurch induzierten Scherkräfte auf der Membranoberfläche limitieren das Deckschichtwachstum und sorgen für einen kontinuierlichen Abtransport der Feststoffe aus dem Modul, weshalb diese Betriebsweise auch für Rohwässer höherer Feststoffkonzentration in Frage kommt (Melin und Rautenbach, 2007). Da aufgrund des im Vergleich zum Filtratstrom hohen Anteils an Konzentrat die Ausbeuten beim cross-flow-Betrieb typischerweise kleiner 25 % sind (Tchobanoglous et al., 2003), wird in der Praxis ein Teil des Konzentratstroms rezirkuliert. Der dadurch im Vergleich zum dead-end-Betrieb deutlich höhere Energiebedarf von 1 bis 7 kWh·m⁻³ sowie die komplexere und teurere Anlagentechnik stehen der Verbreitung in der kommunalen Trinkwasseraufbereitung entgegen.

Einige Hersteller getauchter Membranen (z. B. ZenonTM) sowie von out/in-Systemen (z. B. PALL Microza) bieten die Option des zusätzlichen Einbringens von Luft auf der Feedseite während der Filtration oder der Rückspülung, so dass, trotz eines dead-end-Betriebes, die durch die Luftblasen induzierten Scherkräfte zu Kontrolle und Abtransport der Deckschicht beitragen (Krause, 2012).

Der Betrieb von UF-Anlagen kann weiterhin bei konstantem Flux (engl. *constant flux*) unter Zunahme des TMP im Falle von Fouling sowie bei konstantem TMP (engl. *constant pressure*) unter Abnahme des Fluxes erfolgen. Für Anlagen in der kommunalen Trinkwasseraufbereitung ist jedoch nur erstere Option relevant, da sich diese verfahrenstechnisch einfacher realisieren lässt und meist eine konstante Aufbereitungsmenge erforderlich ist.

Generelles Ziel sowohl bei Design und Optimierung von Membrananlagen als auch bei der Auswahl des Betriebsregimes ist, neben der Minimierung des Permeabilitätsverlustes durch Fouling, das Erreichen einer möglichst hohen Filtratausbeute (auch WCF, engl. *water conversion factor*), welche den Anteil des Rohwassers quantifiziert, welcher letztlich als aufbereitetes Wasser zur Verfügung steht. Für im cross-flow betriebene Systeme berechnet sich die Ausbeute als Quotient aus Filtrat- und Feedvolumenstrom, während für den diskontinuierlichen dead-end-Betrieb die Differenz aus Feedvolumen und dem für die Rückspülung eingesetzten Filtratvolumen (Retentat) durch das Feedvolumen einer definierten Anzahl an Filtrations-Rückspül-Zyklen geteilt wird (Mulder, 1996). Die erreichbare Ausbeute ist eine wichtige Kenngröße von Membranprozessen, da die Menge an zu entsorgendem Abwasser sowie (insbesondere bei der Aufbereitung von Grundwässern) der Mehraufwand für die Förderung zusätzlichen Rohwassers für die Wirtschaftlichkeit einer Membrananlage entscheidend sein kann.

2.4.5 Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung

Aufgrund der stetigen Verbesserung der Qualität der verwendeten Materialien und der sinkenden Produktionskosten, erfuhr insbesondere der Markt für Niederdruckmembranverfahren in der Trinkwasseraufbereitung in den letzten Jahren ein enormes Wachstum. In Deutschland kamen 1998 und 1999 mit den UF-Anlagen in Neckarburg und Hermeskeil zur Aufbereitung von Oberflächenwasser die ersten UF-Membranen zum Einsatz (Panglisch und Gimbel, 2001). Seitdem ist die Zahl der Niederdruckmembrananlagen in der öffentlichen Trinkwasserversorgung, insbesondere in Süddeutschland, kontinuierlich gestiegen. Während bis Ende 2006 die Gesamtkapazität mit insgesamt 83 Anlagen bereits bei ca. $165\,000\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ lag (Lipp, 2007; Krause und Baur, 2006), wuchs die Anzahl bis zum Jahre 2012 weiter auf etwa 140 UF-Anlagen (Krause, 2012). Diese bereiten vor allem Talsperren- und Quellwässer auf, während die installierte Kapazität für Grundwässer bei $< 15\%$ der Gesamtkapazität liegt (Lipp, 2007).

Während die Hauptmotivation für den Einsatz der Membrantechnik international, insbesondere in Nordamerika, wo häufig Oberflächenwasser als Rohwasserressource genutzt wird, vor allem in der Entfernung von Pathogenen (z. B. Cryptosporidien, Giardien) liegt (Adham, 2005), liegt die wesentliche Triebkraft für die Anwendung von Niederdruckmembransystemen in Deutschland in der Entfernung partikulärer Inhaltsstoffe (Krause, 2012). Obwohl der hohe Rückhalt von UF-Membranen für Bakterien vielfach berichtet wurde, wird, aufgrund fehlender Möglichkeiten zur kontinuierlichen Integritätsüberwachung der Membran, vom DVGW bei Einsatz einer UF als alleinige Barriere für Mikroorganismen dennoch eine abschließende Desinfektion empfohlen (DWGW W-PK1-3-3~06-14, 2006). Grund dafür ist weiterhin der ungewisse Virenrückhalt kommerzieller Membranmodule sowie das Fehlen standardisierter Testverfahren zu dessen Nachweis. Die Entwicklung solcher Methoden ist jedoch Gegenstand aktueller Forschungsvorhaben (Lipp et al., 2017).

In Deutschland wurde in der Vergangenheit nur in wenigen Fällen (z. B. 3 von 83 Anlagen in 2006) eine Entfernung gelöster Wasserinhaltsstoffen durch die Dosierung eines Flockungsmittels im Zulauf

der Membrananlage (Membranhybridverfahren) angestrebt (Lipp, 2007). Einige internationale Studien dokumentieren zwar die Leistungsfähigkeit des Membranhybridverfahrens zur Entfernung von NOM bei der Trinkwasseraufbereitung, jedoch werden dabei ausschließlich Oberflächen- oder Modellwässer betrachtet (Bond et al., 2010; Park und Yoon, 2009; Meyn et al., 2008; Howe et al., 2006; Barbot et al., 2008; Cho et al., 2006; Cai et al., 2008; Choo et al., 2007; Tran et al., 2006; Zularisam et al., 2009; Kabsch-Korbutowicz, 2005). Bei der Aufbereitung reduzierter, huminstoffreicher Grundwässer besteht hingegen bisher nur wenig Erfahrung in der Anwendung dieses Hybridprozesses zur NOM-Entfernung und der Auswirkung der FM-Dosierung auf den Betrieb (Lipp, 2007).

2.5 Membranfouling

Der Rückhalt von partikulären und gelösten Wasserinhaltsstoffen auf der Membranoberfläche oder in der Membranmatrix bei der Filtration natürlicher Wässer verringert die hydraulische Durchlässigkeit der Membran und erhöht den Filtrationswiderstand. Dieser Prozess wird als (Membran-) Fouling bezeichnet. In Konsequenz sinkt die Permeabilität der Membran und resultiert in der Abnahme des Fluxes bei konstantem Druck bzw. in der Zunahme des nötigen TMP zur Aufrechterhaltung eines konstanten Fluxes. Trotz reger Forschung im Bereich der Niederdruckmembranen stellt das Fouling bis heute eine der größten Herausforderungen für den wirtschaftlichen Betrieb von UF-Anlagen dar, da es den Energie- und Chemikalienbedarf während des Betriebes erhöht und gleichzeitig die Lebensdauer der Membranen begrenzt (Melin und Rautenbach, 2007; Shi et al., 2014).

Das Ausmaß des Foulings wird von diversen Faktoren, wie der Zusammensetzung des Rohwassers, den Betriebsparametern und den hydrodynamischen Bedingungen der Membrananlage sowie dem Material und der Geometrie der verwendeten Membran, bestimmt (Amy, 2008; Howe und Clark, 2002b; Sutzkover-Gutman et al., 2010; Panglisch, 2001). Das Membranfouling kann anhand seiner Reversibilität, der zugrundeliegenden Mechanismen und der dafür verantwortlichen Wasserinhaltsstoffen charakterisiert werden.

2.5.1 Reversibilität

Großtechnische UF-Membrananlagen werden, aufgrund des geringeren spezifischen Energiebedarfs und der höheren erreichbaren Ausbeuten, in der Trinkwasseraufbereitung fast ausschließlich im dead-end-Modus betrieben (siehe Kapitel 2.4.4). Zur Kontrolle der dabei zwangsläufig entstehenden Deckschicht ist eine regelmäßige Rückspülung (BW, engl. *backwash*) mit Filtrat nötig, deren Frequenz in Abhängigkeit zum eingesetzten Rohwasser zwischen 15 und 120 min variieren kann (Krause, 2012).

Der Anteil des Foulings, welcher durch die Filtratrückspülungen entfernt werden kann, wird als hydraulisch reversibel bezeichnet. Der Permeabilitätsverlust, der auch nach der Rückspülung noch vorhanden ist, wird als hydraulisch irreversibel bezeichnet. Die Summe aus hydraulisch reversiblen und irreversiblen Fouling wird im Folgenden als Gesamtfouling bezeichnet. Das Gesamtfouling bestimmt die Geschwindigkeit der Permeabilitätsabnahme während eines Filtrationszyklusses und somit auch die Häufigkeit der Filtratrückspülungen sowie die erreichbare Ausbeute des Verfahrens. Das hydraulisch irreversible Fouling ist für den langfristigen Anlagenbetrieb der entscheidendere Parameter, da es das generelle Druckniveau und die Notwendigkeit und Frequenz einer chemischen

Reinigung bestimmt. Abbildung 2.7 zeigt schematisch die nach Reversibilität unterschiedenen Foulingarten und deren Einfluss auf die Permeabilitätsentwicklung in einem im dead-end Modus betriebenen Membransystem.

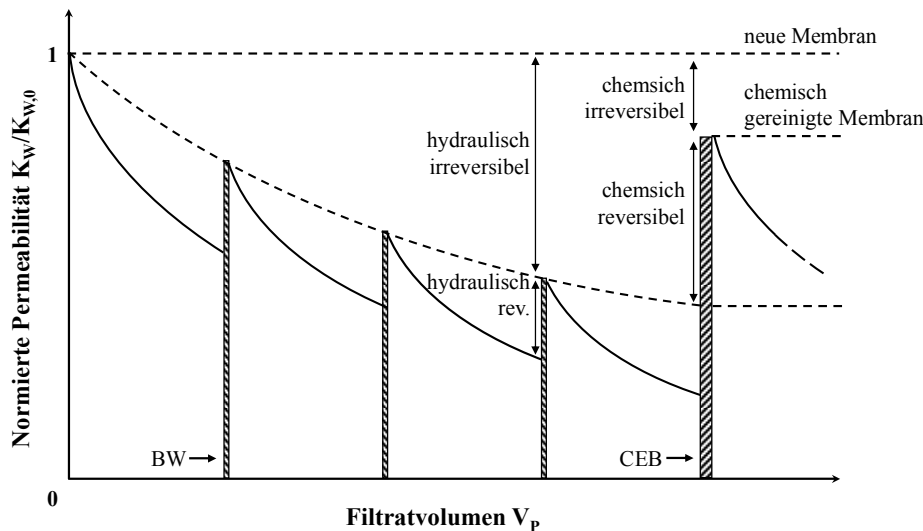


Abbildung 2.7: Typischer Verlauf der Permeabilität über das Filtratvolumen einer dead-end betriebenen Membrananlage mit Rückspülungen (BW) und chemischer Reinigung (CEB) sowie dem korrespondierenden hydraulisch/chemisch reversiblen und irreversiblen Fouling

Zur Aufrechterhaltung der hydraulischen Durchlässigkeit der Membran, kann zusätzlich in größeren Intervallen (1 - 7 d) die Dosierung von Chemikalien, meist Laugen, Säuren oder Oxidationsmitteln, in den Rückspülstrom erfolgen. Dieser Vorgang wird als chemisch-unterstützte Rückspülung (CEB, engl. *chemical enhanced backwash*) bezeichnet und meist mit einer längeren Einwirkzeit (10–60 min) verbunden (Krause, 2012; Lipp, 2007).

Infolge der Anhebung des pH-Wertes in den alkalischen Bereich ($\text{pH} = 11\text{--}12$) durch Dosierung von Lauge, deprotonieren sowohl die Membranoberfläche als auch die organischen Ablagerungen. Dadurch erhöht sich die jeweilige negative Nettoladung und es kommt zur gegenseitigen Abstoßung, weshalb die organischen Stoffe im anschließenden Spülschritt besser entfernt werden können (Melin und Rautenbach, 2007). Weiterhin wird über die Hydrolyse der Huminstoffe bei hohen pH-Werten (Krause, 2012) und in manchen Fällen die gestreckte Konformation der Moleküle berichtet (Shi et al., 2014), was zusätzlich die Reversibilität der organischen Stoffe erhöht. Die Zugabe von Säure zielt hingegen auf die Lösung anorganischer Ablagerungen, wie Carbonate, aber auch Metallhydroxidreste aus eventuell zugegebenen Flockungsmitteln (Melin und Rautenbach, 2007) ab. Die saure Reinigung wird je nach Membranhersteller und Toleranz des Membranmaterials bei pH-Werten zwischen 1 und 2 durchgeführt und schließt sich in der Praxis meist direkt an die alkalische Reinigung an (Krause, 2012). Eine Reinigung mit Oxidationsmitteln (z. B. Natriumhypochlorit, Chlordioxid) wird zur Vorbeuge von Verblockungen durch Biofilme bzw. deren Entfernung eingesetzt.

Einige Membranhersteller verzichten auf die Möglichkeit regelmäßiger CEB und empfehlen stattdessen eine intensive chemische Reinigung (CIP, engl. *cleaning in place*) in größeren Abständen (1 bis 4 a^{-1}) (Lipp, 2008). Eine CIP erfolgt unter Außerbetriebnahme einzelner Module oder ganzer Anlagenteile und ist daher mit einem höheren zeitlichen und personellen Aufwand verbunden. Die Reinigungslösungen werden in einem oder mehreren separaten Tanks vorbereitet, mit der Anlage

verbunden und dort, häufig unter Erwärmen, für einige Stunden zirkuliert. Details zur Durchführung einer solchen intensiven Reinigung können beispielweise Krause (2012) entnommen werden.

Bezüglich des Chemikalienverbrauches unterscheiden sich Anlagen, welche regelmäßig mit Chemikalien gespült werden (CEB) nur unwesentlich von denen, bei denen in größeren Abständen eine CIP eingesetzt wird, da bei letzterer die eingesetzte Chemikalienmenge deutlich größer ist (Lipp, 2007). Hinsichtlich der Betriebskosten, spielt der Chemikalienverbrauch bei UF-Anlagen nur eine untergeordnete Rolle (Krause, 2012; Lipp, 2008). Eine häufige chemische, insbesondere oxidative, Reinigung führt bei den überwiegend eingesetzten organischen Membranen jedoch zu einer Veränderung der mechanischen Stabilität (Arkhangelsky et al., 2007), der Hydrophobizität (Arkhangelsky et al., 2007; Arkhangelsky et al., 2008; Levitsky et al., 2011; Regula et al., 2013) und der Porengröße (Gaudichetmaurin und ThomINETTE, 2006; Rouaix et al., 2006), letztlich also zu einer sukzessiven Schädigung des Membranmaterials. Dadurch wird dessen Lebensdauer verringert (Shi et al., 2014), so dass die Frequenz einer chemischen Reinigung, auch aufgrund der schwierigen Entsorgung des Spülwassers, minimiert werden sollte. Der durch eine chemische Reinigung entfernbare Anteil des Foulings wird als chemisch reversibles Fouling bezeichnet. Der verbleibende Anteil ist das chemisch irreversible Fouling und führt zur sukzessiven Alterung der Membran und limitiert deren Lebensdauer (Crittenden, 2012). Je nach Membranmaterial, Rohwasserbeschaffenheit und Einsatzzweck variiert die Standzeit aktuell erhältlicher Membranen vor dem Modultausch zwischen 5 und 12 Jahren (Krause, 2012; Lipp, 2007).

2.5.2 Foulingmechanismen und Charakterisierung

Die Ursachen des Membranfoulings können vielfältig sein und sind nach wie vor Gegenstand der Forschung. Wesentlich für das Ausmaß des Foulings sind die Größe der Wasserinhaltsstoffe sowie die Wechselwirkungen zwischen den zurückgehaltenen Stoffen und der Membran und den Stoffen untereinander.

Die Wechselwirkungen zwischen den im Feed enthaltenen Substanzen und der Membran können zu einer Adsorption der Stoffe auf oder in der Membranmatrix führen, was sowohl zu einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften hinsichtlich ihrer Hydrophobizität und Ladung als auch zu einem Zusetzen der Membranporen führen kann (Melin und Rautenbach, 2007; Amy, 2008; Shi et al., 2014). Die Anlagerung kann aufgrund von van-der-Waals-Kräften, elektrostatischen Wechselwirkungen oder kovalenten Bindungen stattfinden und ist häufig nicht durch hydrodynamische Kräfte zu überwinden, weshalb die Adsorption von Wasserinhaltsstoffen zum hydraulisch irreversiblen Fouling der Membran beiträgt (Amy, 2008; Jermann et al., 2007; Melin und Rautenbach, 2007).

Hinsichtlich der Größe der Wasserinhaltsstoffe lassen sich drei Mechanismen des Membranfoulings unterscheiden. Gelöste Komponenten mit einem sphärischen Durchmesser, welcher kleiner ist als die Membranporen, können diese penetrieren, in der Membranmatrix adsorptiv fixiert werden und eine Verengung des zur Verfügung stehenden Querschnittes und einen Anstieg des Filtrationswiderstandes verursachen (Abbildung 2.8) (Roorda, 2004).

Gelöste Stoffe oder Kolloide, die einen den Poren ähnlichen hydrodynamischen Durchmesser aufweisen, können sich auf den Porenmund setzen (sterische Porenverblockung) und so den Fluss durch die Pore deutlich verringern oder gänzlich zum Erliegen bringen (Melin und Rautenbach, 2007; Shi et al., 2014). Beide Mechanismen (Porenverengung und –verblockung) finden vor allem am Anfang

eines Filtrationszyklus statt, wobei große Poren zuerst verblockt werden und es meist zu einem initialen, starken Abfall der Permeabilität kommt, welcher nur teilweise hydraulisch reversibel ist (Katsoufidou et al., 2005).

Der Rückhalt von partikulärer oder kolloidaler Substanzen, welche größer als die Membranporen sind, führt im weiteren Verlauf der Filtration zur Bildung einer Deckschicht, die in einer stetigen aber meist weniger steilen Abnahme der Permeabilität resultiert. Der dabei auftretende Widerstand hängt vor allem von der Dicke und Porosität der Deckschicht ab, welche wiederum von den Eigenschaften der abgelagerten Stoffe, dem vorherrschenden Druck und den hydrodynamischen Bedingungen beeinflusst ist (Melin und Rautenbach, 2007; Costa et al., 2006; Guigui et al., 2002; Wiesner et al., 2005). Die so wachsende Deckschicht wird häufig als „Sekundärmembran“ bezeichnet, da diese die Oberflächeneigenschaften und -struktur sowie Porosität der Membran (scheinbar) verändert und zunehmend die Trenneigenschaft des Verfahrens dominiert (Melin und Rautenbach, 2007). Die Abnahme der Permeabilität verhält sich dabei nicht mehr zwangsläufig linear zur zurückgehaltenen Masse der Wasserinhaltsstoffe, da es aufgrund der Einlagerung kleinerer Komponenten in den Filterkuchen, der Umlagerung von Stoffen und Kompaktionseffekten zu zeitlich variablen spezifischen Widerständen der Deckschicht kommen kann (Melin und Rautenbach, 2007; Costa et al., 2006; Guigui et al., 2002). Die Reversibilität der Deckschicht hängt wiederum von den Wechselwirkungen der zurückgehaltenen Komponenten untereinander und mit dem Membranmaterial sowie den Strömungsbedingungen und dem Ausmaß der Kompaktion ab (Shi et al., 2014; Jermann et al., 2007; Smith et al., 2006).

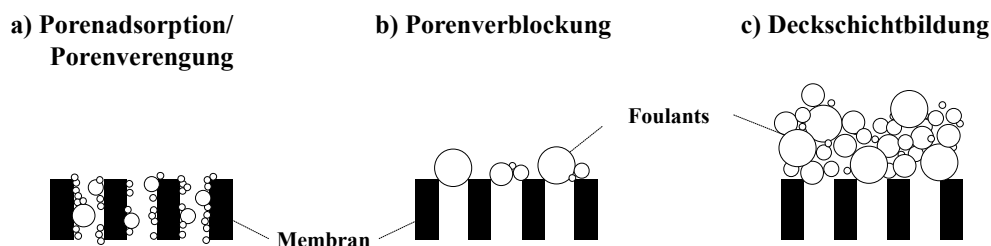


Abbildung 2.8: Mögliche Foulingmechanismen poröser Membranen (nach Melin und Rautenbach, 2007)

Ferner bildet sich die Deckschicht, insbesondere bei den in der Trinkwasseraufbereitung vorwiegend verwendeten dead-end-betriebenen Kapillarmembranen (siehe Kapitel 2.4.3), nicht unbedingt gleichmäßig auf der Membranoberfläche aus (Carroll und Booker, 2000; Lerch, 2008; Heijman et al., 2005; Panglisch, 2003). Grund hierfür ist die Tatsache, dass trotz des dead-end-Betriebes über die gesamte Kapillarlänge eine Überströmung vorliegt, deren axiale Geschwindigkeit erst am Kapillarende zu null wird (Panglisch, 2001). Die dadurch in Wandnähe auftretende Scherströmung übt auf suspendierte Partikel und Makromoleküle Kräfte aus, die von der Wand wegweisen und somit den Rücktransport in die Kapillarmitte fördern (Rüdebusch, 2004). Weiterhin wirken auch radiale Kräfte, die Partikel von der Strömungsmitte wegtransportieren, weshalb es zur einer Aufkonzentrierung der Partikel an einer Stelle zwischen Kapillarmitte und Kapillarwand kommt (Panglisch, 2001). Dieses Phänomen wird in der Literatur als „Tubular-Pinch-Effekt“ zusammengefasst (Oseen, 1927; Moreau et al., 1981) und wird detailliert mit den zugrunde liegenden Wirkmechanismen und einer Übersicht der Forschung auf diesem Gebiet bei Matas et al. (2004) dargestellt. Es lässt sich jedoch zusammenfassen, dass je größer der Partikeldurchmesser und die Überströmungsgeschwindigkeit und je kleiner der Flux ist, desto weiter rückt die theoretische Aufkonzentrationszone der Partikel in die Mitte der Strömung (Rautenbach und Albrecht, 1981), was eine Klassierung der Partikel entlang der Kapillarlänge

begünstigt. Panglich (2001) wies dies durch theoretische Berechnungen nach und konnte zeigen, dass Partikel kleiner eines durch Betriebsbedingungen und Kapillargeometrie beeinflussten Grenzdurchmessers homogen über die gesamte Länge der Kapillare abgeschieden werden. Partikel jenseits dieses Durchmessers lagern sich mit zunehmender Größe erst mit wachsendem Abstand vom Kapillareingang ab. Ab einem bestimmten Durchmesser, dessen theoretischer Ablagerungspunkt hinter dem Kapillarausgang liegt, sammeln sich die Partikel am toten Ende, wo sie zu einer pfropfenähnlichen Verstopfung führen können.

Bei der Rückspülung werden als Folge der inhomogenen Deckschichtverteilung stärker gefoulte Bereiche der Membran, durch den größeren Strömungswiderstand, erwartungsgemäß auch weniger gut gereinigt. Da sich Partikel bevorzugt an Stellen anlagern, an denen sich bereits Ablagerungen befinden, kann es somit zu anwachsenden Foulingzonen in der Kapillare kommen, die aufgrund der sukzessiven Verringerung der für die Filtration zur Verfügung stehenden Membranfläche einen rapiden Permeabilitätsabfall zur Folge hätten (Panglich, 2001). Aufgrund fehlender Möglichkeiten, die Filterkuchenverteilung in von innen nach außen betriebenen Kapillarmembranen messtechnisch zu erfassen, existieren bisher jedoch nur wenige, auf theoretischen Überlegungen (Panglich, 2001; Carroll, 2001), Simulationen (Bessiere et al., 2008; Lerch, 2008) oder experimentellen Untersuchungen (Carroll und Booker, 2000; Arkhangelsky et al., 2011; van de Ven et al., 2008) beruhende Studien zur Beschreibung der Dynamik von Flocken oder Partikeln in permeablen Kapillaren. Zur Auswirkung der Deckschichtverteilung auf die Rückspülwirksamkeit sind keine Veröffentlichungen bekannt.

Zusätzlich zu den physikalisch-chemischen Mechanismen, kann es im Langzeitbetrieb zu einer Biofilmbildung auf der Membranoberfläche durch die zurückgehaltenen Mikroorganismen aus dem Feed und deren Ausscheidungsprodukten (EPS, engl. *extracellular polymeric substances*) kommen, welches in der Praxis durch regelmäßigen Einsatz von oxidativen Reinigungsmitteln (z. B. Natriumhypochlorit, Chlordioxid) unterbunden wird (Melin und Rautenbach, 2007).

Welcher Foulingmechanismus zu einem bestimmten Zeitpunkt dominiert, kann in der Praxis nur schwer ermittelt werden, da die Mechanismen während eines Filtrationszyklus gleichzeitig oder überlagernd auftreten können und ihre Anteile am Gesamtwiderstand mit der Zeit variieren. Verschiedene Studien weisen jedoch darauf hin, dass zu Beginn eines Filtrationszyklus die adsorptive Porenverengung und die Porenverblockung dominieren, während mit zunehmender Dauer die Deckschichtbildung an Einfluss gewinnt (Katsoufidou et al., 2005; Costa et al., 2006; Myat et al., 2014; Wang und Tarabara, 2008; Yamamura et al., 2007a; Yamamura et al., 2007b). Zum Abschätzen des Foulingpotentials einer bestimmten Rohwasser-Membran-Kombination sind eine genaue Charakterisierung der Wasserinhaltsstoffe sowie umfassende Pilotversuche in der Praxis meist unumgänglich.

2.5.3 Fouling durch NOM

Das Fouling durch natürliche, organische Wasserinhaltsstoffe stellt nach wie vor eine der größten Herausforderungen des Einsatzes von UF-Membranen in der kommunalen Trinkwasseraufbereitung dar, da dieses erhebliche Einbußen der Permeabilität hervorrufen kann und somit die Betriebskosten und letztlich auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bestimmt. Bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser und der weitergehenden Abwasserbehandlung mittels UF stehen zumeist die auf der LC-OCD-Analyse beruhenden und nach Terminologie von Huber et al. (2011) als Biopolymere bezeichneten, organischen Makromoleküle im Zentrum der Forschung (z. B. Amy, 2008; Jarusutthirak und Amy, 2006; Laabs et al., 2006; Zheng et al., 2012; Haberkamp et al., 2008; Godehardt, 2015).

Dabei handelt es sich zumeist um mikrobielle Stoffwechsel- und Ausscheidungsprodukte (SMP, engl. *soluble microbial products*), welche überwiegend aus Polysacchariden und Proteinen, in geringeren Anteilen auch aus Lipiden und Nukleinsäuren zusammengesetzt sind (Frølund et al., 1996; Dignac et al., 1998; Garnier et al., 2005; Flemming und Wingender, 2001). Da diese nach Huber et al. (2011) Größen von 10 bis 450 nm aufweisen, womit sie genau im Porengrößenbereich von UF-Membranen liegen, können alle in Kapitel 2.5.2 beschriebenen Foulingmechanismen auftreten und zu einem beträchtlichen Anstieg des Filtrationswiderstandes führen.

In Grundwässern hingegen ist, aufgrund der deutlich geringeren mikrobiellen Aktivität sowie den langen Aufenthaltszeiten des Wassers im Untergrund verbunden mit der guten biologischen Abbaubarkeit dieser Stoffe, die Gruppe der Biopolymere nur selten oder in sehr geringen Konzentrationen analytisch nachzuweisen (Albers, 2013; Osterwald, 2009; Schulz et al., 2017a; Schulz et al., 2017b; Köneke, 2008). Die organischen Stoffe in Grundwässern und das damit verbundene Membranfouling werden durch die Fraktion der Huminstoffe dominiert, welche mittlere Molekülgrößen im Bereich von 500–2000 g·mol⁻¹ (Fulvinsäuren) bzw. 2000–5000 g·mol⁻¹ (Huminsäuren) aufweisen und bis zu 90 % des DOCs dieser Wässer ausmachen können (vgl. Kapitel 2.2.2). Somit kann der überwiegende Teil der Huminstoffe die Poren üblicher UF-Membranen passieren und verursacht einen vergleichsweise geringen Anstieg des Filtrationswiderstandes (Laabs et al., 2006; Haberkamp, 2008; Schulz et al., 2017a; Zheng, 2010; Zietzschmann et al., 2013). Aufgrund der großen Anzahl hydrophober Molekülbestandteile bestehen jedoch starke Wechselwirkungen zwischen den Huminstoffen und den polymeren Membranmaterialien, so dass die Huminstoffe auf oder in der Membranmatrix adsorbieren können und ihnen daher dennoch ein hohes Potential zum irreversiblen Fouling von UF-Membranen zugesprochen wird (Yuan und Zydney, 2000; Sutzkover-Gutman et al., 2010; Katsoufidou et al., 2005; Lin et al., 2000). Das Ausmaß des durch natürliche organische Stoffe verursachten Foulings wird durch ein komplexes Zusammenspiel aus deren Eigenschaften, der chemische Zusammensetzung des Wassers, der hydrodynamischen Bedingungen und den Membraneigenschaften beeinflusst. Im Folgenden werden die Einflüsse einzelner Faktoren auf das NOM-Fouling zusammengefasst. Eine ausführliche Darstellung der Ursachen und Einflussfaktoren auf das Fouling von NOM und Huminstoffen findet sich bei Sutzkover-Gutman et al. (2010).

Einfluss der NOM-Eigenschaften

Die Komplexität der Zusammensetzung der NOM und die fehlende Möglichkeit der Identifikation von Einzelsubstanzen spiegelt sich in einer Vielzahl von Studien wieder, die versuchen die Einflüsse einzelner NOM-Eigenschaften auf das Fouling von UF-Membranen hin zu untersuchen. Grundsätzlich lässt sich zusammenfassen, dass sowohl Konzentration, Hydrophobizität, Aromatizität, Art und Höhe der Ladung der NOM als auch die Molekülkonfiguration und –größe das Verhalten der NOM bei der Membranfiltration beeinflussen (Sutzkover-Gutman et al., 2010), wobei die Einflüsse einzelner Eigenschaften nicht immer scharf voneinander getrennt werden können.

Bezüglich der Aromatizität und der damit verbundenen Hydrophobizität der NOM bestehen widersprüchliche Aussagen. Durch die Filtration verschiedener NOM-Anteilen, welche durch nicht-ionischen XAD-Adsorberharze nach ihrer Hydrophobizität fraktioniert wurden, wiesen einzelne Studien nach, dass die hydrophile, ungeladene Fraktion eine deutlich höhere Tendenz zum Fouling von UF-Membranen aufweist (Lin et al., 1999; Lin et al., 2000; Lin et al., 2001; Lee et al., 2004; Cho et al., 2000). Hier sei jedoch erwähnt, dass es sich dabei zumeist um makromolekulare Substanzen handelt, die allein aufgrund ihrer Größe bereits ein hohes Foulingpotential für UF-Membranen besitzen (Amy, 2008; Godehardt, 2015). Im Gegensatz dazu betonen Studien von Jones und O’Melia (2000),

Nilson und DiGiano (1996), Schäfer et al. (1998) und Yuan und Zydney (1999) die Bedeutung der hydrophoben NOM-Fraktion, welche sich durch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Membran und NOM irreversibel an diese anlagern kann. Letztlich entscheidet auch die Hydrophobizität des Membranmaterials über Art und Ausmaß der Wechselwirkungen mit den organischen Wasserinhaltsstoffen. Gleiches gilt für die Ladung der NOM. Eine hohe negative Ladungsdichte führt zu stärkeren Abstoßungskräften gegenüber den zumeist ebenfalls negativ geladenen organischen Membranmaterialien, so dass die Affinität zur Anlagerung und zum Fouling der Membran sinkt, während entgegengesetzte Ladungen zwischen NOM und Membran oder geringe Ladungsdichten (z. B. nahe des IEP) die Sorption begünstigen (Yuan und Zydney, 2000; Sillanpää, 2015; Kulovaara et al., 1999; Jones und O'Melia, 2000).

Auch der Einfluss der mittleren Molekülgröße der NOM auf das Ausmaß des UF-Foulings muss zwingend in Relation zur verwendeten Membran und deren Porengrößen bzw. dem MWCO betrachtet werden, da das Verhältnis aus beiden den vorherrschende Foulingmechanismus bestimmt (siehe Kapitel 2.5.2). Komponenten mit einem hydrodynamischen Durchmesser, welcher deutlich größer ist, als die Porendurchmesser der verwendeten Membran, wird als Deckschicht auf der Oberfläche abgeschieden (Melin und Rautenbach, 2007; Costa et al., 2006; Guigui et al., 2002; Wiesner et al., 2005). Liegt der Molekülgröße in einem ähnlichen Größenbereich, wie die Membranporen, kann es zur Porenverblockung kommen (Melin und Rautenbach, 2007; Shi et al., 2014). Beide Mechanismen führen zwar zu einem Anstieg des Filtrationswiderstandes, dieser gilt jedoch als besser reversibel, als das Fouling durch kleinere, porengängige Stoffe, welche sich in der Membranmatrix anlagern, dort zur Porenverengung führen und oft hydraulisch nur schwer wieder entfernt werden können (Yuan und Zydney, 2000; Amy und Cho, 1999; Costa und Pinho, 2005; Costa et al., 2006; Mousa, 2007). Ein Stoff muss also sowohl eine Ablagerungswahrscheinlichkeit auf und vor allem in der Membranmatrix als auch Wechselwirkungen mit dem Membranmaterial aufweisen, um Fouling verursachen zu können. Für die aquatischen Huminstoffe ($M = 500\text{--}5\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) in Verbindung mit den meisten in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzten, organischen UF-Membranen ($\text{MWCO} = 100\,000\text{--}300\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) treffen beide Bedingungen zu, so dass ihnen allgemein ein hohes Foulingpotential zugeschrieben wird (Yuan und Zydney, 2000; Costa und Pinho, 2005; Sutzkover-Gutman et al., 2010).

Einfluss der Wasserchemie und anorganischer Wasserinhaltsstoffe

Der pH-Wert bestimmt den Dissoziationsgrad und damit die Nettoladung sowohl der Huminstoffe als auch des Membranmaterials. Durch den hohen Anteil an Carboxylgruppen liegt der iso-elektrische Punkt (IEP) von Huminstoffen, welcher den pH-Wert neutraler Nettoladung beschreibt, je nach Bindungspartner zwischen $\text{pH} = 3,8$ und $4,8$ (Philippe und Schaumann, 2014; Sillanpää, 2015; Hesen und Tranvik, 1998; Ghabbour und Davies, 2001). Auch für die gängigen Membranmaterialien befindet sich dieser im sauren Bereich (Baker, 2000). Mit abnehmendem pH-Wert sinken somit die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Huminstoffen und der Membran. So wurde sowohl mit Modellwässern als auch mit natürlichen Wässern nachgewiesen, dass es bei sinkenden pH-Werten zu vermehrter Anlagerung der Huminstoffe kommt und der Anteil des hydraulisch irreversiblen Foulings deutlich erhöht (Yuan und Zydney, 2000; Kulovaara et al., 1999; Jones und O'Melia, 2001).

Eine steigende Ionenstärke des Wassers führt zu einer sphärischen Ausrichtung der Huminstoffmoleküle, welche mit einem sinkenden hydrodynamischen Durchmesser einher geht, wodurch die Porengängigkeit der Huminstoffe für UF-Membranen gesteigert und deren Rückhalt verringert wird (Yuan und Zydney, 2000; Kulovaara et al., 1999; Costa und Pinho, 2005). Des Weiteren führt eine

hohe Ionenkonzentration zu einer Kompression der elektrostatischen Doppelschicht, also einer Abschirmung der negativen Oberflächenladung der Huminstoffe, was die Wahrscheinlichkeit einer irreversiblen Anlagerung auf und in der Membranmatrix erhöht (Yuan und Zydney, 2000; Kulovaara et al., 1999; Jones und O'Melia, 2001; Costa und Pinho, 2005; Soltani, 2014).

Zahlreiche Studien zeigen zudem in Versuchen mit kommerziell erhältlichen Huminstoffextrakten, dass deren Fouling durch die Anwesenheit divalenter Kationen, insbesondere Calcium (Ca^{2+}), deutlich verstärkt wird (Costa et al., 2006; Jermann et al., 2007; Kulovaara et al., 1999; Yamamura et al., 2007c; Soltani, 2014; Aoustin et al., 2001; Yuan und Zydney, 2000; Katsoufidou et al., 2008, 2005). Dieser Effekt wird vor allem auf die Bindung des Calciums an die negativ geladenen, deprotonierten Carboxylgruppen der Huminstoffe zurückgeführt. Calcium kann dadurch als Brückenbildner zwischen einzelnen Huminstoffmolekülen in der Feedlösung oder in der Deckschicht fungieren und sowohl deren Agglomeratgröße und den damit verbundenen Foulingmechanismus als auch die Reversibilität des Foulings beeinflussen (Costa et al., 2006; Yamamura et al., 2007c). Da mit steigendem pH-Wert auch der Dissoziationsgrad der HS-Moleküle zunimmt, nimmt auch das Ausmaß der Brückenbildung unter Anwesenheit von Calciums zu (Hong und Elimelech, 1997). Auch eine Verringerung der negativen Nettoladung der HS-Moleküle wird unter Anwesenheit von Calcium vermutet (Aoustin et al., 2001), so dass zusätzlich die Abstoßungskräfte zwischen Membran und HS verringert werden, welches in einer verringerten Reversibilität des Foulings resultieren kann. In einzelnen Studien mit natürlichen Wässern denen Calcium zugegeben wurde, konnten die negativen Effekte jedoch nicht bestätigt werden, was auf die geringere Hydrophobizität der natürlichen aquatischen HS zurückgeführt wurde (Yamamura et al., 2007c; Bünting, 2015).

Auch die Anwesenheit anorganischer Partikel und Kolloide kann das Ausmaß und die Irreversibilität des Foulings durch die NOM erheblich steigern (Schulz et al., 2016; Jermann et al., 2008; Li und Elimelech, 2006; Peiris et al., 2011; Tian et al., 2013). Als Ursachen dafür werden die geringere hydraulische Durchlässigkeit durch Einlagerung von NOM in die Partikeldeckschicht (Cai et al., 2013), die veränderte Deckschichtstruktur (Jermann et al., 2008), die Behinderung der Rückdiffusion (Li und Elimelech, 2006) sowie die Brückenbildung zwischen Deckschicht und Membran durch die NOM (Schulz et al., 2016; Jermann et al., 2008) vorgeschlagen. Es existieren jedoch auch Studien, die unter bestimmten Bedingungen von Fouling-vermindernden Effekten durch die Anwesenheit von anorganischen Partikeln berichten (Li und Elimelech, 2006; Tian et al., 2013) oder sogar bewusst eine initiale, partikuläre Deckschicht auf der Membran aufbringen, um die NOM im Filterkuchen zu binden und so das Fouling durch diese zu verringern (Cai et al., 2013; Ellerie et al., 2013; Kim et al., 2008).

Einfluss der Membraneigenschaften

Der chemische Charakter des Membranmaterials, wie Polarität und Ladung, und die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Membran, wie Porengrößenverteilung, Porosität und Oberflächenbeschaffenheit, bestimmen das Ausmaß des Fouling in gleichem Maße, wie die Eigenschaften des NOM.

Ähnlich dem Einfluss der Größenverteilung der NOM-Moleküle, kann auch der MWCO zu einer Verschiebung der Foulingmechanismen führen. So zeigen zahlreiche Studien zur UF des jeweils gleichen Wassers mit Membranen verschiedener Porengrößen, dass die Erhöhung des MWCO zu einem stärkeren Anstieg des Filtrationswiderstandes bzw. einer Verringerung der hydraulischen Reversibilität des Foulings führt (Yuan und Zydney, 2000; Costa und Pinho, 2005; Mousa, 2007;

Domany et al., 2002; Costa et al., 2006; Galambos et al., 2004). Dabei kommt es vermehrt zur Einlagerung der Huminstoffe in die Porenmatrix und einer damit verbundenen Porenverengung, während bei Membranen kleinerer Porengrößen das Fouling durch Deckschichtbildung dominiert, welches im Allgemeinen als besser reversibel angesehen wird (Sutzkover-Gutman et al., 2010; Shi et al., 2014; Jermann et al., 2007; Smith et al., 2006).

Haberkamp (2008) zeigte mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *atomic force microscopy*), dass die Rauigkeit verschiedener Membranmaterialien sich erheblich unterscheiden kann. Während die von ihm untersuchten PES-Membranen eine weitgehend glatte Oberfläche aufwiesen, zeigten PVDF-Membranen eine wesentlich höhere Rauigkeit, wodurch auch eine größere Oberfläche zur Verfügung steht, welche mit Wasserinhaltsstoffen wechselwirken und diese adsorbieren kann (Haas, 2014; Susanto und Ulbricht, 2005; Zhang et al., 2008; Evans et al., 2008; Xu et al., 2003).

Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Membran und organischen Stoffen in der Lösung können das Fouling begünstigen oder diesem entgegenwirken. Durch eine positive Ladung der Membranoberfläche, welche meist aus Zeta-Potential Messungen abgeleitet wird (Hunter, 1988), kann es zu anziehenden Kräften zwischen den negativ geladenen NOM und der Membranoberfläche kommen, wodurch mit einem sinkenden Rückhalt und einem verstärkten Fouling zu rechnen ist (Yuan und Zydney, 2000; Kulovaara et al., 1999), während eine negative Membranoberfläche die NOM-Moleküle abstoßen und so den Rückhalt erhöhen kann (Sutzkover-Gutman et al., 2010). Doch auch in diesem Fall kann es zu Anlagerungen von den überwiegend unpolaren NOM-Molekülen an der Membranoberfläche durch hydrophobe Wechselwirkungen kommen. Entscheidend für das Ausmaß dieser Wechselwirkungen ist die Polarität der Oberflächengruppen der Membran, welche z. B. über den Kontaktwinkel zwischen Wasser und der Membranoberfläche quantifiziert wird (Adamson und Gast, 1997). Eine große Anzahl unpolare Oberflächengruppen, also eine hydrophobe Oberfläche, begünstigt die Adsorption hydrophober NOM-Bestandteile aus der Lösung und somit das Membranfouling (Yuan und Zydney, 2000; Amy und Cho, 1999; Cho et al., 1999), weshalb viele Membranhersteller ihre Produkte durch Oberflächenbehandlung (z. B. Oxidation, Ätzung) zu hydrophilisieren versuchen (Krause, 2012).

2.5.4 Vorbehandlungsmaßnahmen zur Verringerung des NOM-Foulings

Zur Verminderung des Foulings durch NOM in UF-Anlagen besteht, neben der Auswahl eines geeigneten Membranmoduls und der Optimierung der Betriebsparameter, auch die Möglichkeit der Vorbehandlung des Wasser, mit dem Ziel die Konzentration der foulingverursachenden Komponenten zu verringern oder in ihren Eigenschaften derart zu verändern, dass ihre Foulingneigung deutlich gemindert wird. In der Praxis finden dabei Verfahren wie die Adsorption (z. B. Schulz et al., 2017a; Bhatnagar und Sillanpää, 2017; Kim et al., 2010; Li et al., 2014; Stoquart et al., 2012), die Oxidation (z. B. Genz et al., 2011; Lee et al., 2005; Schlichter et al., 2004; van Geluwe et al., 2011; You et al., 2007; Zhu et al., 2008), der Ionenaustausch (z. B. Huang et al., 2012; Schulz et al., 2017c; Fabris et al., 2007; Fan et al., 2008; Zhang et al., 2006), die (Bio-)Filtration (z. B. Zheng, 2010; Roorda, 2004; Fan et al., 2008; van der Hoek et al., 2000; Huck und Sozan'ski, 2008; Peldszus et al., 2012) und die Flockung großtechnische Anwendung, wobei auf letztere Möglichkeit im Folgenden gesondert eingegangen wird, da diese den Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit darstellt.

2.6 Das Membranhybridverfahren inline Flockung-Ultrafiltration

Die Flockung mit dreiwertigen Eisen- und Aluminiumsalzen (siehe Kapitel 2.3) stellt sowohl die am häufigsten angewandte als auch eine der leistungsfähigsten Vorbehandlungsmethoden zur Kontrolle des Foulings von UF-Membranen dar (Huang et al., 2009; Gao et al., 2011). Die nach wie vor intensive Forschung auf diesem Gebiet wird durch den exponentiellen Anstieg des Anteils an den wissenschaftlichen Publikationen zur Ultrafiltration, welche sich mit der Vorbehandlung durch Flockung beschäftigen, verdeutlicht (siehe Abbildung A.2 im Anhang A). Zahlreiche Studien belegen das Potential der Flockung zur Verringerung des Foulings bei der Ultrafiltration von gereinigten Abwässern (z. B. Choo et al., 2007; Haberkamp et al., 2007; Godehardt, 2015; Zheng et al., 2012; Shon et al., 2004), Oberflächenwässern (z. B. Chen et al., 2007; Dong et al., 2007; Howe und Clark, 2006; Howe et al., 2006; Jung et al., 2006; Xiangli et al., 2008; Carroll et al., 2000; Bagga et al., 2008) und Modellwässern (z. B. Kim et al., 2006b; Bond et al., 2010; Park und Yoon, 2009; Shon et al., 2005). Zur Anwendung dieses Hybridverfahrens zur Verringerung des Foulings bei der Aufbereitung von Grundwässern sind zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit kaum Veröffentlichungen bekannt, was auf das geringere Foulingpotential dieser Wässer zurückzuführen sein könnte.

Im Gegensatz zur klassischen Verfahrensweise, bei der den Einmischungs- und Flockungsbecken (ggf. unter Zugabe eines polymeren Flockungshilfsmittel (FHM)) ein Sedimentationsschritt oder eine Tiefenfiltration zur Flockenabtrennung nachgeschaltet ist (Jekel, 2004), wird das Flockungsmittel (FM) bei der inline-Flockung direkt in die Rohrleitung dosiert und nach einer relativ geringen, vom verwendeten FM und der Temperatur abhängigen Aufenthaltszeit (0,5 bis 2 min), direkt dem Membransystem zugeführt (Krause, 2012; Lerch et al., 2003). Die Separation der Flocken durch eine UF zeichnet sich daher durch einen geringen Flächenbedarf sowie durch einen gut automatisierbaren Betrieb, die Integrationsmöglichkeit in bestehende Prozesse, die Flexibilität bezüglich der Kapazitätserweiterung sowie eine auch in hygienischer Hinsicht konstante und hohe Ablaufqualität des Wassers aus (Melin und Rautenbach, 2007; Krause, 2012). Zudem wird durch Einbindung in oder Anlagerung an die Flocken auch der Rückhalt für Wasserinhaltsstoffe, wie Huminstoffe und anderer NOM sowie Phosphor und Schwermetalle, erhöht, die die UF-Membranen ansonsten weitestgehend passieren würden. Dennoch ist die Hauptmotivation des Einsatzes einer inline Flockung vor der UF zumeist die Kontrolle des Foulings, während diese Verfahrenskombination zur Entfernung der NOM bei der Aufbereitung von Grundwässern nur selten Anwendung findet (Lipp, 2007). Auf das Potential der Flockung zur Verringerung verschiedener NOM-Bestandteile und die zugrunde liegenden Mechanismen wurde in Kapitel 2.3 bereits umfassend eingegangen, weshalb in diesem Kapitel vor allem die Besonderheiten und Einflussfaktoren bei der Kombination der Flockung mit der UF beleuchtet werden.

Der Einfluss einer vorgeschalteten inline-Flockung auf das Membranfouling ist je nach Anwendung unterschiedlich und kann positiv, aber auch negativ ausfallen (Howe und Clark, 2006). Die für Oberflächen- und Abwasser matrices zumeist positiven Auswirkungen der Flockung auf den Betrieb von UF-Systemen werden auf verschiedene Mechanismen zurückgeführt, welche in Abbildung 2.9 schematisch zusammengefasst sind.

Einerseits wird vermutet, dass durch Agglomeration gelöster NOM-Bestandteile deren Porengängigkeit verringert und der Foulingmechanismus von der Porenverengung und -verblockung hin zur Deckschichtbildung verschoben wird (Gao et al., 2011; Carroll et al., 2000; Naim et al., 2014; Howe und Clark, 2002a; Shon et al., 2005). Andererseits bilden größere Partikel eine porösere Deckschicht geringeren spezifischen Widerstandes (Lee et al., 2000). Diese „aktive“ Deckschicht aus den bei der

Flockung entstehenden Metallhydroxidpräzipitaten kann zudem bei der Durchströmung mit organischen Stoffen der Feedlösung wechselwirken, diese anlagern und so daran hindern, sich auf oder in der Membran anzulagern (Huang et al., 2009; Howe et al., 2006). Die Wahrscheinlichkeit der Einlagerung in die Deckschicht wird dabei durch eine große Molekülmasse und der damit verbundenen hohen Anzahl an zur Adsorption zur Verfügung stehenden Randgruppen, eine hohe Hydrophobizität und eine negative Oberflächenladung gesteigert (Carroll et al., 2000; Shon et al., 2005). Ferner wird durch den Einsatz einer inline-Flockung auch von einer deutlich gesteigerten Reversibilität des Foulings berichtet (Haberkamp, 2008; Haberkamp et al., 2007; Godehardt, 2015; Zheng et al., 2012; Howe und Clark, 2006; Howe et al., 2006). Dies kann verschiedene Gründe haben. Zum einen wird der Scherkraft induzierte Rücktransport von Partikeln mit größer werdender Partikelgröße gesteigert (Judd und Hillis, 2001; Lerch et al., 2005). Zum anderen werden die Wechselwirkungen zwischen organischen Komponenten der Lösung und der Membran durch die Metallhydroxiddeckschicht zumindest teilweise abgeschirmt, wodurch die Bindungskräfte zwischen Membranoberfläche und Deckschicht verringert werden können (Howe et al., 2006; Howe und Clark, 2002a).

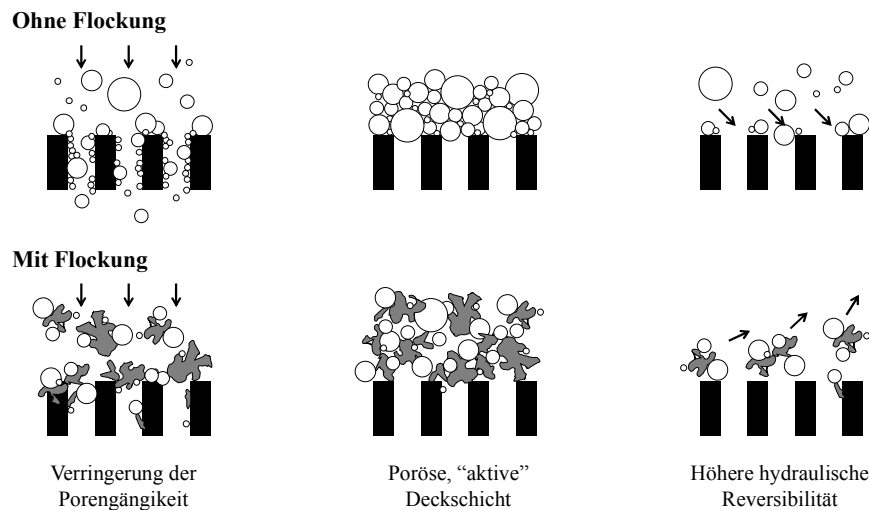


Abbildung 2.9: Schematische Abbildung der Auswirkungen einer inline-Flockung auf das Fouling von porösen Membranen (verändert nach Wiesner und Lainé, 1996)

Der Einsatz der Flockung kann sich jedoch auch negativ auf die anschließende UF auswirken. Bei Unterdosierung des FM, insbesondere bei Verwendung von UF-Membranen mit hohem MWCO oder MF-Membranen, kann es durch die geringe Größe der Flocken zu einer verstärkten Porenverblockung und einer drastischen Abnahme der Permeabilität kommen (Lerch, 2008; Howe et al., 2006; Judd und Hillis, 2001; Dixon et al., 2013). Eine zu kurz gewählten Aufenthaltszeit zwischen Dosierung und Abscheidung auf der Membran, z. B. durch unzureichende Turbulenz bei der Einmischung oder geringe Temperaturen kann zudem zu einem hydraulisch irreversiblen Ausfällen des FM in der Membranmatrix bzw. einem Durchbruch des FM ins Filtrat führen (Krause, 2012; Lerch et al., 2003). Darüber hinaus tragen die auf der Membranoberfläche abgeschiedenen Flocken selbst zum Anstieg des Filtrationswiderstandes bei (Krause, 2012; Pohl, 2015). So lässt sich vermuten, dass diese bei der dead-end betriebenen UF von Wässern mit geringen Feststoffkonzentrationen, wie es für Grundwässer der Fall ist, den Gesamtwiderstand sogar dominieren. Bei Verwendung der in der Trinkwas-

seraufbereitung häufig verwendeten in-out Kapillarmembranen kann es bei hohen FM-Konzentrationen zu irreversiblen Verstopfungen der Feedkanäle kommen (Carroll und Booker, 2000; Heijman et al., 2005; Panglisch, 2003; Lerch, 2008) (siehe auch Kapitel 2.5.2).

Für die Leistungsfähigkeit des Hybridverfahrens aus inline-Flockung und anschließender UF zur Verminderung des Membranfoulings sind somit die Eigenschaften der Flocken und die Entfernung der NOM durch die Flockung, welche wiederum durch Art des FM, die Flockungsbedingungen und der Rohwasserbeschaffenheit beeinflusst sind, sowie die Wahl geeigneter Betriebsparameter für die Filtration entscheidend (Bond et al., 2010; Kim et al., 2006b; Park und Yoon, 2009; Meyn et al., 2008; Howe und Clark, 2006; Howe et al., 2006; Barbot et al., 2008; Cho et al., 2006; Cai et al., 2008; Choo et al., 2007; Tran et al., 2006; Zularisam et al., 2009; Gitis et al., 2005). Die technische Realisierung und Prozessoptimierung ist somit ein komplexes Zusammenspiel aus der Wahl geeigneter Scherraten bei FM-Einmischung, dem Flockenwachstum und -transport, der FM-Konzentration, der Flockenwachstumszeit, und jeglicher Parameter (z. B. der pH-Wert), die den Zustand der aggregierenden Stoffe beeinflussen (Vilg -Ritter et al., 1999; Barbot et al., 2008; Guigui et al., 2002; Dixon et al., 2013). Hinsichtlich der Filtrationsbedingungen ist ein möglichst geringer TMP anzustreben, da es mit zunehmendem Druck zu einer Kompression der Deckschicht aus FM und den geflockten Wasserinhaltsstoffen und einem damit verbundenen erhöhten hydraulischen Widerstand sowie einem Anstieg des hydraulisch irreversiblen Foulings kommen kann (Crozes u. a., 1997). Dem kann durch eine erhöhte R cksp lffrequenz entgegengewirkt werden, was wiederum eine verringerte Ausbeute nach sich zieht. Aufgrund ihrer Vielfalt und der oft nur qualitativen Kenntnis der Einflüsse, ist eine Untersuchung der im jeweiligen Anwendungsfall vorherrschenden Verhältnisse im Rahmen einer Pilotierung jedoch immer noch unerlässlich.

3 Forschungsbedarf und Zielsetzung

3.1 Forschungsbedarf

Eine, der klassischen Aufbereitung durch Belüftung und Schnellfiltration nachgeschaltete, Verfahrenskombination aus inline-Flockung und anschließender dead-end UF stellt eine vielversprechende Option zur Entfernung der NOM bei der Trinkwasserwasseraufbereitung aus reduzierten Grundwässern dar. Während die Vorbehandlung des Wassers durch Flockung bereits bei der Oberflächenwasser- und Abwasserreinigung mit dem Ziel der Minimierung des Foulings von porösen Membransystemen eingesetzt wird, besteht bisher jedoch nur wenig Erfahrung mit der Anwendung dieses Hybridprozesses zur Entfernung von natürlichen organischen Kohlenstoffverbindungen bei der Aufbereitung huminstoffreicher Grundwässer. Insbesondere die Frage, welche Auswirkungen die Zusammensetzung und spezifischen Eigenschaften einzelner NOM-Fraktionen dieser Wässer auf ihre Flockbarkeit und die damit verbundene Leistungsfähigkeit des Verfahrens haben, ist bisher nur unzureichend geklärt. Darüber hinaus fehlt es an einer verlässlichen Möglichkeit zur Vorhersage der zum Erreichen einer bestimmten Ablaufqualität nötigen FM-Dosierung. Ein solches Vorhersagemodell könnte die Verfahrensauslegung erleichtern, die Kosten und den Betriebsmitteleinsatz minimieren und, unabhängig von der Zulaufbeschaffenheit des Wassers, die Bereitstellung einer konstanten NOM-Konzentration im aufbereiteten Trinkwasser ermöglichen.

Bezüglich des Betriebes von UF-Anlagen stellt das Membranfouling bis heute eine der größten Herausforderungen für die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens dar. Das Fouling bei der UF huminstoffreicher Grundwässer ist bisher kaum untersucht. Aufgrund der äußerst geringen Partikelkonzentration und des Nichtvorhandenseins makromolekularer DOC-Fraktionen (Biopolymere: z. B. Proteine, Polysaccharide) ist im Vergleich zur Aufbereitung von Oberflächen- oder gereinigten Abwässern jedoch ein deutlich anderes Filtrationsverhalten zu erwarten. So ist damit zu rechnen, dass die durch die Flockung erzeugten Feststoffe die Ausbildung und Dynamik der Deckschicht und den damit verbundenen Filtrationswiderstand bestimmen. Ein tiefgreifendes Verständnis der Bildung und Ablösung dieser Foulingschichten bei Filtration und Rückspülung ist essenziell für die zielgerichtete Optimierung der Betriebsparameter und einen nachhaltigen Betrieb. Insbesondere beim Einsatz der in der Wasseraufbereitung häufig verwendeten dead-end Kapillarmembranen sind aufgrund ihrer Geometrie einige Besonderheiten zu beachten: Der abnehmende Filtratfluss und die axiale Überströmgeschwindigkeit können zu einer ungleichmäßigen Ablagerung der Flocken über die Kapillarlänge führen. Aufgrund fehlender Möglichkeiten, die Deckschichtverteilung in von innen nach außen betriebenen Kapillarmembranen messtechnisch zu erfassen, existieren bisher jedoch nur wenige, zu meist auf theoretischen Modellen beruhende Studien zur Beschreibung der Dynamik von Flocken oder Partikeln in permeablen Kapillaren. Ebenfalls besteht auch Forschungsbedarf bezüglich der Frage, wie sich der Hybridprozess verfahrenstechnisch hinsichtlich einer größtmöglichen Entfernungsleistung bei gleichzeitig stabilen Filtrationsbedingungen umsetzen lässt.

3.2 Zielsetzung und Vorgehensweise der Arbeit

Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die, der klassischen Aufbereitung nachgeschaltete, Verfahrenskombination inline-Flockung-UF auf ihre Leistungsfähigkeit zur Verringerung der der NOM-Konzentration bei der Aufbereitung reduzierter, huminstoffreicher Grundwässer zu

untersuchen. Auf Basis des aktuellen Standes des Wissens wurden dabei vier konkrete Fragestellungen abgeleitet, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden:

1. Wie sind die NOM aus reduzierten Grundwässern Norddeutschlands bezüglich ihrer physischen und chemischen Eigenschaften beschaffen?

In **Kapitel 5** werden zunächst die NOM reduzierter Grundwässer unterschiedlicher Genese und regionaler Herkunft bezüglich ihrer chemischen und physikochemischen Eigenschaften charakterisiert. Die Zusammensetzung der NOM in diesen Wässern wird mit verschiedenen kommerziell erhältlichen NOM-/Huminstoffextrakten und einem Oberflächenwasser verglichen, um zu untersuchen, inwieweit diese sich zur Abbildung des Verhaltens der organischen Stoffe in den untersuchten Wässern eignen.

2. Wie verhalten sich die NOM aufbereiteter Grundwässer bei der alleinigen UF?

In **Kapitel 6** werden als Referenz und spätere Bezugsgröße für die Versuche mit vorgeschalteter inline-Flockung, zunächst der Rückhalt und das Foulingverhalten der NOM der verwendeten Wässer bei einer alleinigen UF betrachtet. Zudem wird mithilfe von Modellwässern der Einfluss verschiedener Membranmaterialien auf das Huminstoff-Fouling untersucht.

3. Welchen Einfluss hat die Zusammensetzung der NOM reduzierter Grundwässer auf deren Entfernbarekeit durch das Membranhybridverfahren inline-Flockung+UF?

Auf Kapitel 6 aufbauend werden in **Kapitel 7** zunächst die Veränderung der NOM-Zusammensetzung und die damit verbundene Entfernungsleistung für verschiedene organische Summenparameter durch das Membranhybridverfahren betrachtet. Nachfolgend wird der Einfluss unterschiedlicher Flockungsparameter (z. B. FM-Art, FM-Konzentration, pH-Wert) auf die Entfernungsleistung charakterisiert. Diese werden im letzten Teil dieses Kapitels zur Entwicklung eines Vorhersagemodells genutzt, mit dem in Abhängigkeit zur Wasserqualität und der Flockungsbedingungen die mögliche Leistungsfähigkeit des Verfahrens abgeschätzt werden kann.

4. Wie wirkt sich eine inline-Flockung auf das Foulingverhalten von UF-Membranen bei der Filtration aufbereiteter Grundwässer aus?

Die beiden letzten Kapitel der Arbeit beschäftigen sich mit der verfahrenstechnischen Umsetzbarkeit der Kombination inline Flockung-Ultrafiltration. In **Kapitel 8** wird zunächst der Einfluss der Flockung auf den Filtrationswiderstand und dessen Reversibilität durch UF-Versuche mit verschiedenen Grundwässern in Labor- und Pilotmaßstab untersucht. Abschließend wird anhand von experimentellen Untersuchungen an einer vollautomatisierten Kleinpilotanlage mit einem, im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, segmentierten Membranmodul, die dynamische Deckschichtverteilung und -reversibilität bei der Anwendung des Membranhybridverfahrens unter Verwendung von inside-out dead-end Kapillarmembranen untersucht sowie dessen Beeinflussung durch die Betriebsbedingungen (FM-Art und -Konzentration, Beschickungsrichtung, Flux) charakterisiert (**Kapitel 9**).

Insgesamt soll so ein weitgehendes Verständnis über die chemischen und verfahrenstechnischen Prozesse bei der Anwendung der Verfahrenskombination Flockung-UF bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer geschaffen und Empfehlungen für die praktische Umsetzung und Optimierung erarbeitet werden.

4 Material und Methoden

4.1 Wässer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 13 Wässer verwendet (Abbildung 4.1), welche zunächst hinsichtlich ihrer organischen Inhaltsstoffe charakterisiert und anschließend in vergleichenden experimentellen Untersuchungen auf ihre Flockbarkeit und ihr Verhalten während des Hybridverfahrens Flockung-UF analysiert wurden. Dabei handelte es sich um zehn natürliche Wässer des norddeutschen Flachlandes, darunter neun aufbereitete Grundwässer (GW1 - GW6.4) und ein Oberflächenwasser (OW1), sowie drei aus kommerziell erhältlichen Huminstoffextrakten hergestellte Modellwässer (MW1–MW3).

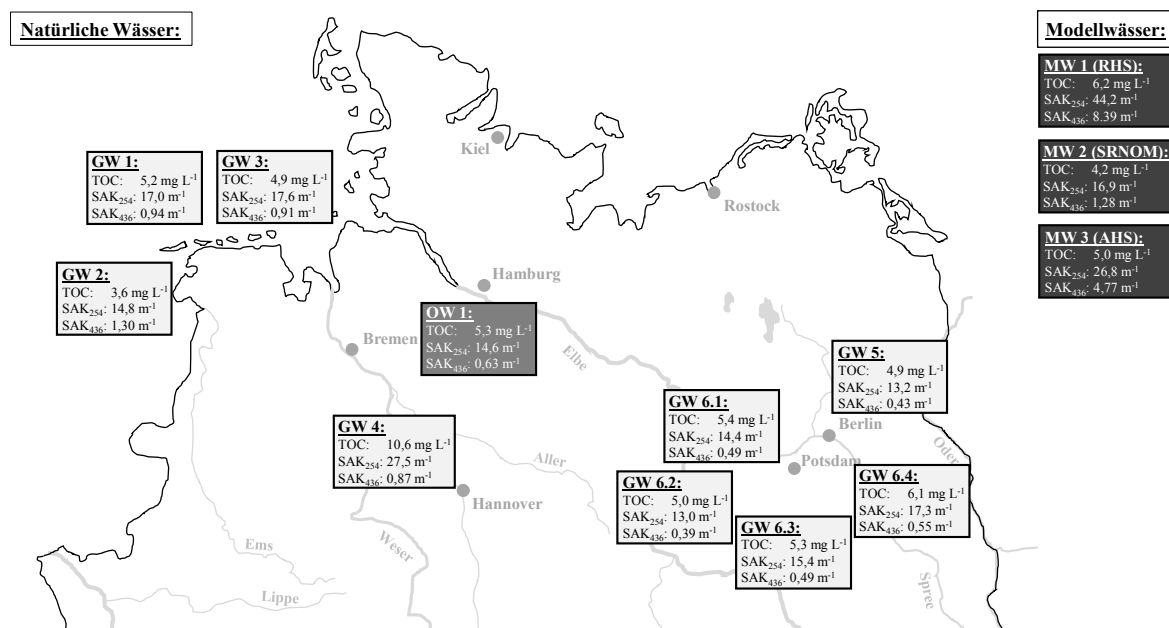


Abbildung 4.1: Art, ungefähre regionale Herkunft und mittlere Konzentration der organische Summenparameter der untersuchten Wässer (GW – Grundwasser; OW – Oberflächenwasser, MW – Modellwasser; RHS – Roth Huminsäure; SRNOM – Suwannee River NOM; AHS – Aldrich Huminsäure)

4.1.1 Natürliche Wässer

Bei allen in dieser Arbeit verwendeten Grundwässern, mit Ausnahme von GW4, handelt es sich um Reinwässer nord- bzw. ostdeutscher Wasserversorger, welche aus reduzierten Grundwasserleitern mit erhöhter NOM-Konzentrationen gefördert wurden. Da das hier untersuchte Aufbereitungsverfahren (Flockung-UF) in der Praxis potentiell der klassischen Aufbereitung nachgeschaltet wäre und, um Beeinflussungen der Versuche durch Oxidations- und Ausfällungsvorgänge zu vermeiden, wurde statt des unbelüfteten Rohwassers, das durch Belüftung und Schnellfiltration aufbereitete Reinwasser verwendet und durch druckseitige Beprobung der Reinwasserpumpe des jeweiligen Wasserwerks entnommen. Somit beinhalten die Wässer ein Mischwasser verschiedener Förderbrunnen und Brunnengalerien. GW6.1 bis GW6.4 wurden im gleichen Wasserwerk aufbereitet, jedoch durch Betrieb verschieden organisch belasteter Brunnen/Brunnengalerien gewonnen. Da das Wasserwerk, aus dessen Fassung GW4 gewonnen wird, bereits eine Flockungsstufe enthält, wurde die Probe in diesem

Fall direkt dem Brunnenkopf entnommen und im Labormaßstab durch Belüftung und Filtration analog den großtechnischen Anlagen aufbereitet. Details zu den Aufbereitungsanlagen der beprobten Wasserwerke, den mittleren Filtertiefen der Brunnen sowie Informationen zu lokal vorliegenden geologischen Verhältnissen der jeweiligen Grundwasserleiter befinden sich im Anhang B in Tabelle A.3. Zusätzlich zu den 9 Grundwässern wurde, als Vertreter für Oberflächenwasser, die tidebeeinflusste Unterelbe untersucht (OW1). Die Entnahme erfolgte aus der Süderelbe in Hamburg-Harburg mittels einer Kreiselpumpe ca. 1 m unter der Wasseroberfläche.

Alle Wässer wurden bei der Probeentnahme in Kunststoffkanister (HD-PE; lebensmittelzugelassen; V = 30 L) gefüllt und bis zu den Versuchen bei 4 °C unter Ausschluss von Licht gelagert. Alle Versuche wurden innerhalb einer Woche nach der Probenahme durchgeführt.

Eine Übersicht über die chemische und organische Zusammensetzung, die Größenverteilung sowie eine weitergehende Charakterisierung der NOM aller verwendeten natürlichen Wässer befindet sich als Teil der Ergebnisse in Kapitel 5.

4.1.2 Modellwässer

Für die drei verwendeten Modellwässer wurden kommerziell erhältliche Huminstoff- bzw. NOM-Extrakte verwendet. Darunter die aus Braunkohle extrahierten Huminsäure-Natriumsalze (MW1) der Firma Carl Roth (DE), das aus dem Suwannee River (US) gewonnene, aquatische NOM-Extrakt (MW2) der International Humic Substances Society (US) und die bodenbürtigen Huminsäuren (MW3) der Firma Aldrich Chemical Co. (US). Bei allen drei Stoffen handelt es sich um gängige Modellstoffe, die in zahlreichen Studien als NOM-Vertreter z. B. zur Untersuchung des Fouling von Niederdruckmembranen eingesetzt werden (Domany et al., 2002; Hong und Elimelech, 1997; Kulo-vaara et al., 1999; Lowe und Hossain, 2008; Yamamura et al., 2007c; Yuan und Zydney, 2000).

Von jeder Substanz wurde zunächst eine Stammlösung mit einer Konzentration von 1 g·L⁻¹ hergestellt. Dazu wurde die entsprechende Menge der pulverförmigen Extrakte eingewogen, unter leichtem Rühren (Magnetrührer VMS-C4, VWR, US) für mindestens vier Tage in Reinstwasser gelöst und anschließend über 0,45 µm-PP-Membranfilter (Art.-Nr. 514-0065, VWR, US) filtriert, um eventuell ungelöste Restbestandteile abzutrennen. Anschließend erfolgte eine Dreifachbestimmung des TOC der jeweiligen Stammlösung. Zur Herstellung der finalen Modellwässer wurde die Stammlösung mit Reinstwasser auf eine TOC-Konzentration von ca. 5 mg·L⁻¹ verdünnt. Zur Herstellung eines ionischen Hintergrunds und einer Pufferkapazität wurde dem Wasser zudem 1 mmol·L⁻¹ CaCl₂ und 1 mmol·L⁻¹ NaHCO₃ zugegeben.

Eine Übersicht über die Zusammensetzung sowie eine weitergehende Charakterisierung der NOM der verwendeten Modellwässer befindet sich als Teil der Ergebnisse in Kapitel 5.

4.1.3 Reinstwasser

Zur Herstellung aller Modell-, Puffer- und Reinigungslösungen sowie zum Spülen der Membranen wurde Reinstwasser verwendet, welches durch eine Millipore Direct-Q5 UV-R-Anlage (Millipore, US) aus vollentsalztem Wasser erzeugt wurde. Der TOC-Gehalt des Reinstwassers beträgt < 0,005 mg·L⁻¹ bei einem spezifischen elektrischen Widerstand größer als 18,2 MΩ·cm bei 25 °C (Herstellerangaben).

4.2 Flockung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Eisen(III)chlorid (FeCl_3) und Aluminium(III)chlorid (AlCl_3) als FM verwendet und verglichen. Details zu den eingesetzten FM sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Übersicht und Eigenschaften der eingesetzten Flockungsmittel

Flockungs- mittel	Konzentration der Stammlösung	Hersteller	Reinheits- anforderung	Zulässige Zugabe- menge nach §11-Liste (TrinkwV 2018)
FeCl_3	197 g Fe^{3+} L ⁻¹	Sidra Wasserchemie (DE)	DIN EN 888	12 mg Fe^{3+} L ⁻¹
AlCl_3	47,4 g Al^{3+} L ⁻¹	Carl Roth (DE)	DIN EN 881	9 mg Al^{3+} L ⁻¹

In den Laborversuche zum Membranhybridverfahren Flockung-UF unter Verwendung der in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Amicon[®]-Membranfiltrationsanlage wurde die Flockung entsprechend dem Arbeitsblatt DVGW W 218 in Becherglasversuchen (Jar-Tests) durchgeführt. Dabei wurde ein Reiherrührwerk (Typ RER, IKA-Labortechnik, DE) verwendet in dem bis zu fünf Versuchsansätze ($V = 1,8$ L) simultan betrieben werden können. Im Versuch wurde das FM zunächst in der gewünschten Konzentration zum jeweiligen Wasser dosiert und für 10 s bei einem G-Wert von 1650 s^{-1} hochturbulent eingemischt. Anschließend folgte eine zweiminütige Flockenbildungsphase bei langsamerer Rührgeschwindigkeit (G-Wert = 50 s^{-1}). Dies entspricht der ungefähren üblichen Aufenthaltszeit des Wassers zwischen Dosierung des FM und Abscheidung der Flocken in UF-Anlagen mit inline-Flockung. Eine Sedimentationsphase wurde nicht durchgeführt. Unmittelbar im Anschluss an die Flockung wurde das geflockte Wasser der Amicon[®]-Membranfiltrationsanlage zugeführt, dort mit Druck beaufschlagt und über die UF-Membran filtriert (siehe Kapitel 4.3.1).

In Abhängigkeit von Versuchsziel und verwendetem Wasser wurden das FM, dessen Konzentration und der bei der Flockung vorherrschende pH-Wert in den Versuchen variiert. Die FM (FeCl_3 bzw. AlCl_3) wurden in allen Wässern in jeweils gleichen molaren Konzentrationen in Abstufungen im Bereich von 0,2 bis 2,0 mg Fe^{3+} ·mg DOC⁻¹ bzw. 0,1 bis 1,0 mg Al^{3+} ·mg DOC⁻¹ eingesetzt (Versuchskürzel: *Hybrid*). In einzelnen Wässern wurden darüber hinaus noch deutlich höhere FM-Konzentrationen von bis zu 6,0 mg Fe^{3+} ·mg DOC⁻¹ bzw. 2,9 mg Al^{3+} ·mg DOC⁻¹ verwendet, welche zwar die nach §11-Liste der TrinkwV maximal zulässige Zugabemenge überschreiten, mit denen jedoch der mögliche nicht flockbare Anteil des jeweiligen Wassers quantifiziert werden sollte (Versuchskürzel: *Hybrid-High*). Als Referenz wurde von jedem Wasser eine Nullprobe ohne Dosierung von FM mitgeführt.

Im Falle der Untersuchung des Einfluss des pH-Wertes auf den Flockungserfolg (Versuchskürzel: *Hybrid-pH*) wurden vor der Flockung jeweils 1,8 L des Wassers unter Rühren mit 0,1 molarer Salzsäure (HCl) auf Ausgangs-pH-Werte von 7,2; 6,8 bzw. 6,4 titriert.

Die für das jeweilige Wasser und die verschiedenen Versuche verwendeten absoluten FM-Konzentrationen sind in Tabelle A.4 dargestellt und werden bei der Darstellung der Ergebnisse angegeben.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete UF-Pilotanlage beinhaltet eine inline-Flockung, welche in Kapitel 4.3.2 zusammen mit der Anlage gesondert vorgestellt wird.

4.3 Membrananlagen und verwendete Membranen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Membrananlagen im Labor- und Pilotmaßstab betrieben. Die Eigenschaften aller verwendeten Membranen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Darüber hinaus wurden von einigen Membranen Raster-Elektronen-Mikroskopie-Aufnahmen (REM) erzeugt, welche in Abbildung A.3 und Abbildung A.4 im Anhang B dargestellt sind.

Um die Vergleichbarkeit zwischen den Membrananlagen zu gewährleisten wurden für die Filtrationsversuche in beiden Systemen vorwiegend asymmetrische Ultrafiltrationsmembranen des gleichen Membranmaterials (hydrophilisiertes PES) und ähnlichen MWCOs (100–150 kDa) verwendet (grau hinterlegt in Tabelle 4.2). Für weitergehende Untersuchungen zum Einfluss der Membraneigenschaften (z. B. Membranmaterial, MWCO) wurden in einzelnen Versuchen Membranen anderer Typen verwendet (weiß hinterlegt Tabelle 4.2). In diesem Falle wird bei der Darstellung der Ergebnisse gesondert auf die verwendete Membran hingewiesen.

Tabelle 4.2: Spezifikationen und Betriebsweise aller verwendeten Membranen (n.b. = nicht bestimmt)

Art		UF	UF	UF	UF	MF	MF
Hersteller		inge	Nadir	Nadir	Nadir	Nadir	Membrana
Typ		multibore® 0.9	UP150	UP020	UV150	MV020	Micro PES 2F
Konfiguration	-	Hohlfaser	Flach	Flach	Flach	Flach	Flach
ID/AD	mm	0,9/4,0	-	-	-	-	-
Material	-	PES	PES	PES	PVDF	PVDF	PES
Kontaktwinkel Θ^b	°	n.b.	52	51	84	75	44
ζ-Potential bei pH = 7^c	mV	n.b.	-39	-35	-51	-19	-83
IEP^c	-	n.b.	< 3	n.b.	< 3	< 3	< 3
MWCO^a	kDa	100	150	20	150	-	-
Mittlerer d_p	μm	0,020 ^a	0,016 ^d	0,007 ^d	0,025 ^d	0,200 ^a	0,170 ^d
K_w @ 20 °C	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	727 ^e	527 ^f	224 ^f	56 ^f	3330 ^f	4980 ^f
Betrieb	-	J const.	TMP const.	TMP const.	TMP const.	TMP const.	TMP const.
Betriebs-TMP	bar	-	1,0 $\pm 0,05$	2,0 $\pm 0,05$	1,0 $\pm 0,05$	0,5 $\pm 0,05$	0,5 $\pm 0,05$
Strömungsmilieu	-	dead-end	dead-end	dead-end	dead-end	dead-end	dead-end
A_M	m^2	0,20 \pm 0,01	0,00287	0,00287	0,00287	0,00287	0,00287
Anlage	-	Pilot	Amicon	Amicon	Amicon	Amicon	Amicon

^{a)} Herstellerangaben; ^{b)} Mehrfachbestimmung mit Sessile Drop-Methode ($n \geq 5$) gemessen 1 s nach Aufgabe des Wassertropfens ($V = 5 \mu\text{L}$), Bildauswertung mit SurfTens-Software (Version 4.5; OEG GmbH, DE); ^{c)} Mehrfachbestimmung mittels Strömungsstrommessung ($n \geq 3$), SurPASS™ 3 (Anton Paar GmbH, DE) in $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl; pH-Bereich 3 bis 9; ^{d)} Auswertung der REM-Aufnahmen mittels Pixel-Analyse mit ImageJ Software (Version 1.5); ^{e)} bestimmt mit UF-Pilotanlage (Median; $n = 9$); ^{f)} bestimmt mit Amicon®-Membranfiltrationsanlage (Median; $n \geq 12$)

4.3.1 Amicon®-Membranfiltrationsanlage

Verwendete Membranen

In den Versuchen mit der Amicon®-Membranfiltrationsanlage kamen vor allem UF-Flachmembranen des Typs UP150 der Firma Microdyn Nadir (DE) zum Einsatz (vgl. Tabelle 4.2), welche aus permanent hydrophilisiertem PES gefertigt sind und einen nominalen MWCO von 150 kDa aufweisen. Die Membranen weisen eine relativ hydrophile Oberfläche (Kontaktwinkel $\Theta = 52^\circ$) sowie eine im neutralen pH-Bereich negative Nettoladung auf (ζ -Potential = -39 mV). Für spezifische Versuche zum Einfluss der Membraneigenschaften (z. B. Membranmaterial, MWCO) wurden darüber hinaus weitere Membranen der Firma Microdyn Nadir im Bereich der UF des Typs UP020 (hydrophilisiertes PES; MWCO = 20 kDa), UV150 (hydrophilisiertes PVDF; MWCO = 150 kDa) und die MF-Membran MV020 (hydrophilisiertes PVDF; mittlerer $d_p = 0,2 \mu\text{m}$) sowie eine MF-Membran der Firma Membrana (DE) des Typs Micro PES 2F (hydrophilisiertes PES; mittlerer $d_p = 0,17 \mu\text{m}$) verwendet. Auf die im jeweiligen Versuch verwendeten Membranen wird bei der Darstellung der Ergebnisse hingewiesen.

Aufbau und Funktionsweise der Anlage

Die Membranfiltrationsversuche im Labormaßstab erfolgten an Amicon®-Filtrationszellen (Stirred Cells 8200, Millipore Corporation, Billerica, USA), in die die oben beschriebenen Flachmembranen eingesetzt wurden. Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Versuchsaufbau.

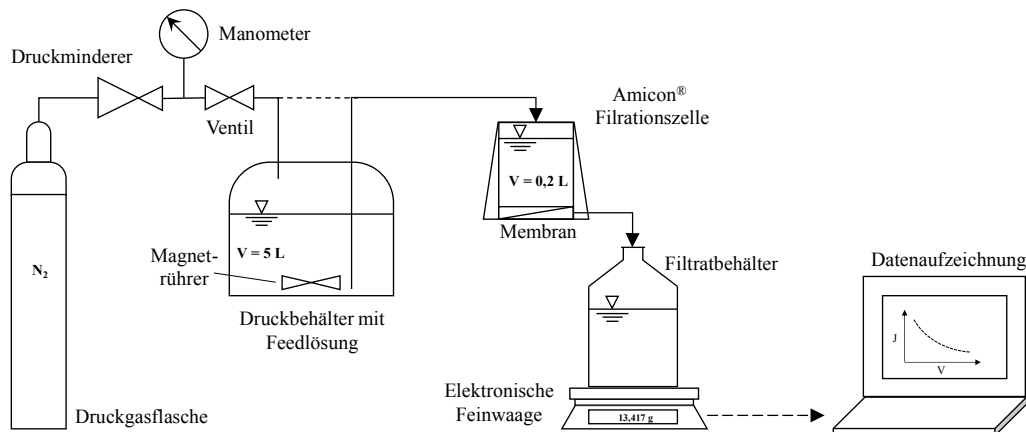


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Amicon®-Membranfiltrationsanlage im Labormaßstab

Die im dead-end-Modus betriebenen Filtrationszellen beinhalten eine wirksame Membranfläche von $2,87 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Als optionaler Vorlagetank dient ein Druckbehälter ($V = 5 \text{ L}$) aus Edelstahl, welcher mit einem Magnetrührer bestückt ist, um eine über die gesamten Filtrationsdauer homogene Durchmischung der Feedlösung zu gewährleisten. Bei geringeren zu filtrierenden Filtrationsvolumina kann dieser überbrückt werden, so dass nur die in den Zellen vorgelegte Feedlösung ($V_{\text{max}} = 0,2 \text{ L}$) filtriert wird. Mittels einer Stickstoff-Druckgasflasche und einem regelbaren Druckminderer mit Manometer wird eine konstante trans-membrane Druckdifferenz (TMP) erzeugt, in Abhängigkeit derer ein Transport der Feedlösung durch die Membran ermöglicht wird. Durch eine elektronische Laborwaage (Sartorius ACCULAB ATL-2202, Sartorius, DE) wird die Gewichtszunahme des gesammelten Filtrates kontinuierlich aufgezeichnet und in Abständen von 10 s an den angeschlossenen PC übertragen. Mithilfe der Gewichtszunahme pro Zeit kann der Verlauf des Fluxes und somit auch der Permeabilität nach Formel (2.3) berechnet werden.

Versuchsdurchführung

Vor dem Versuch wurden aus den Flachmembranen im DIN A4 Format passgenaue, runde Stücke mit einem Durchmesser von 60,3 mm ausgestanzt ($A_M = 2,87 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$). Für jeden Versuch wurde eine frische, unbenutzte Membran verwendet und vor dem Versuch für mindestens 24 Stunden bei 4 °C in Reinstwasser eingelegt, um eine vollständigen Benetzung mit Wasser und ein Quellen der Membran zu gewährleisten (Zeman und Zydney, 1996). Anschließend erfolgte eine Spülung mit 2 L Reinstwasser, um mögliche Rückstände aus dem Herstellungsprozess zu entfernen (Jermann et al., 2007; Zheng, 2010), wobei gleichzeitig die Reinstwasserpermeabilität bestimmt wurde. Für vergleichende Versuche wurden nur solche Membranen verwendet, deren Reinstwasserpermeabilitäten um nicht mehr als $\pm 10 \%$ von der mittleren Reinstwasserpermeabilität abwichen.

Anschließend wurde das ungeflockte bzw. geflockte Wasser in die Membrantestzelle sowie, abhängig vom angestrebten Filtrationsvolumen, gegebenenfalls zusätzlich in den Vorlagebehälter der Anlage gefüllt, dort mit Druck beaufschlagt und ein Filtrationsvolumen von 0,2 bis 1,5 L ($V_{f, \text{spez}} = 70$ bis $520 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$) über die installierte Membran filtriert. Während der gesamten Filtration erfolgte eine kontinuierliche Aufzeichnung der Gewichtszunahme des Filtrats. Nach Erreichen eines definierten Filtratvolumens wurde die Filtration gestoppt. In Versuchen zur Quantifizierung der Reversibilität des Foulings (Versuchskürzel: *Fouling* bzw. *Hybrid-Fouling*) wurde die Membran anschließend behutsam der Testzelle entnommen. Nachdem alle Teile der Zelle, welche mit dem Feedwasser in Kontakt standen, gereinigt wurden, wurde die Membran in umgekehrter Richtung, also mit der aktiven Membranschicht nach unten, wieder in die Zelle installiert und eine Rückspülung mit 50 mL des zuvor generierten Filtrats durchgeführt. Der Rückspüldruck entsprach in allen Versuchen dem jeweils zuvor verwendeten Filtrationsdruck. Im Anschluss wurde die Membran wiederum umgedreht und eine erneute Bestimmung der Reinstwasserpermeabilität durchgeführt. Anhand der Reinstwasserpermeabilitäten vor und nach dem Versuch und des Verlaufes der Filtratzunahme über die Zeit lassen sich, wie in Kapitel 4.7.1 beschrieben, charakteristische Größen zur Quantifizierung des Foulings und dessen Reversibilität ableiten.

Die Entnahme einer oder mehrerer Filtratproben erfolgte nach Verwerfen eines Erstfiltratvolumens von 20 mL. Je nach Versuchsreihe, Untersuchungsgegenstand und Gesamtfiltrationsvolumen wurden eine bis vier Proben über den Verlauf der Filtration entnommen und verschiedenen Analysen zugeführt (siehe Abschnitt 4.6).

Die in den jeweiligen Versuchsreihen verwendeten Membranen und spezifischen Filtrationsvolumen sind in Tabelle A.4 im Anhang B vermerkt.

4.3.2 Ultrafiltrationspilotanlage

Verwendete Membranen

In den Versuchen mit der Ultrafiltrationspilotanlage wurden ausschließlich Hohlfasermembranen des Typs *inge multibore*[®] 0.9 (*inge GmbH, DE*) eingesetzt (vgl. Tabelle 4.2). Dabei handelt es sich um eine hydrophilisierte Ultrafiltrationsmembran aus modifiziertem PES, welche eine nominelle, mittlere Porengröße von 0,02 μm aufweist, was einem ungefähren MWCO von 100 kDa entspricht. Jede Faser ($d = 4 \text{ mm}$) verfügt über sieben Feedkanäle mit einem Durchmesser von 0,9 mm, auf dessen innerer Mantelfläche sich die aktive Membranschicht befindet. Die Filtration verläuft vom Inneren der Hohlfaser nach außen (*inside-out*).

Moduldesign

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eigens für die hier durchgeführten Versuche zur Untersuchung der dynamischen Partikel-/Flockenverteilung über die Kapillarlänge, Membranmodule entwickelt und aus Einzelfasern des Membranherstellers hergestellt, welche vertikal in der Anlage angeordnet sind. Diese enthalten jeweils acht Einzelfasern mit einer Länge von je ca. 1,5 m, wodurch sich eine resultierenden Gesamtmembranoberfläche eines Moduls von ca. $0,20 \pm 0,01 \text{ m}^2$ ergibt. Die Enden der Membrankapillaren wurden mit Epoxidharz, welches auch für die Produktion der Industriemodule des Herstellers verwendet wird, in ein Rohrstück eingeklebt, um eine Trennung von Feed- und Filtratseite zu gewährleisten. Weiterhin wurden über die Länge der Kapillaren filtratseitig, also an der Außenseite der Fasern drei weitere Verklebungen gleicher Art eingebracht, wodurch die Filtratseite in vier hydraulisch voneinander getrennte Segmente unterteilt wurde. Die Feedkanäle innerhalb der Faser bleiben davon unbeeinflusst und weisen weiterhin einen gleichbleibenden Querschnitt über die gesamte Kapillarlänge auf. Im Ablauf jedes Filtratsegments ist ein Durchflusssensor und eine Probenahmestelle installiert, so dass sowohl die Verteilung des Fluxes über die Länge der Kapillare bei Filtration und Rückspülung detektiert als auch eine Probenentnahme aus den Einzelsegmenten durchgeführt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt sechs dieser Module hergestellt und in den Versuchen verwendet. Durch unterschiedliche Längen der eingebrachten Verklebungen, wichen die resultierenden Membranflächen zwischen den einzelnen Modulen leicht voneinander ab ($A_M = 0,20 \pm 0,01 \text{ m}^2$), was jedoch bei der Auswertung der Filtrationsdaten und der Berechnung der Permeabilität berücksichtigt wurde. Nach Fertigung des Moduls wurde dieses mit Reinstwasser befüllt und mindestens 24 Stunden darin gelagert, um eine vollständigen Benetzung mit Wasser und ein Quellen der Membran zu ermöglichen (Zeman und Zydney, 1996). Anschließend erfolgte eine Spülung mit 100 L Reinstwasser, um mögliche Rückstände aus dem Herstellungsprozess und die Konservierlösung zu entfernen. Die Integrität des jeweils in Betrieb befindlichen Moduls wurde bei Installation in der Anlage sowie in regelmäßigen Abständen durch einen feed-seitigen Druckhaltetest bei 2 bar nach Krause (2012) geprüft.

Aufbau und Funktionsweise der Pilotanlage

Die Ultrafiltrationsversuche im Pilotmaßstab wurden sowohl im Technikum des Institutes für Wasserressourcen und Wasserversorgung der TUHH als auch in einem Wasserwerk eines norddeutschen Wasserversorger mit einer vollautomatischen Ultrafiltrationsanlage durchgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit konzipiert und aufgebaut wurde (Abbildung 4.3). Ein R&I-Schema mit Angaben zu den in der Anlage verwendeten Komponenten befindet sich in Anhang B in Abbildung A.5.

Die Versorgung der Anlage mit Feedlösung erfolgte im Falle der Technikumsversuche durch den Anschluss eines Vorlagetankes (HD-PE, $V = 1000 \text{ L}$) bzw. im Falle des Betriebes im Wasserwerk durch eine ständig unter Druck stehende Reinwasserleitung, die mit einem Vorlagebehälter der Membrananlage ($V = 110 \text{ L}$) verbunden war, wobei dieser im Überlauf betrieben wurde, so dass ein ständiger Wasseraustausch stattfand.

Die Anlage wird bei konstantem Flux betrieben, welcher frei gewählt werden kann. Das Feedwasser wird aus dem Vorlagebehälter mithilfe einer Schneckenpumpe durch die Anlage gefördert. Nach Passieren der Zulaufpumpe wird dem Wasser mithilfe einer Schlauchpumpe das Flockungsmittel in vorgegebener Konzentration durch eine Injektionsstelle in die Mitte der Rohrleitung dosiert („in-

line“-Flockung), durch einen direkt dahinter befindlichen statischen Mischer eingemischt und durchströmt danach eine Rohrpassage mit variabler Aufenthaltszeit bis es zur Membran gelangt. Als Flockungsmittel wurden eine auf 2 bis 8 g $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ verdünnte, 40 %-ige Eisenchlorid-Lösung bzw. eine auf 1,9 g $\text{Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ angesetzte Aluminiumchlorid-Lösung verwendet. Um die Dosierung zu überprüfen, wurde die Lösung vor und nach jedem Versuch gewogen und die Menge des tatsächlich verbrauchten Flockungsmittels berechnet.

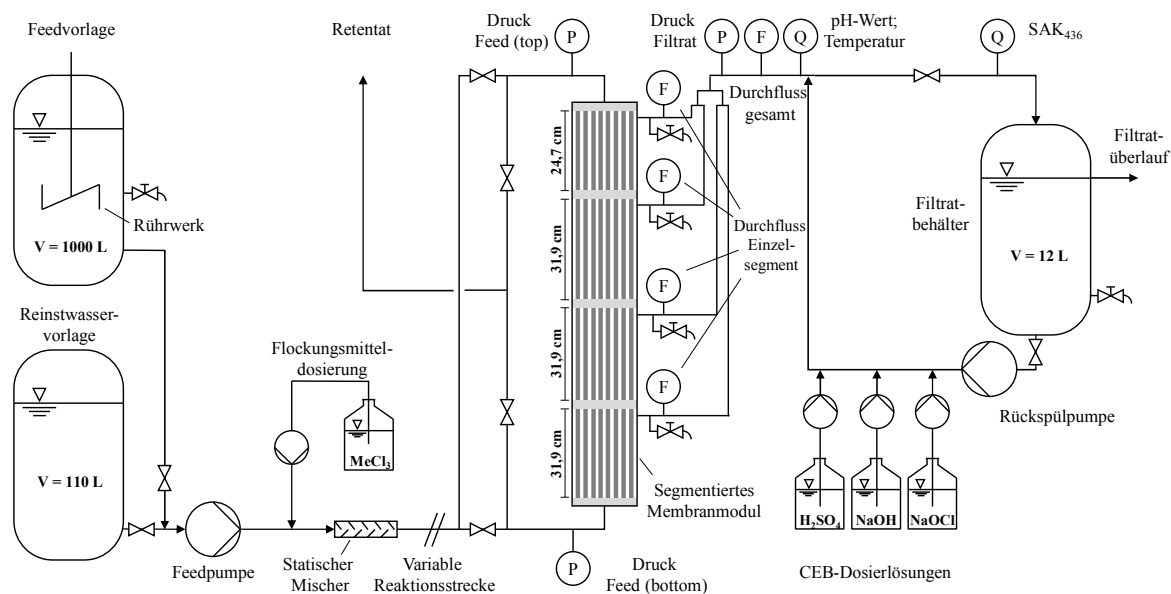


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der vollautomatischen Ultrafiltrationspilotanlage

Die Beschickung des Moduls kann von unten (*bottom-up*) oder von oben (*top-down*) erfolgen. Zur Quantifizierung des Foulings sind sowohl im oberen und unteren Zulauf der Kapillaren, als auch filtratseitig, digitale Drucksensoren installiert. Nach dem Passieren der Membran wird das Wasser in einem Filtratbehälter ($V = 12 \text{ L}$) mit Überlauf gesammelt. In frei wählbaren Intervallen wird die Anlage mit vorher produziertem Filtrat mit Hilfe einer Zahnradpumpe zurückgespült, wobei auch dabei zwischen einer Spülung nach oben (*top-out*) oder unten (*bottom-out*) aus dem Membranmodul oder einer Kombination aus beidem entschieden werden kann. Zur zusätzlichen Reinigung der Membran kann eine chemisch-unterstützte Rückspülung (CEB) automatisch durchgeführt werden, wobei die Zugabe von Schwefelsäure (H_2SO_4), Natronlauge (NaOH) oder Natriumhypochlorid (NaOCl) mittels Membranpumpen in den Rückspülstrom möglich ist. Die Verrohrungen, Handventile und alle weiteren Fittings der Anlage bestehen aus intransparentem PVC-U (Georg Fischer GmbH, DE). Diese und alle weiteren Anlagenkomponenten, welche mit dem Medium in Kontakt stehen, wurden zur Entfernung eventuell auftretender Biofilme und Partikel-/Flockenablagerungen regelmäßig mechanisch gereinigt und ausgiebig mit Reinstwasser gespült.

Die Anlage wird über eine in LabVIEW (National Instruments, TX, US) implementierte Steuerung bedient, welche einen vollautomatischen und kontinuierlichen Anlagenbetrieb ermöglicht.

Versuchsdurchführung

In den Versuchen mit der UF-Pilotanlage standen vor allem die Untersuchung der Foulingentwicklung beim Einsatz des Membranhybridverfahrens unter realen Betriebsbedingungen und unter Verwendung von, in der Trinkwasseraufbereitung häufig verwendeten, Kapillarmembranen sowie die

Langzeitstabilität der NOM-Entfernung im Fokus. Die Versuche lassen sich unterteilen in eintägige „Kurzzeitversuche“, welche im Technikum des Institutes für Wasserressourcen und Wasserversorgung der TUHH durchgeführt wurden und, auch aufgrund der begrenzten Wassermenge, innerhalb eines Tages abgeschlossen waren, und „Dauerversuche“, für die die Pilotanlage kontinuierlich über mehrere Tage bzw. Wochen im Technikum bzw. in einem Wasserwerk betrieben wurde.

Vor jedem Versuch bzw. einer Versuchsreihe erfolgten eine ausgiebige Spülung der gesamten Anlage mit Reinstwasser und eine Bestimmung der Reinstwasserpermeabilität bei gleichem Flux, welcher auch im nachfolgenden Versuch verwendet wurde. Im Anschluss wurde die Feedpumpe mit einem mit dem zu verwendenden Wasser gefüllten Vorratsbehälter verbunden und alle feed-seitigen Bauteile, Rohre und Einbauten der Anlage durch manuellen Betrieb mit der Versuchslösung gespült, um eine Beeinflussung der Ergebnisse durch eventuell verbliebene Reinstwasserreste zu vermeiden. Jeder Versuch umfasste eine definierte Anzahl von Filtrationszyklen mit Rückspülung sowie eine abschließende chemische Reinigung (CEB). Die Rückspülung erfolgte in allen Versuchen bei einem Flux von $230 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und variabler Dauer. Um nach jedem Versuch die Ausgangspermeabilität wieder herzustellen, wurde das jeweils verwendete Membranmodul einer chemischen Reinigung zunächst mit NaOH und anschließend mit H_2SO_4 unterzogen. Während des CEBs wurde für 120 s eine Filtratrückspülung bei einem Flux von $120 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ durchgeführt, wobei die jeweilige Chemikalie direkt in den Rückspülstrom dosiert wurde. Die basische Reinigung erfolgte bei einem pH-Wert von ca. 12, die saure Reinigung bei einem pH-Wert von ca. 2. Die ins Modul gespülte Lösung verblieb für eine Einwirkzeit von 15 bis 60 min im Membranmodul und wurde nach dieser Zeit wiederum mit Filtrat für 80 s bei einem Flux von $230 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ aus dem System gespült. Nach Abschluss eines Versuches (Kurzzeitversuche) bzw. einer Versuchsreihe (Dauerversuche) erfolgte eine erneute Bestimmung der Reinstwasserpermeabilität bei dem im Versuch verwendeten Flux. Im Falle des Nichterreichens der Anfangspermeabilität wurde die chemische Reinigung wiederholt. Ergab sich eine dauerhafte, irreversible Abnahme der Ausgangspermeabilität, wurde das Modul ausgetauscht.

Für die Kurzzeitversuche mit inline-Flockung wurde vorwiegend GW6.4 verwendet, um den Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Foulingentwicklung isoliert und ohne Beeinflussung durch veränderte Wasserqualitäten zu untersuchen. Zur Untersuchung des Foulingverhaltens verschiedener Wässer ohne FM-Dosierung wurden zusätzliche Kurzzeitversuche mit GW2, GW3, OW und MW1 durchgeführt. Für die Dauerversuche wurde die UF-Pilotanlage zum einen im Wasserwerk eines norddeutschen Versorgers mit hohen NOM-Konzentrationen im Rohwasser installiert und für mehrere Monate kontinuierlich betrieben. Während der Untersuchungen wurden, durch Betrieb unterschiedlich belasteter Brunnen/Brunnengalerien, insbesondere im Hinblick auf die Quantität der organischen Stoffe unterschiedliche Feedwasserbeschaffenheiten (GW6.1–GW6.4) zur Verfügung gestellt. In weiteren Dauerversuchen zur Untersuchung der NOM-Entfernungsleistung und des Filtrationsverhaltens wurde die UF-Pilotanlage im Technikum des Institutes für Wasserressourcen und Wasserversorgung der TUHH für eine Woche kontinuierlich mit GW3 betrieben.

In Abhängigkeit von Versuchsziel und verwendetem Wasser wurden der Flux, die Länge eines Filtrationszyklus, die Rückspüldauer, die Flockungsmittelart, -konzentration und –aufenthaltszeit, die Beschickungs- und Rückspülrichtung des Moduls sowie das Intervall eines CEB sowie Einspül-, Einwirk- und Ausspülzeit variiert. Die jeweils gewählten Parameter sind in Tabelle A.5 (Kurzzeitversuche) bzw. Tabelle A.6 (Dauerversuche) im Anhang B spezifiziert und werden bei der Darstellung der Ergebnisse jeweils angegeben.

In jedem Versuch wurden mindestens eine Probe des Feedwasser sowie, abhängig von Untersuchungsgegenstand und Dauer des Versuches, mehrere Stich- und Mischproben des Filtrats aus verschiedenen Filtrationszyklen entnommen und den Analysen zugeführt (siehe Abschnitt 4.6). Nach ausgewählten Zyklen wurde zudem das Rückspülwasser komplett aufgefangen und darin die Trübung sowie die Gesamtkonzentration des jeweils eingesetzten Flockungsmittels (Fe bzw. Al) nach Königswasseraufschluss bestimmt. In Versuchen zur Untersuchung von Flockentransport und Deckenschichtverteilung (siehe Kapitel 9) wurden einzelne automatische Rückspülungen des Membranmoduls durch eine manuelle, sukzessive Rückspülung der einzelnen Modulsegmente ersetzt, um die Verteilung des FM über die Länge der Membrankapillare zu quantifizieren. In allen vier so erhaltenen Proben wurden die Trübung und die Metallkonzentration bestimmt.

4.4 Weitere Versuche

Zusätzlich zu den o.g. Flockungs- und Foulingversuchen wurden weitere Versuche mit den natürlichen und synthetischen Wässern durchgeführt, um deren Beschaffenheit weitergehend zu charakterisieren und mögliche Abhängigkeiten des Prozesses von anderen Randbedingungen (z. B. Wasserbeschaffenheit, Membraneigenschaften) isoliert zu betrachten.

4.4.1 Größenfraktionierung der NOM

Zur Charakterisierung der Größenverteilung der organischen Wasserinhaltsstoffe wurden alle Wässer einer sequentiellen Fraktionierung in der Amicon®-Membranfiltrationsanlage mittels Membranen unterschiedlichen MWCOs unterzogen (Versuchskürzel: *Fraktionierung*). Dafür wurden Membranen mit einer molekularen Ausschlussgrenze von 150 und 20 kDa (Typ: UP150 bzw. UP020; TMP = 1 bzw. 2 bar; PES; Microdyn-Nadir, Wiesbaden, Germany); 10, 5 und 1 kDa (Typ: Ultracell 10 kDa, 5 kDa, 1 kDa; TMP = 1,0/1,5/2,0 bar; CA; Millipore, Billerica, Massachusetts, USA) sowie 0,4 kDa (Typ: NF 270; TMP = 5 bar; PA; DOW Chemicals, Midland, Michigan, USA) verwendet. Nach Benetzung, Quellung und Spülen der Membranen (siehe Abschnitt 4.3.1) wurden 200 mL des jeweiligen Versuchswasser bei Raumtemperatur ($T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) in die mit der entsprechenden Membran bestückten Testzelle gefüllt und durch Anlegen des oben angegebenen TMP durch die Membran filtriert. Zur Bestimmung des Rückhaltes wurde eine Mischprobe des Filtrats jeder Membran zwischen 5 und 55 mL entnommen und den jeweiligen Analysen zugeführt.

4.4.2 Einfluss der Membraneigenschaften auf die Adsorption von Huminstoffen

Um das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen NOM und gängigen Membranmaterialien zu quantifizieren, wurden statische Adsorptionstests mit Modellwässern (MW1) und allen in Tabelle 4.2 aufgeführten Membranen durchgeführt. Dazu wurden Lösungen der Huminsäuren der Firma Roth in Konzentrationen von 0; 2; 4; 10; 20 und 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{DOC} = 0,0; 0,25; 0,5; 1,5; 3,0$ bzw. $6,0 \text{ mg C}\cdot\text{L}^{-1}$) jeweils ohne ionischen Hintergrund sowie unter Anwesenheit einer für Grundwässer typischen Ionenstärke von $7,26\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ durch Zugabe von NaCl ($2,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) und CaCl₂ ($1,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) hergestellt. In allen Lösungen wurde der DOC, der SAK₂₅₄ und der SAK₄₃₆ bestimmt.

Im Anschluss wurden die fünf Amicon®-Zellen jeweils mit dem gleichen Membrantyp bestückt und die Reinstwasserpermeabilitäten bestimmt. Im Falle der inge multibore®-Hohlfasermembranen, wurden die Versuche mit gleichen Volumina und gleicher Membranfläche in einer Schliffstopfenflasche durchgeführt. Anschließend wurden 100 mL der jeweiligen Huminstofflösung in die Zellen bzw.

Flaschen gegeben und, ohne Anlegen eines TMPs, für 3 h unter leichtem Rühren dort belassen. Vorversuche haben sowohl gezeigt, dass es nach dieser Zeit zu keiner Änderung der Konzentration im Überstand mehr kommt, die Adsorption sich also im Gleichgewicht befindet, als auch, dass die Adsorption an den Wänden der Testzellen vernachlässigt werden kann und zu keiner Beeinflussung der Ergebnisse beiträgt. Nach 3 h wurde der Überstand entnommen und darin die organischen Summenparameter (DOC, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆) bestimmt. Aus der Differenz zwischen Konzentration in der Ausgangslösung und Konzentration nach Gleichgewichtseinstellung wurde die Beladung der Membran berechnet und als Adsorptionsisotherme dargestellt. Zur Beschreibung der experimentellen Daten wurde das Isothermenmodell von Langmuir herangezogen und nach Sontheimer (1985) auf die Daten angepasst. Im Anschluss an den Versuch wurde erneut die Reinstwasserpermeabilität der Membranen bestimmt, um die Beeinflussung durch die adsorbierten Huminstoffe zu quantifizieren.

4.5 Chemikalien

Eine Übersicht aller im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien befindet sich zusammen mit der jeweiligen Produktnummer, dem Hersteller und ggf. zusätzlichen Informationen in Tabelle A.7 im Anhang B.

4.6 Analytik

Die in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden, die dafür verwendeten Geräte sowie Details zur Durchführung sind in Tabelle A.8 zusammengefasst. Für eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise bei der Durchführung der Analysen wird auf die entsprechenden DIN-Normen bzw. die angegebene Literatur verwiesen.

Alle Proben wurden unmittelbar nach der Probenahme analysiert. War dies in Einzelfällen nicht möglich, wurden die Proben bis zur Analyse bei 4 °C unter Ausschluss von Licht gelagert. Für die Analyse der gelösten Stoffe (DOC, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆, LC-OCD, Fluoreszenzspektroskopie, Anionen und Kationen) wurde die Proben vor der Analyse über 0,45 µm (Art.-Nr. 514-0065, VWR, US) filtriert.

4.7 Methoden

4.7.1 Datenauswertung

Datenauswertung und Darstellung

Die Auswertung aller Daten inklusive Berechnungen und grafischer Darstellung erfolgte mit den Statistikprogrammen Microsoft Excel 2013 (Microsoft, Albuquerque, NM, US), OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, US), Matlab 9.2.0 R2017a (The MathWorks Corporation, Natick, MA, US) oder RStudio 0.97.318 (RStudio, Boston, MA, US).

LC-OCD Darstellung und Quantifizierung

Die Darstellung der LC-OCD-Chromatogramme erfolgte mit Microsoft Excel 2013 (Microsoft, Albuquerque, NM, US) nach Basislinienkorrektur, durch Abzug des Mittelwertes des Signals zwischen

15-30 min Retentionszeit. Die Integration der Chromatogramme zur Quantifizierung des DOC, des CDOC sowie der charakteristischen Fraktionen (Biopolymere, Huminstoffe, Building Blocks, niedermolekulare Säuren und Neutralstoffe) erfolgte mit der Software ChromCalc (DOC-Labor Dr. Huber, Karlsruhe, DE).

Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Matrizen (FEEM)

Die Analyse der mittels des Fluoreszenzspektrometers gewonnenen Anregungs-Emissions-Matrizen (FEEM, engl. *fluorescence-excitation-emission-matrix*) erfolgte mit der Software OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, US). Dabei erfolgte eine Korrektur des Inner-Filter-Effektes, sowie der Raman-Streuung erster und zweiter Ordnung durch Subtraktion der Reinstwasser-FEEM von dem der Probe. Für eine ausführliche Beschreibung der Effekte sowie der Möglichkeiten für deren Korrektur sei auf die Arbeiten von Lakowicz (2006) und Larsson et al. (2007) verwiesen. Die Darstellung der FEEM erfolgte mit RStudio 0.97.318 (RStudio, US).

Korrelationsanalysen

Zur Identifikation möglicher Zusammenhänge zwischen den NOM-Charakteristika, der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Wässer und deren Verhalten bei der Aufbereitung durch das Membranhybridverfahren Flockung-UF wurden an verschiedenen Stellen in dieser Arbeit Korrelationsanalysen durchgeführt. Im Rahmen der Analyse wird für jedes Paar von Eingangsparametern einerseits ein Korrelationskoeffizient generiert, welcher Werte zwischen -1 und 1 annehmen kann. Je größer der Betrag des Koeffizienten, desto stärker die mögliche Abhängigkeit beider Parameter, während das Vorzeichen angibt, ob es sich um einen positiven oder negativen Zusammenhang handelt. Zum anderen erhält man den p-Wert der Korrelation, welcher Werte von 0 bis 1 annehmen kann und, in Abhängigkeit des gewählten Signifikanzniveaus (z. B. 5 %, 1 %, 0,1 %), die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass zwischen den Eingangsparametern ein Zusammenhang existiert. Dies ist der Fall, wenn der p-Wert einen kleineren Wert, als das festgelegte Signifikanzniveau (z. B. 5 % = 0,05) annimmt.

Die Korrelationsanalysen in dieser Arbeit wurden mit Matlab 9.2.0 R2017a (The MathWorks Corporation, Natick, MA, US) und den dort hinterlegten Standardfunktionen durchgeführt. Zur Analyse der Daten in dieser Arbeit wurde zum einen der Pearson Korrelationskoeffizient R_P verwendet, welcher zur Beschreibung eines linearen, monotonen Zusammenhangs normalverteilter Daten herangezogen werden kann und nach

$$R_P = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (4.1)$$

R_P = Pearson Korrelationskoeffizient / (-)
 x_i, y_i = Datenpaar i / (-)
 $\bar{x}; \bar{y}$ = Mittelwert aller x bzw. y / (-)

berechnet wird.

Zur Identifikation möglicher nichtlinearer, monotoner Abhängigkeiten wurde des Weiteren der Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman R_S verwendet. Zu dessen Bestimmung werden den verwendeten Daten Rangplätze zugeordnet, die sich nach deren relativer Größe richten. Für jedes Paar von Eingangswerten wird die Differenz der Rangplätze bestimmt und daraus der Spearman-Korrelationskoeffizient gemäß

$$R_S = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n \Delta z_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad (4.2)$$

R_S = Spearman Korrelationskoeffizient / (-)
 z_i = Rangplatz des Datenpunktes i / (-)
 n = Anzahl der Datenpaare / (-)

berechnet. Für beide Korrelationskoeffizienten wurde ein Signifikanzniveau von 5 % verwendet. Generell ist zu bemerken, dass ein hoher Wert eines Korrelationskoeffizienten nicht zwangsläufig bedeutet, dass tatsächlich auch ein kausaler Zusammenhang zwischen zwei Größen besteht. Ebenso wenig bedeutet ein Korrelationskoeffizient von 0, dass keine Korrelation vorliegt, da es sich auch um einen nichtmonotonen Zusammenhang handeln könnte. Eine Korrelationsanalyse kann nur eine erste Indikation liefern, die unbedingt eine gewissenhafte Untersuchung und die Konsultation der theoretischen Hintergründe für die Interpretation erfordert. Für weitere Hintergründe zu den Korrelationsanalysen und den zugrunde liegenden Annahmen sei z. B. auf die Werke von Chok (2010), Kuckartz et al. (2013) und Stahel (1995) verwiesen.

Unified Membrane Fouling Index (UMFI)

Um das Foulingverhalten während der UF verschiedener Wässer mit den unterschiedlichen in dieser Arbeit verwendeten Membransystemen und bei variierenden Betriebsbedingungen auf einheitliche Weise auszuwerten und zu quantifizieren, wurde der von Huang et al. (2008) eingeführte Unified Membrane Fouling Index (UMFI) verwendet. Dieser, auf einer überarbeiteten Version des Hermia-Modells (Hermia, 1982) basierende und auch für Betrieb bei konstantem Filtratfluss anwendbare Ansatz, beruht auf der Annahme, dass der Rückhalt von Stoffen nicht von der Filtrationszeit abhängt und der Filtrationswiderstand linear mit dem filtrierten Wasservolumen ansteigt. Für eine detaillierte Beschreibung des UMFI sowie der von den zugrunde liegenden Modellen ausgehenden Herleitung sei auf die Veröffentlichungen von Huang et al. (2008) und Nguyen et al. (2011) verwiesen.

Um das Konzept des UMFI auf verschiedene Membranen und Betriebszustände anzuwenden, wird die normierte Permeabilität K'_W und das bereits eingeführte flächenspezifische Filtratvolumen $V_{f, \text{spez}}$ (in $L \cdot m^{-2}$) herangezogen. Zur Berechnung der normierten Permeabilität zu einem bestimmten Zeitpunkt t der Filtration wird die dabei vorliegende Permeabilität $K_W(t)$ auf eine geeignete Startpermeabilität $K_{W,0}(t)$, z. B. eines Zyklus oder die Reinstwasserpermeabilität vor dem Versuch, bezogen:

$$K'_W(t) = \frac{K_W(t)}{K_{W,0}} = \frac{J(t)}{J_0} \frac{TMP_0}{TMP(t)} \quad (4.3)$$

$J(t)$ = Flux zum Zeitpunkt t / ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
 J_0 = Startflux zum Zeitpunkt $t = 0$ / ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
 $TMP(t)$ = TMP zum Zeitpunkt t / (bar)
 TMP_0 = TMP zum Zeitpunkt $t = 0$ / (bar)

Bei einem linearen Anstieg des Filtrationswiderstandes kann der Verlauf der Permeabilität über das (flächen-)spezifische Filtratvolumen, unter Einführung des konstanten UMFI, wie folgt beschrieben werden:

$$K_W(t) = \frac{K_{W,0}}{1 + UMFI \cdot V_{f, \text{spez}}(t)} \quad (4.4)$$

Mit Gleichung (4.3) ergibt sich durch Umformen die lineare Gleichung

$$\frac{1}{K'_W(t)} = 1 + \text{UMFI} \cdot V_{f,\text{spez}}(t) \quad (4.5),$$

welche die Grundlage zur Ermittlung des UMFI aus experimentell ermittelten Daten, durch lineare Regression der inversen normierten Permeabilität und dem spezifischen Filtratvolumen, darstellt.

In der vorliegenden Arbeit wurde der UMFI sowohl für die Quantifizierung des Gesamtfouling (UMFI_{ges}), also die Summe aus hydraulisch reversiblen, hydraulisch irreversiblen und chemisch irreversiblen Fouling, als auch des hydraulisch irreversiblen Fouling (UMFI_{hi}) angewendet. Der UMFI_{ges} wurde aus Daten eines Filtrationszyklus berechnet und beschreibt somit den Permeabilitätsverlust ohne Rückspülung. Im Falle von Versuchen mit mehreren Filtrationszyklen (Pilotanlage) wurde ein Mittelwert der UMFI_{ges} aller Filtrationszyklen berechnet. Für den UMFI_{hi} werden Daten eines gesamten Versuches, also eines oder mehrerer Filtrations-Rückspülzyklen, verwendet, wobei eine lineare Regression der auf die Ausgangspermeabilität der Membran vor dem Versuch normierten Startpermeabilität nach den Rückspülungen durchgeführt wurde. Für beide Parameter erfolgte die lineare Regression ohne Vorgabe des y-Achsenabschnittes.

4.7.2 Modelle

Im Rahmen einer Projektarbeit am Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung wurde unter Verwendung der Software Matlab (Version 9.2.5.X R2017a, The MathWorks Corporation, Natick, MA, US) ein Modell des, im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, segmentierten Membranmoduls entworfen, mit dem die Berechnung der theoretischen Flussverteilung in einer vertikal angeordneten, von innen nach außen betriebenen Kapillarmembran simuliert werden kann (Pohl, 2016). Dieses wurde zur Untersuchung der Effekte verschiedener Foulingmechanismen auf die Fluxdynamik entlang der Kapillare und zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse in Kapitel 9 herangezogen. Die dem Modell zugrunde liegenden theoretischen Überlegungen sowie eine detaillierte Beschreibung des Modells sind in der Arbeit von Dagmar Pohl (2016) vollständig dokumentiert und werden an dieser Stelle nur zusammenfassend dargestellt.

Die Fluidichte und die dynamische Viskosität wurden im Modell einem Wasser mit einer Temperatur von 20 °C gleichgesetzt (998,21 kg·m⁻³; 0,001 Pa·s). Es werden vier in Reihe geschaltete Einzelkanäle gleicher Dimensionen, wie die der in den experimentellen Untersuchungen verwendeten Inge multibore® 0.9 Kapillarmembranen (siehe Tabelle 4.2), modelliert, wobei die Länge eines Feedkanals der Länge eines Filtratsegments entspricht (siehe Kapitel 4.3.2). Die Permeabilität der Membran wird, wenn nicht anders vermerkt, standardmäßig auf 700 L·h⁻²·h⁻¹ gesetzt.

Im Modell wird Fluss und Druck innerhalb der Kapillare sowie der filtratseitige Gegendruck gekoppelt berechnet. Eine schematische Darstellung des verwendeten Algorithmus findet sich in Abbildung A.6 im Anhang B. Variable Eingangsgrößen des Modells sind der aus dem verwendeten Gesamtfluss berechnete Eingangsvolumenstrom ($\dot{V}_{in,1}$) und der filtratseitige Ausgangsgegenndruck. Letzterer entspricht dem Druck an dem Punkt, an welchem die Filtratströme der Einzelsegmente in der Anlage wieder zusammengeführt werden und kann nahezu beliebig gesetzt werden, da dieser zwar die absoluten Drücke in den Kapillarsegmenten beeinflusst, jedoch nicht die relative Fluxverteilung, welche das Ergebnis der Modellberechnungen darstellt. Die filtratseitigen Drücke der Einzelsegmente ($p_{p,i}^0$) werden zunächst gleich dem Gesamtgegenndruck auf der Filtratseite gesetzt. In Abhängigkeit zum Eingangsvolumenstrom und dem filtratseitigen Gegendruck wird ein Wert für den

Eingangsdruck ($p_{in,1}^0$) geschätzt. Durch numerische Integration einer modifizierten Hagen-Poiseuille-Gleichung unter Berücksichtigung des durch Filtration entlang der Kapillare abnehmenden Gesamtvolumenstroms wird in Abhängigkeit des vorgegebenen Eingangsdruckes der Druck als treibende Kraft an jedem Punkt innerhalb der Kapillare berechnet, woraus sich wiederum die Fluxverteilung im ersten Kapillarsegment ableitet. Zur Berechnung des Eingangsdruckes des nächsten Segments wird der Druckverlust (nach Hagen-Poiseuille) innerhalb des zwischen den Segmenten befindlichen Pottings berücksichtigt und vom Ausgangsdruck des vorhergehenden Segments abgezogen. Der verbleibende Feedvolumenstrom (Differenz zwischen Eingangsvolumenstrom und Filtratvolumenstrom der vorherigen Segmente) entspricht dem Eingangsvolumenstrom des nächsten Segments. So wird ein (vorläufiger) Gesamtfiltratstrom berechnet. Aufgrund des dead-end Betriebes müssen beide Ströme letztlich den gleichen Wert annehmen. Weicht diese um mehr als 10^{-5} vom Eingangsvolumen ab, wird, abhängig davon, ob die Differenz positiv oder negativ war, der Eingangsdruck unter Berücksichtigung des zuvor verwendeten Druckes erneut abgeschätzt und zur Neuberechnung der Filtratfluxe genutzt, bis die Massenbilanz erfüllt ist.

Mit den so ermittelten, konsistenten Filtratflüssen wird die Berechnung der filtratseitigen Drücke der Einzelsegmente unter Berücksichtigung des filtratseitigen Gesamtgedruckes (Gleichung von Bernoulli) sowie des jeweiligen Druckverlustes bei gegebener Strömungsgeschwindigkeit vorgenommen. Wenn die berechneten Drücke dabei um mehr als 10^{-5} vom vorhergehenden Iterationsschritt abweichen, wird die Berechnung erneut von vorne durchgeführt, wobei der Eingangsdruck des ersten Segments in Abhängigkeit des filtratseitigen Gegendruckes des ersten Segments neu geschätzt wird. Die Iteration ist beendet, wenn sowohl die Massenbilanz zwischen Eingangs- und Gesamtfiltratvolumenstrom aufgeht, als auch die filtratseitigen Gegendrucke konsistent sind. Als Ergebnis wird die Volumenstrom pro Segment erhalten, welcher unter Einbeziehung der jeweiligen Fläche, die Fluxverteilung über die Kapillarlänge ergibt.

5 Charakterisierung der NOM aus reduzierten Grundwässern

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 13 Wässer untersucht. Dabei handelte es sich um zehn natürliche Wässer des norddeutschen Flachlandes. Darunter neun aufbereitete, reduzierte Grundwässer, welche durch Belüftung und Schnellfiltration aufbereitet wurden (GW1 - GW6.4) und ein Oberflächenwasser (OW1) sowie drei aus kommerziell erhältlichen Huminstoffextrakten hergestellte Modellwässer (MW1–MW3). Details zu Probenahmestandorten und Aufbereitung der natürlichen Wässer bzw. dem Vorgehen bei der Herstellung der Modellwässer finden sich in Kapitel 4.1. Für die verwendeten Grundwässer sind die mittleren Filtertiefen der Brunnen und Informationen zu den lokal vorliegenden geologischen Verhältnissen der jeweiligen Grundwasserleiter sowie Details zu den Aufbereitungsanlagen der beprobten Wasserwerke im Anhang B in Tabelle A.3 aufgeführt.

5.1 Chemische Zusammensetzung der Wässer

Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die chemische Zusammensetzung aller verwendeten Wässer. Im Anhang C in Tabelle A.9 sind für alle Wässer zudem die Konzentrationen ausgewählter Anionen und Kationen sowie weitere im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Charakteristika dargestellt.

Tabelle 5.1: Beschaffenheit aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wässer

Wasser / -	pH-Wert / -	Elektr. Lf / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$K_{s\ 43}$ / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_{s\ 82}$ / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	TOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	DOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	HS-Anteil / %	SAK ₂₅₄ / m^{-1}	SUYA / $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	SAK ₄₃₆ / m^{-1}	SSAK ₄₃₆ * / $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
GW1	8,2	494	2,7	0,1	4,7	4,7	73	17,0	3,6	0,92	0,20
GW2	7,8	406	2,4	0,1	3,4	3,3	81	13,6	4,1	1,30	0,37
GW3	7,8	589	2,7	0,1	5,0	4,8	74	17,6	3,6	0,91	0,19
GW4	7,7	416	1,6	0,1	10,6	10,5	75	27,7	2,6	0,87	0,08
GW5	7,8	600	4,1	0,4	4,9	4,9	75	13,2	2,7	0,43	0,09
GW6.1	7,8	852	3,7	0,2	5,4	5,4	71	14,4	2,7	0,49	0,09
GW6.2	7,6	850	3,6	0,3	5,0	5,0	69	13,0	2,6	0,39	0,08
GW6.3	7,8	820	3,5	0,2	5,4	5,3	75	15,4	2,8	0,49	0,09
GW6.4	7,8	770	3,8	0,2	6,1	5,9	86	17,3	2,9	0,55	0,09
OW1	8,0	966	n.b.	n.b.	5,3	5,2	68	14,6	2,8	0,63	0,12
MW1	7,5	337	n.b.	n.b.	6,3	6,2	72	44,2	7,1	8,39	1,35
MW2	7,6	338	n.b.	n.b.	4,3	4,2	79	16,9	4,0	1,28	0,30
MW3	8,1	342	n.b.	n.b.	5,0	2,3	78	26,8	11,9	4,77	2,11

* SSAK₄₃₆ = spezifischer, auf den DOC bezogener, SAK₄₃₆; n.b. = nicht bestimmt

Alle hier verwendeten, aufbereiteten Grundwässer weisen pH-Werte zwischen 7,5 und 8,2 auf. Legt man das Klassifizierungssystem nach Scherer et al. (1998) zugrunde, entsprachen diese vor der Aufbereitung dem anoxisch-reduziertem Typ RG 1 (GW3) oder dem anoxisch-anaeroben Übergangstyp RG 1/2 (GW1, GW2, GW4–GW6.4). Sie weisen hinsichtlich der Mineralisierung jedoch einige Unterschiede auf. Die Wässer, welche küstennah aus regenwassergespeisten Süßwasserlinsen gewonnen wurden (GW1–GW3), zeigen erwartungsgemäß geringere elektrische Leitfähigkeiten. Das dominierende Ionenpaar besteht hierbei aus Natrium und Chlorid. Dies ist vermutlich auf Salzwasserintrusionen in die Süßwasserlinse durch die angelegten Potentialdifferenzen bei Förderung der Brunnen zurückzuführen. Diese Wässer sind weiterhin durch geringe bis mittlere Pufferkapazitäten ($K_{S\ 4,3} = 2,4\text{--}2,7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) gekennzeichnet. Die Wässer aus dem Raum Berlin-Brandenburg (GW5–GW6.4) zeigen einen höheren Mineralisierungsgrad (elektr. Lf = 600 - 850 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) und eine größere Säurekapazität ($K_{S\ 4,3} = 3,5\text{ - }4,1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Hier dominieren Calcium als Kation und sowohl Chlorid als auch Sulfat als Anion die Ionenzusammensetzung, welche bekanntlich eiszeitlichen Kalkablagerungen entstammen, die beim Tauen der Gletscher in den Grundmoränen verblieben. GW4 entstammt einem Grundwasserleiter des Aller-Urstromtal mit mächtigen Einlagerungen fossilen Holzes. Es enthält im Vergleich aller Grundwässer die geringste Konzentration der gemessenen Ionen und eine damit verbundene relativ geringe elektrische Leitfähigkeit (420 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) und Pufferkapazität ($K_{S\ 4,3} = 1,6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Auch hinsichtlich der Qualität und Quantität der NOM weisen die natürlichen Wässer deutliche Unterschiede auf, wobei Gesamtkonzentrationen an organischen Stoffen (TOC) zwischen 3,4 $\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$ (GW1) und 10,6 $\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$ (GW4) detektiert wurden. In den aufbereiteten Grundwässern liegt erwartungsgemäß nur ein sehr kleiner Teil der organischen Substanzen partikulär vor (Differenz TOC zu DOC $\leq 0,2\text{ mg C}\cdot\text{L}^{-1}$), was auf den hohen Partikelrückhalt bei der Untergrundpassage und der Aufbereitung durch Filtration zurückzuführen ist. Der SAK₂₅₄ der Wässer liegt zwischen 13,0 m^{-1} (GW6.2) und 27,7 m^{-1} (GW4), der SAK₄₃₆ zwischen 0,39 m^{-1} (GW6.2) und 1,30 m^{-1} (GW2). Fünf der neun untersuchten aufbereiteten Grundwässer überschreiten damit den Grenzwert der TrinkwV (2001) für den SAK₄₃₆ von 0,5 m^{-1} deutlich, die übrigen liegen nur knapp darunter, was den Handlungsdruck verdeutlicht, welcher auf den betroffenen Versorgern liegt. Bezieht man die UV-Absorption (SAK₂₅₄) bzw. die Gelbfärbung (SAK₄₃₆) auf die DOC-Konzentration des jeweiligen Wassers, ergeben sich spezifische Größen (SUVA bzw. SSAK₄₃₆). Diese lassen sowohl Rückschlüsse auf die Qualität (z. B. Aromatizität, Hydrophobizität) der organischen Stoffe als auch deren Entfernbareit durch Flockung zu (Edzwald und Tobiason, 1999; Archer und Singer, 2006; Bose und Reckhow, 2007). Der DOC des GW2 weist unter den natürlichen Wässern mit einer SUVA von 4,1 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ und einem SSAK₄₃₆ von 0,37 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ den sowohl höchsten spezifischen Anteil an chromophoren Gruppen als auch färbungsverursachenden Bindungen auf. Dies lässt auf eine hohe Aromatizität und indirekt auch hohe Hydrophobizität der organischen Stoffe schließen. GW1 und GW3 zeigen im Vergleich dazu leicht geringe Werte für beide Parameter. Für alle drei Wässer ist nach Edzwald und Tobiason (1999) mit einer SUVA von 4 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ oder nur leicht darunter jedoch eine hohe Eliminationsleistung durch eine Flockung zu erwarten. Alle weiteren natürlichen Wässer (GW4–GW6.4, OW1) weisen geringere Aromatizitäten des DOC auf und lassen bezüglich ihrer spezifischen UV-Absorption (SUVA = 2,6 bis 2,9 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) eine mittlere Flockbarkeit erwarten.

Die hier verwendeten NOM- bzw. Huminstoffextrakte (MW1–MW3), welche in der Literatur häufig als Repräsentanten der NOM natürlicher Wässer eingesetzt werden, unterscheiden sich deutlich von den natürlichen Wässern. Insbesondere die aus Braunkohle extrahierten Huminsäuren (MW1) der Firma Roth und die aus Boden gewonnen Huminsäuren der Firma Aldrich weisen mit einer SUVA

von 7,1 bzw. 11,9 L·mg⁻¹·m⁻¹ und einem SSAK₄₃₆ von 1,35 bzw. 2,11 L·mg⁻¹·m⁻¹ um ein Vielfaches höhere Aromatizitäten als die Grundwässer auf. Verglichen mit Huminstoffen natürlicher Wässer, welche häufig durch die Anwesenheit kleinerer Fulvinsäuren dominiert sind (Sutzkover-Gutman et al., 2010; Eifler, 2005), weisen die als Modellstoffe genutzten Extrakte einen hohen Anteil an höhermolekularen Huminsäuren deutlich größerer Aromatizität und spezifischer spektraler Absorption auf (Taniguchi et al., 2003; Malcolm, 1990; Esteves et al., 2009).

5.2 Größenverteilung der NOM

Zur Charakterisierung der Größenverteilung der organischen Wasserinhaltsstoffe wurden alle Wässer einer sequentiellen Fraktionierung mittels Membranen unterschiedlichen MWCO von 0,4 bis 150 kDa unterzogen (siehe Kapitel 4.4). In allen Filtratproben wurde die DOC-Konzentration, der SAK₂₅₄ und der SAK₄₃₆ bestimmt sowie eine Gelpermeationschromatographie (LC-OCD) durchgeführt. Abbildung 5.1 zeigt die Ergebnisse ausgewählter Wässer. Eine Darstellung aller Wässer befindet sich im Anhang C in Abbildung A.7 bis Abbildung A.9.

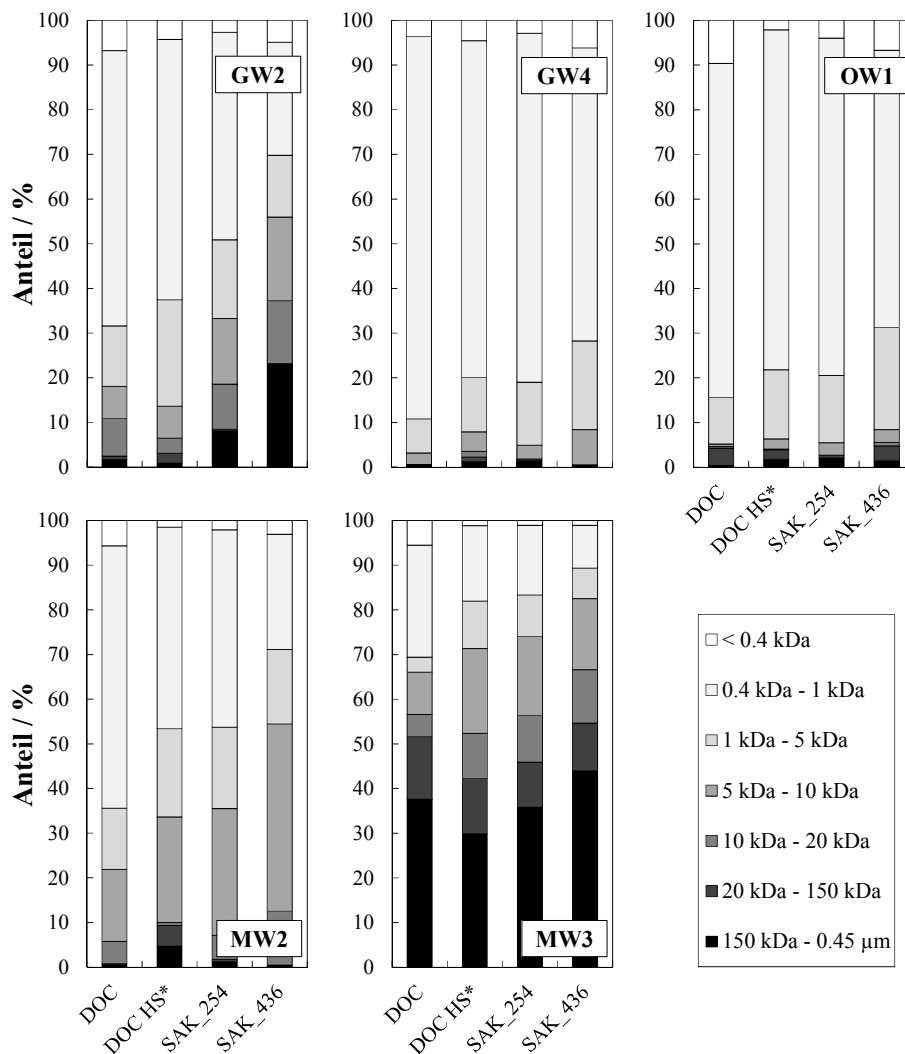


Abbildung 5.1: In Fraktionierungsversuchen ermittelte Größenverteilung der organischen Summenparameter (DOC, DOC_{HS}*, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆) in ausgewählten Wässern (* DOC der Huminstofffraktion nach Huber et al. (2011) quantifiziert mittels ChromCalc-Software)

Auch hinsichtlich der Größenverteilung gibt es sowohl zwischen den natürlichen Wässern untereinander als auch zwischen diesen und den Modellwässern große Unterschiede. Allen natürlichen Wässern ist gemein, dass der Hauptanteil des DOC ($> 70\%$) sich im Molekülgrößenbereich $< 1\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ befindet. Durch die eine alleinige Ultrafiltration könnten diese also selbst bei der Wahl eines kleinen MWCO nur unzureichend zurückgehalten werden. Der SAK₂₅₄ und insbesondere der SAK₄₃₆ werden von Stoffen größerer Molekülgröße verursacht, so dass unabhängig vom Wasser der Rückhalt für beide Parameter bei gleichem MWCO deutlich höher ist als der des DOC. Somit trägt ein relativ kleiner Anteil der organischen Verbindungen, z. B. bei GW2 ca. 30 % des DOC, zu 54 % des SAK₂₅₄ und 65 % des SAK₄₃₆ bei. Mit steigender Molekülgröße steigt auch der Anteil aromatischer Strukturen und konjugierter Doppelbindungen und somit die Aromatizität der NOM (Sutzkover-Gutman et al., 2010; Huber et al., 2011). Dies erklärt, dass Stoffe höherer Molekulariät überproportional zur UV-Absorption und Gelbfärbung eines Wassers beitragen.

Bemerkenswert ist, dass die Größenverteilung der Huminstofffraktion der LC-OCD-Chromatogramme nach Huber et al. (2011), welche mittels ChromCalc-Software quantifiziert wurden, in allen Wässern sehr gut mit der Größenverteilung des SAK₂₅₄ korrespondiert. Dies verdeutlicht zum einen, dass die aromatischen Strukturen der HS den Hauptverursacher der UV-Absorption eines Wassers darstellen. Zum anderen zeigt es, dass der SAK₂₅₄ als geeigneter Indikator für den Gehalt an Huminstoffen herangezogen werden kann.

Zur Ermittlung der mittleren Molekülgröße (d_{50_i}), der Molekülgröße welche von 25 % (d_{25_i}) bzw. 75 % (d_{75_i}) der organischen Stoffe unterschritten wird sowie des Quotienten (d_{75_i}/d_{25_i}) als Maß für die Breite der Verteilung des jeweiligen Summenparameters i (DOC, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆), wurde eine Gompertzfunktion an die experimentellen Daten jedes Wassers angepasst. Die Summenkurve der organischen Summenparameter sowie die jeweilige Gompertz-Funktion mit dazugehörigen Parametern aller Wässer sind in Anhang C in Abbildung A.10 dargestellt und zeigen für alle verwendeten Wässer eine gute bis sehr gute Anpassung ($R^2 = 0,9\text{--}1,0$). Die daraus für jedes Wasser ermittelten charakteristischen Größen sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Die Größenverteilung der organischen Stoffe betreffend, lassen sich, analog zur SUVA und zum SSAK₄₃₆ im vorangegangenen Abschnitt, die Grundwässer in Gruppen unterschiedlicher Molekülgröße einteilen. Die NOM aus GW1 bis GW3, welche unbedeckten Grundwasserleitern, vermutlich durch Mobilisierung von Huminstoffen aus Torf- und Braunkohleeinlagerungen, entstammen und demnach vorwiegend pedogener Natur sind, weisen die höchsten mittleren Molekülgrößen ($d_{50_{\text{DOC}}} = 630\text{--}750\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) auf. Hinzu kommt eine, im Vergleich zu den anderen Grundwässern, deutlich breitere Verteilungen der NOM. Diese Wässer zeigen wiederum die höchste spezifische UV-Absorption und Färbung, wodurch die Korrelation zwischen der Aromatizität der NOM und der Molekülgröße bestätigt wird. Die NOM der Grundwässer, deren Herkunft zumindest teilweise uferfiltratgeprägt ist (GW5, GW6.1-6.4) sowie das Oberflächenwasser (OW1), lassen vorwiegend aquagene Huminstoffe vermuten. Diese zeigen deutlich kleinere mittlere Molekülgrößen ($d_{50_{\text{DOC}}} = 570\text{--}610\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), wobei auch mehr als 80 % des SAK₂₅₄ und mehr als 70 % des SAK₄₃₆ im Molekülgrößenbereich $< 1\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen. Dies bestätigt Beobachtungen von Huber et al. (2011) und Her et al. (2002), welche geringere molare Massen der in-situ durch mikrobiellen Abbau gebildeten aquagenen Fulvinsäuren gegenüber den bodenbürtigen Fulvinsäuren beobachteten. Diese These wird zudem durch Betrachtung der Größenverteilung der Modellsubstanzen (MW1–MW3) gestützt. Die aus Braunkohle (MW1) bzw. Boden (MW3) extrahierten Huminsäuren weisen, analog zu deren hoher spezifischer UV-Absorption und Färbung, wesentlich größere Molekülmassen ($d_{50_{\text{DOC}}} = 25\,200$

bzw. $150\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) als die hier verwendeten natürlichen Wässer auf, womit diese im Gegensatz zu den natürlichen Wässern bereits durch eine Ultrafiltration zu großen Teilen zurückgehalten würden. Die aus einem Oberflächenwasser extrahierten NOM (MW2) hingegen, zeigen ein ähnliches Größenspektrum wie GW1 bis GW3 und weisen auch hinsichtlich der SUVA und des SAK₄₃₆ vergleichbare Werte auf (siehe Tabelle 5.1).

Tabelle 5.2: Mittels Gompertz-Fitting erhaltene Werte für d50, d25 und d75 sowie den Quotienten d75/d25 der organischen Summenparameter DOC, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ aller untersuchten Wässer

Wasser / -	d50 _{DOC} / kg·mol ⁻¹	d25 _{DOC} / kg·mol ⁻¹	d75 _{DOC} / kg·mol ⁻¹	d75/d25 _{DOC} / kg·mol ⁻¹	d50 _{SAK254} / kg·mol ⁻¹	d25 _{SAK254} / kg·mol ⁻¹	d75 _{SAK254} / kg·mol ⁻¹	d75/d25 _{SAK254} / kg·mol ⁻¹	d50 _{SAK436} / kg·mol ⁻¹	d25 _{SAK436} / kg·mol ⁻¹	d75 _{SAK436} / kg·mol ⁻¹	d75/d25 _{SAK436} / kg·mol ⁻¹
GW1	0,70	0,50	1,08	2,15	0,83	0,59	1,34	2,26	0,99	0,69	2,1	3,57
GW2	0,75	0,53	1,20	2,25	1,57	0,65	5,10	7,84	4,84	1,08	34,8	32,1
GW3	0,63	0,51	0,84	1,66	0,75	0,57	1,10	1,95	1,03	0,61	2,1	3,45
GW4	0,61	0,50	0,77	1,53	0,67	0,54	0,90	1,67	0,73	0,54	1,08	2,01
GW5	0,59	0,48	0,76	1,58	0,64	0,51	0,86	1,68	0,57	0,45	0,78	1,72
GW6.1	0,60	0,48	0,81	1,68	0,65	0,51	0,89	1,74	0,78	0,50	1,42	2,83
GW6.2	0,57	0,47	0,74	1,57	0,64	0,51	0,85	1,66	0,63	0,47	0,93	1,99
GW6.3	0,57	0,47	0,75	1,59	0,64	0,51	0,86	1,68	0,70	0,52	1,04	2,01
GW6.4	0,61	0,49	0,81	1,65	0,67	0,53	0,91	1,72	0,69	0,52	1,00	1,92
OW1	0,60	0,48	0,82	1,72	0,67	0,53	0,92	1,73	0,75	0,54	1,16	2,14
MW1	150	2,97	3613	1218	246	9,80	4109	419	874	43,7	8960	205
MW2	0,81	0,55	1,38	2,50	1,55	0,70	4,21	6,03	2,80	1,15	8,15	7,09
MW3	25,2	1,56	540	347	22,7	3,02	264	87,5	54,3	6,01	682	113

5.3 Weitergehende Charakterisierung der NOM

Zur weitergehenden Charakterisierung der organischen Stoffe wurde mit allen Wässern eine Gelpermeationschromatographie mit anschließender OC- und UV-Detektion (LC-OCD-UVD) durchgeführt (Abbildung A.11 bis Abbildung A.13 Anhang C). Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch die Chromatogramme eines der aufbereiteten Grundwässers (GW5), des Oberflächenwassers (OW1) sowie eines Modellwassers (MW3) mit den charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011).

Die Chromatogramme der Grundwässer zeigen eine breite Molekülgrößenverteilung, welche die typischen Fraktionen (Huminstoffe, Building Blocks, niedermolekulare Säuren und Neutralstoffe) nach Huber et al. (2011) enthalten. Aufgrund der relativ langen Untergrundpassage der Wässer und der dabei stattfindenden biologischen Abbauprozesse auf der einen Seite und der guten Bioverfügbarkeit der Biopolymere auf der anderen Seite konnte diese Fraktion, welche typischerweise mit makromolekularen Substanzen, wie Proteinen und Polysacchariden, assoziiert wird (Dignac et al.,

1998; Flemming und Wingender, 2001; Garnier et al., 2005), in keinem der Grundwässer in signifikanten Größenordnungen nachgewiesen werden. Dies bestätigt Beobachtungen aus anderen Studien mit reduzierten Grundwässern (Albers, 2013; Osterwald, 2009; Köneke, 2008). Die dominierende Fraktion in allen Wässern stellen, als schwer abbaubares Zwischenprodukt der Zersetzung organischen Materials, erwartungsgemäß die Huminstoffe dar. Sie tragen in den betrachteten Grundwässern zu Anteilen von 70 bis 86 % des DOC bei (siehe Tabelle A.9, Anhang C). Bei Betrachtung der UV-Chromatogramme wird weiterhin deutlich, dass die Huminstoffe in wesentlich höherem Maße zur UV-Absorption des Wassers beitragen als andere DOC-Fractionen. Zudem liegen die Peakmaxima der HS im UV-Signal konsequent bei etwas früheren Retentionszeiten, womit wiederum bestätigt wird, dass die spezifische Aromatizität der Huminstoffe mit der Molekülgröße zunimmt.

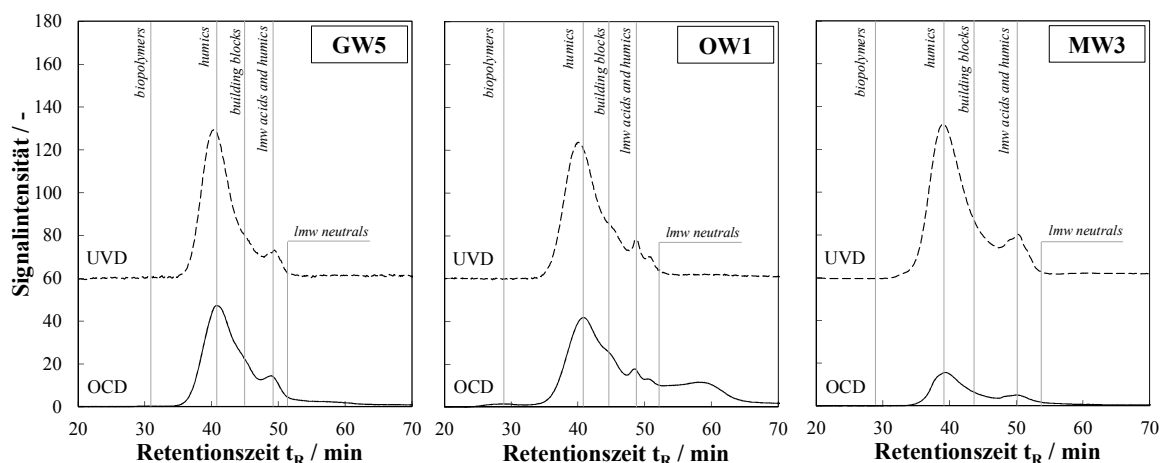


Abbildung 5.2: Exemplarische LC-OCD-UVD-Chromatogramme jeweils eines in dieser Arbeit verwendeten aufbereiteten Grundwassers (GW5), Oberflächenwassers (OW1) und Modellwassers (MW3) mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011)

Im Vergleich zu den Grundwässern zeigt das hier untersuchte Oberflächenwasser (OW1) eine breitere Verteilung der NOM über die einzelnen Fraktionen mit höheren Anteilen an Building Blocks und niedermolekularen Stoffen. Die Huminstoffe machen hier nur einen Anteil von 68 % am gesamten organischen Kohlenstoff aus. Im Gegensatz zu den Grundwässern sind hier auch geringe Anteile an Biopolymeren ($0,13 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$) detektiert worden.

Auch die Modellwässer beinhalten naturgemäß vor allem Huminstoffe, wobei diese 70–80 % des DOC darstellen. Die Huminstoffe der Modellwässer eluieren deutlich früher (Retentionszeit $t_R < 40 \text{ min}$) als die der natürlichen Wässer ($t_R > 40 \text{ min}$). Dies deutet auf höhere mittlere Molekülgrößen hin, was in Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus den Fraktionierungsversuchen steht. Auch zeigen die UV-Signale von MW1 und MW3 relativ zum DOC eine deutlich höhere Intensität, was konsistent zur vorher beobachteten höheren Aromatizität der pedogenen Huminstoffe ist.

Mit allen Wässern, außer GW3 und GW4, wurde eine Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt (Abbildung A.14, Abbildung A.15 und Abbildung A.16 in Anhang C). Die resultierenden Fluoreszenz-Anregungs-Emissionsmatrizen (FEEM) eines Grundwassers (GW5), des Oberflächenwassers (OW1) und eines Modellwassers (MW3) sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Alle Wässer weisen einen Fluoreszenz-Fingerabdruck mit für spezifische Stoffgruppen charakteristischen Peaks auf, über deren Lage qualitative Aussagen über die Beschaffenheit der NOM möglich sind (Leenheer und Croué, 2003).

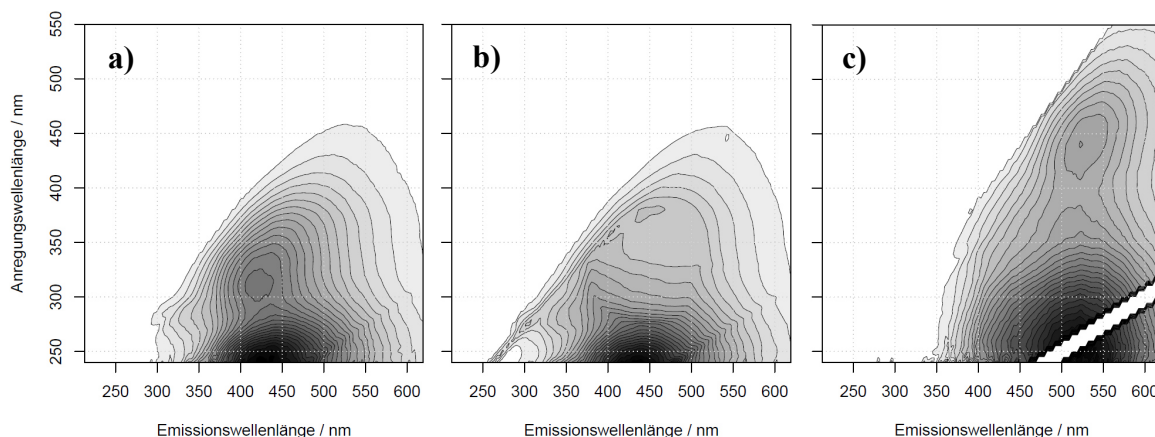


Abbildung 5.3: Exemplarische Darstellung der Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Matrizen (FEEM) verschiedener in dieser Arbeit verwendeter Wässer: a) Grundwasser (GW5); b) Oberflächenwasser (OW1); c) Modellwasser (MW3) (jeweils normiert auf die Maximale Intensität)

Alle Wässer zeigen typische primäre ($\lambda_{\text{Ex}} = 240\text{--}250$ nm) und sekundäre ($\lambda_{\text{Ex}} = 300\text{--}450$ nm) Huminstoff-Peaks (Leenheer und Croué, 2003). Das Oberflächenwasser zeigt darüber hinaus einen Peak bei $\lambda_{\text{Ex}} = 240$ und $\lambda_{\text{Em}} = 280$ nm, welcher in der Literatur als tryptophanähnlich bezeichnet und mit der Anwesenheit makromolekularer Stoffe (EPS, Proteinen) assoziiert wird (Rosario-Ortiz und Korak, 2017), was in Übereinstimmung zu dem im LC-OCD detektierten Biopolymeren steht. Der primäre HS-Peak bei einer Anregungswellenlänge λ_{Ex} von 240 bis 250 nm zeigt bei den Grundwässern und dem Oberflächenwasser ähnliche Emissionswellenlängen ($\lambda_{\text{Em}} = 420\text{--}450$ nm). Bei den nicht aquagenen Huminstoffextrakten (MW1, MW3) ist dieser bei gleicher Anregungswellenlänge breiter und deutlich zu höheren Emissionswellenlängen ($\lambda_{\text{Em}} = 450\text{--}530$ nm) verschoben. Dies kann durch die bereits festgestellten größeren Molgewichte erklärt werden (Chen et al., 2003). Der sekundäre HS-Peak weist für die verschiedenen GWs eine unterschiedliche Lage auf und ist für GW1-GW3, welche im Mittel höhere Aromatizitäten und Molgewichte aufwiesen, zu höheren Emissionswellenlängen verschoben. Noch deutlicher tritt dieser Effekt bei MW1 und MW3 auf. Kumke et al. (1998) zeigten nach Trennung von Humin- und Fulvinsäuren, dass Huminsäuren sowohl bei höheren Wellenlängen angeregt werden als auch bei höheren Wellenlängen emittieren. So könnte dieser Effekt bei den hier untersuchten Wässern mit den vorhergehenden Beobachtungen erklärt werden, die neben den kohle- bzw. bodenbürtigen Modellwässern auch für die vermutlich pedogenen Huminstoffe in GW1-3 einen höheren Huminsäureanteil vermuten ließen, während GW5-GW6.4 vor allem durch aquagene Fulvinsäuren geprägt sind.

5.4 Einflussgrößen auf die NOM-Zusammensetzung der reduzierten Grundwässer

Zur Identifikation möglicher Zusammenhänge zwischen der chemischen Beschaffenheit der verwendeten Wässer und der Größenverteilung und Charakteristik der darin enthaltenen organischen Substanzen wurde mit allen natürlichen Wässern (GW1-GW6.4, OW1) eine Korrelationsanalyse durchgeführt (siehe Abschnitt 4.7.1). Die Auswertung erfolgte mithilfe einer Streudiagramm-Matrix, welche für alle einbezogenen Parameter im Anhang C in Abbildung A.17 (Pearson) und Abbildung A.18 (Spearman) dargestellt ist. Abbildung 5.4 zeigt für eine Auswahl an Parametern die Streudiagramm-Matrix unter Verwendung des Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman.

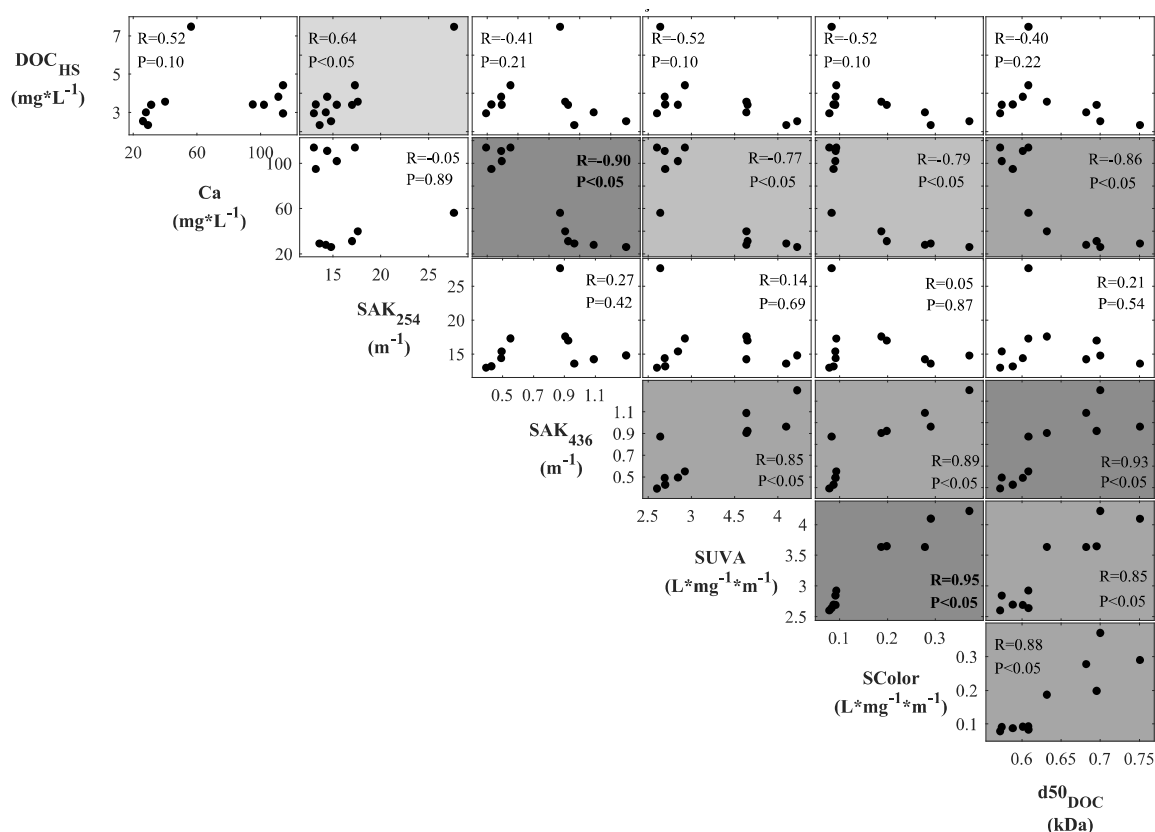


Abbildung 5.4: Korrelationsanalyse (Spearman) ausgewählter Parameter aller in dieser Arbeit verwendeter natürlicher Wässer (ohne Modellwässer); die Hintergrundfarbe des jeweiligen Diagrammes indiziert die Größe des Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman (Rs), welcher als R zusammen mit dem Signifikanzniveau (p-Wert) in jedem Diagramm angegeben ist (SColor = SSK₄₃₆)

Keine Korrelation konnte zwischen der Qualität und Quantität der NOM in den hier betrachteten Wässern und dem pH-Wert oder der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt werden. Auch die Konzentrationen einzelner Ionen zeigten, abgesehen von Calcium, keinen signifikanten Zusammenhang zum Gehalt oder zur Zusammensetzung der NOM der untersuchten Wässer. Die Konzentration an Calcium hingegen korreliert mit verschiedenen Größen. Zum einen zeigt sich eine lineare negative Korrelation mit dem SAK₄₃₆. Die möglichen theoretischen Einflüsse von Calcium auf die NOM eines Wassers sind vielfältig. Zum einen kann der Gehalt an Calcium Genese und Mobilisierung bzw. Fixierung von Huminstoffen in der Bodenmatrix beeinflussen (Ziechmann, 1996). So ist vorstellbar, dass eine geringere Konzentration von Calcium zu einer verringerten Anlagerung der negativ geladenen Huminstoffe an die ebenfalls negativ geladenen anorganischen Bodenpartikel führt. Damit könnte die höhere Färbung des Wassers bei geringerer Calciumkonzentration erklärt werden. Auch eine höhere Löslichkeit von Ligninen wird bei geringerer Calciumkonzentration in der Literatur beschrieben (Kölle, 2009). Offen bliebe dabei jedoch, warum andere quantitative Größen, wie der DOC, die HS-Konzentration oder der SAK₂₅₄ keine ähnliche Abhängigkeit zeigen. Zum anderen kann Calcium durch Huminstoffe sowohl komplexiert werden als auch als Brückenbildner zwischen einzelnen Huminstoffmolekülen fungieren (Yamamura et al., 2007c; Sutzkover-Gutman et al., 2010), wodurch unter Umständen auch deren spektrale Eigenschaften beeinflusst werden könnten. Aufgrund der Komplexität dieser Prozesse und möglicher Überlagerungen der Effekte, können die Gründe für diese Korrelation nicht abschließend geklärt werden.

Des Weiteren zeigt die Calciumkonzentration einen nicht-linearen, aber monoton negativen Zusammenhang zur mittleren Molekülgröße der NOM ($d_{50_{\text{DOC}}}$). Eine steigende Konzentration zweiwertiger Ionen im Wasser kann zu einer Änderung der Konformation der Huminstoffe und einer sphärischeren Ausrichtung führen (Costa et al., 2006; Kulovaara et al., 1999; Yuan und Zydney, 2000). Diese geht mit einem sinkenden hydrodynamischen Durchmesser einher, womit dieser Effekt erklärt werden könnte.

Zwischen der Konzentration an Huminstoffen (DOC_{HS} nach Huber et al., 2011) und dem SAK_{254} zeigte sich erwartungsgemäß ein positiver Trend. Das verdeutlicht, dass die Huminstoffe durch ihren hohen Anteil an ungesättigten C=C-Doppelbindungen den Hauptteil zur UV-Absorption eines Wassers beitragen. Das Ausmaß der UV-Absorption wird, neben der Menge an Huminstoffen, aber auch durch deren Aromatizität beeinflusst, welche zwischen den Wässern stark variiert (siehe Abschnitt 5.1). Interessanterweise, zeigt sich jedoch eine signifikant positive Korrelation zwischen der spezifischen UV-Absorption (SUVA) und der spezifischen Färbung (SSAK_{436}) der untersuchten Wässer. Beide Parameter scheinen demnach in Zusammenhang zu stehen und sind vermutlich direkt abhängig von der Aromatizität der NOM. So ist auch zu erklären, dass beide spezifische Größen (SUVA, SSAK_{436}) eine signifikante positiv-lineare Abhängigkeit zur mittleren Molekülgröße ($d_{50_{\text{DOC}}}$) zeigen. Dies wiederum bestätigt die vorangegangenen Beobachtungen, dass die Aromatizität der NOM mit der Molekülgröße zunimmt.

Schlussfolgerungen aus Kapitel 5:

Ziel dieses Kapitels war die Charakterisierung der natürlichen organischen Stoffe aus reduzierten Grundwässern hinsichtlich ihrer Größenverteilung, der Zusammensetzung sowie die Identifikation der diese Parameter beeinflussenden Faktoren. Dabei konnten folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- *Die Qualität und Quantität der NOM reduzierter Grundwässer ist divers und hängt von vielen Faktoren, wie Ausgangsmaterial, Genesebedingungen, Wasserchemie, ab*
- *Huminstoffe, dabei insbesondere Fulvosäuren, stellen mit 70 bis 86 % die Hauptfraktion der NOM reduzierter GW dar und bestimmen deren Eigenschaften*
- *Die mittleren Molekülgrößen variieren im Bereich von 500 bis 750 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, wobei die Aromatizität und die spektrale Sensitivität mit der Molekülgröße zunimmt*
- *Die parallel untersuchten, kommerziellen NOM-/HS-Extrakte weisen deutlich höhere Molmassen und Aromatizitäten auf und sind somit nur eingeschränkt geeignet, die NOM reduzierter Grundwässer und deren Verhalten während der Aufbereitung abzubilden*

6 NOM-Rückhalt und –Fouling bei der Ultrafiltration aufbereiteter, reduzierter Grundwässer

Vor der Untersuchung der Auswirkung einer vorgeschalteten Flockung auf den NOM-Rückhalt (Kapitel 7) und das Filtrationsverhalten (Kapitel 8 und 9) während des Membranhybridverfahrens Flockung-UF, wird in diesem Kapitel, als Referenz, zunächst das Rückhalt- und Foulingverhalten der NOM der verwendeten Wässer bei der Ultrafiltration ohne vorherige Flockung betrachtet.

6.1 NOM-Rückhalt

Zur Quantifizierung des NOM-Rückhaltes durch eine alleinige UF wurden mit allen Wässern standardisierte Filtrationsversuche im Labormaßstab mit der Amicon®-Membranfiltrationsanlage unter Verwendung zweier UF-Membranen unterschiedlichen MWCOs (Nadir UP150; Nadir UP020) (siehe Kapitel 4.3) durchgeführt. Die Filtration erfolgte bei einem konstanten TMP von 1 bzw. 2 bar und wurde in der Regel bei einem Filtratvolumen von 1,5 L ($V_{F, \text{spez}} = 520 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$) beendet (siehe Tabelle A.4 in Anhang B). Über den Versuchsverlauf wurden drei Filtratproben zur Analyse entnommen. Weitere Informationen zur Versuchsdurchführung befinden sich in Kapitel 4.3.1.

Des Weiteren erfolgten mit ausgewählten Wässern Filtrationsversuche ohne Flockung über mehrere Filtrationszyklen mit der UF-Pilotanlage, welche mit Hohlfasermembranen des Typs inge multibore® 0.9 (MWCO = 100 kDa) bestückt war. Abhängig von der Beschaffenheit des jeweiligen Wassers und dem zu erwartenden Foulingpotential erfolgte eine Anpassung der Betriebsbedingungen, um eine stabile Filtration zu gewährleisten. So sind die in Abbildung 6.1 (unten) gezeigten Daten bei Fluxen von 70 bis $110 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, Filtrationszeiten zwischen 30 und 120 min und einem daraus resultierenden spezifischen Filtratvolumen von 35 bis $180 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ generiert worden. Die Probenahme des Filtrats erfolgte als Stichprobe in jedem Filtrationszyklus nach der Hälfte der jeweiligen Filtrationszeit, im letzten Filtrationszyklus jeweils 5 min nach dem Start, nach der Hälfte der Filtrationszeit sowie 5 min vor Ende des Zyklus. Weitere Informationen zur Versuchsdurchführung mit der UF-Pilotanlage befinden sich in Kapitel 4.3.2.

Abbildung 6.1 zeigt die Rückhalte der drei UF-Membranen für die DOC-Konzentration, den SAK₂₅₄ und den SAK₄₃₆ verschiedener Wässer bei der alleinigen Ultrafiltration. Es wird deutlich, dass die hier verwendeten UF-Membranen für die Grundwässer, das Oberflächenwasser sowie das vorwiegend aquagene Huminstoffe beinhaltende MW2 (SRNOM) einen relativ geringen Rückhalt der organischen Summenparameter aufweisen. Die Modellwässer, welche vorwiegend pedogene HS (MW1, MW3) enthalten, zeigen hingegen, aufgrund ihrer erheblich größeren mittleren Molekülmasse (siehe Kapitel 5.2) einen deutlich höheren Rückhalt. Damit wird wiederum bestätigt, dass diese nur eingeschränkt geeignet sind, das Verhalten der NOM aus reduzierten Grundwässern bei der Ultrafiltration abzubilden. Der DOC-Rückhalt für die Grundwässer beträgt unter Verwendung der UP150 (MWCO = 150 kDa) 1 bis 4 %. Die Verwendung einer UF-Membran eines deutlich geringeren MWCO (UP020; MWCO = 20 kDa) steigert den DOC-Rückhalt nur geringfügig auf bis zu 7 % (GW1). Dies ist nicht allzu überraschend, da die Bestimmung der Größenverteilung in Kapitel 5.2 ergab, dass sich in den Grundwässern der weitaus größte Teil des DOC im Bereich $< 5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ befindet und alle Wässer mittlere Molekülgrößen deutlich unter $1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufweisen. Die Hohlfasermembran (inge multibore®) liegt mit einem DOC-Rückhalt von 1 bis 13 % für die Grundwässer in einem ähnlichen Bereich zu den Flachmembranen.

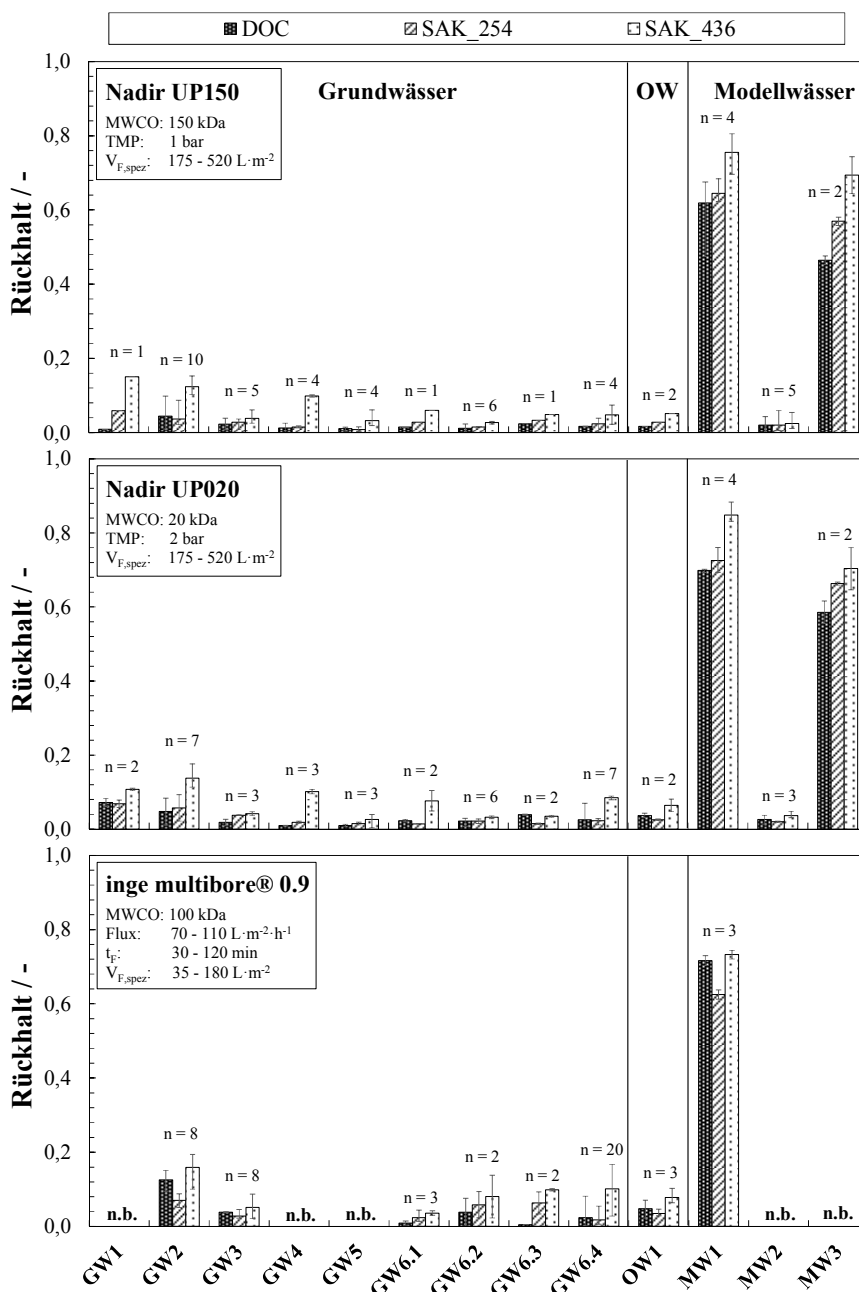


Abbildung 6.1: Rückhalt der organischen Summenparameter DOC, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ verschiedener Wässer bei der alleinigen Ultrafiltration mit Membranen verschiedener MWCO: 150 kDa (oben), 20 kDa (mitte) und 100 kDa (unten) (Mittelwerte ± Min/Max; n = 1-20; n.B. = nicht bestimmt)

Zwischen den Grundwässern sind nur geringfügige Unterschiede bezüglich des Rückhaltes festzustellen. Die NOM aus GW1 bis GW3 entstammen unbedeckten Grundwasserleitern. Diese weisen, vermutlich durch Mobilisierung von Huminstoffen aus Torf- und Braunkohleeinlagerungen, größere Anteile pedogener NOM, höherer Aromatizität und Molekülgröße auf (siehe Kapitel 5), welche unabhängig von der verwendeten Membran erwartungsgemäß in etwas größerem Ausmaß zurückgehalten werden. Die Grundwässer hingegen, deren Herkunft zumindest teilweise Uferfiltrat-geprägt ist (GW5, GW6.1-6.4) und demnach vorwiegend aquagene NOM-Bestandteile, geringerer Molekülgröße vermuten lassen, erfahren einen etwas geringeren Rückhalt.

Verglichen mit dem DOC werden in allen Wässern der SAK₂₅₄ und insbesondere der SAK₄₃₆ stärker zurückgehalten. Dies deutet auf einen präferierten Rückhalt von großen Huminstoffen hin. Denn vor

allem diese Stoffgruppe ist durch die Anwesenheit aromatischer Gruppen und konjugierter Doppelbindungen in der Lage, Licht in diesem Wellenlängenbereich zu absorbieren. Für den höheren Rückhalt kommen zwei Gründe in Frage: 1) Mit steigender Molekülgröße der HS steigt auch der Anteil aromatischer Strukturen und konjugierter Doppelbindungen und somit die Aromatizität der NOM (Sutzkover-Gutman et al., 2010; Huber et al., 2011). Aufgrund ihrer Größe erfahren diese Stoffe einen größeren physikalischen Rückhalt bei der UF. 2) Mit wachsendem Anteil an aromatischen Strukturen steigt auch die Hydrophobizität eines Moleküls. Somit weisen diese aufgrund hydrophober Wechselwirkungen ein größeres Potential auf, mit dem ebenfalls hydrophoben, organischen Membranmaterial zu wechselwirken und dort zu adsorbieren. Da Molekülgröße und Aromatizität der NOM direkt miteinander korrelieren (vgl. Abbildung 5.4), lässt sich nicht abschließend klären, ob der physikalische Größenausschluss oder die Adsorption am Membranmaterial den Rückhalt dominieren. Eine Kombination beider Effekte ist wahrscheinlich. Dass zumindest ein Teil der organischen Stoffe adsorptiv angelagert wird, ist durch die Beobachtung gestützt, dass in allen Versuchen der Rückhalt mit steigendem Filtratvolumen abnahm. Dies könnte auf eine zunehmende Sättigung der Adsorptionskapazität der Membranoberfläche im Verlaufe des Versuches zurückzuführen sein.

6.2 Fouling durch NOM

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen der Anwesenheit von NOM auf das Filtrationsverhalten bei der alleinigen UF (ohne vorhergehende Flockung) untersucht. Dabei werden im ersten Teil dieses Kapitels zunächst die Einflüsse des Membranmaterials auf das NOM-Fouling unter Verwendung von Modellwässern ermittelt. Im zweiten Teil werden mittels Filtrationsversuchen realer Wässer die Auswirkung der Qualität und Quantität der NOM reduzierter Grundwässer auf das Foulingverhalten untersucht.

6.2.1 Einfluss der Membraneigenschaften (statisches Fouling)

Um das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen NOM und gängigen Membranmaterialien zu quantifizieren, wurden statische Adsorptionstests ohne und mit ionischem Hintergrund ($2,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$; $1,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$; $I = 7,26\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) mit kommerziell erhältlichen Huminstoffen (RHS) und allen in Tabelle 4.2 aufgeführten Membranen durchgeführt. Vor und nach dem Versuch wurde eine Reinstwasserfiltration mit den Membranen durchgeführt, um die Beeinflussung der Permeabilität durch die adsorbierten organischen Stoffe zu quantifizieren. Detaillierte Informationen zur Versuchsdurchführung befinden sich in Kapitel 4.4. Die verwendeten Huminsäuren sind zwar nur eingeschränkt dazu geeignet, die NOM aus reduzierten Grundwässern abzubilden (siehe Kapitel 5 und 6.1). Dennoch lässt sich durch deren Verwendung die Zusammensetzung des Feeds genau definieren und jederzeit reproduzieren. So können diese zur qualitativen Untersuchung des Einflusses bestimmter Randbedingungen herangezogen werden. Die von der realen Zusammensetzung aquatischer HS abweichenden Eigenschaften müssen jedoch bei der Interpretation der Ergebnisse beachtet werden.

In Abbildung 6.2 sind die Gleichgewichtbeladungen aller Membranen mit den Modellhuminsäuren mit und ohne ionischen Hintergrund dargestellt. Zudem sind die nach Sontheimer (1985) auf die Daten angepassten Langmuir-Isothermen dargestellt. Die ermittelten Koeffizienten der Langmuir-Anpassung sind für alle verwendeten Membranen in Tabelle A.10 im Anhang D zusammengefasst.

Zunächst ist festzustellen, dass alle untersuchten Membranmaterialien dazu in der Lage sind, die verwendeten Huminsäuren adsorptiv anzulagern. Mit steigender Konzentration in der Wasserphase, steigt auch die Beladung des Membranmaterials. Verglichen mit anderen Studien zur statischen Adsorption von Proteinen (z. B. BSA) und Polysacchariden (z. B. Dextran) an verschiedene Membranmaterialien (Jones und O'Melia, 2000; Nakamura und Matsumoto, 2006; Susanto und Ulbricht, 2005), zeigen die hier verwendeten Huminsäuren deutlich höhere Gleichgewichtsbeladungen für den DOC an die hier verwendeten PDVF- und PES-Membranen. Die Huminsäuren weisen aufgrund ihres niedrigen isoelektrischen Punktes ($\text{pH}_{\text{IEP}} = 3\text{--}4$) im neutralen pH-Bereich eine negative Nettoladung auf. Da auch die hier verwendeten Membranen aus PES und PVDF eine negative Oberflächenladung aufweisen, ist eine Anlagerung aufgrund elektrostatischer Kräfte unwahrscheinlich, so dass die Adsorption der Huminsäure vermutlich auf hydrophobe Wechselwirkungen mit den Membranmaterialien zurückzuführen ist.

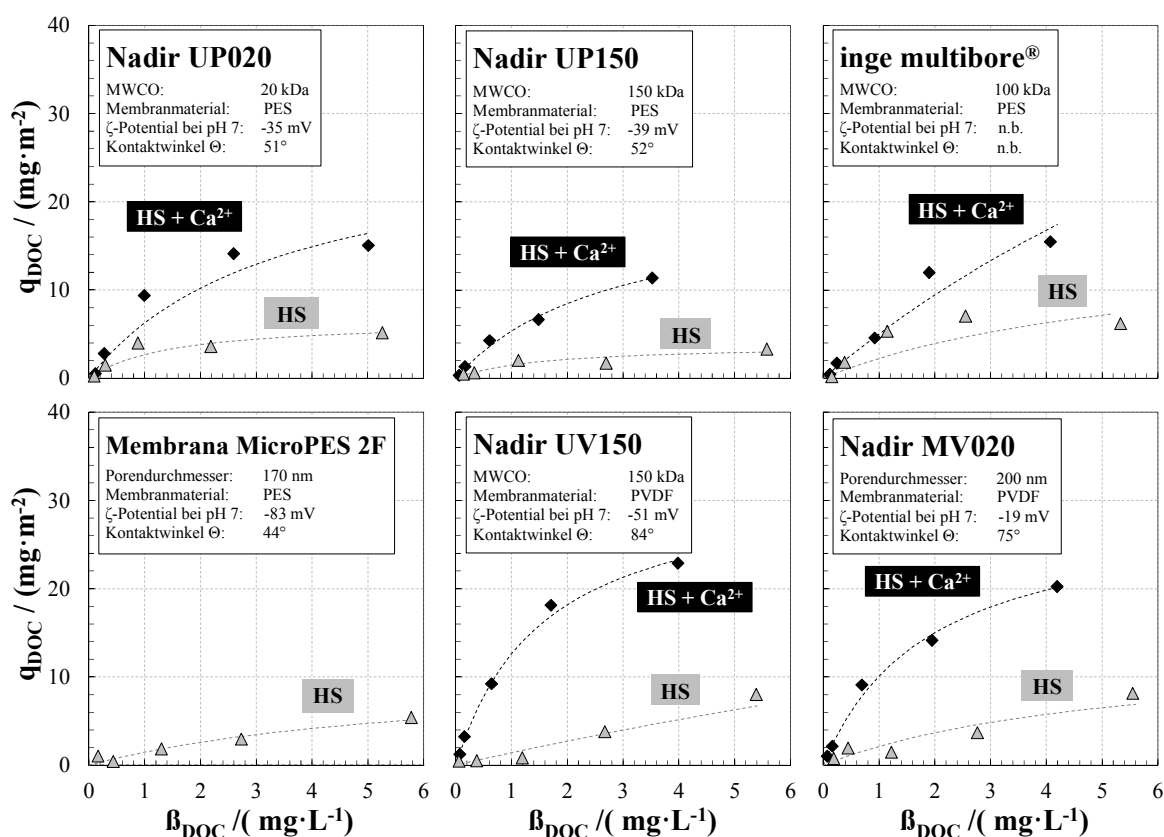


Abbildung 6.2: In statischen Adsorptionstests ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) ermittelte Gleichgewichtsbeladungen aller verwendeten Membranen mit Modellhuminsäuren in Reinstwasser (HS) und vor einem ionischen Hintergrund aus $2,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl und $1,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl₂ (HS + Ca²⁺) zusammen mit, an die experimentellen Daten angepassten, Langmuir-Isothermen (\pm Min/Max)

Die Gleichgewichtsbeladung lässt sich in allen Fällen mit guter bis sehr guter Bestimmtheit ($R^2 = 0,49\text{--}0,99$) mit dem Isothermenmodell nach Langmuir beschreiben, welches eine monomolekulare Beladung energetisch gleichwertiger Adsorptionsstellen auf der Membranoberfläche annimmt (Sontheimer, 1985). Auch in der Realität scheint es wahrscheinlich, dass die Beladung auf eine Molekülschicht begrenzt ist, was durch die Tatsache gestützt wird, dass auch in den dynamischen Filtrationsversuchen der Rückhalt mit steigender Filtratmenge abnahm (Kapitel 6.1) und der Adsorptionsprozess somit mit zunehmender Sättigung der Oberfläche langsamer abzulaufen scheint bzw. gänzlich zum Erliegen kommt.

Vergleicht man die verwendeten Membranen untereinander, zeigt sich für die beiden PVDF-Membranen eine etwas höhere Adsorptionsaffinität der Huminsäuren und eine damit verbundene höher liegende Isotherme. Diese Membranen weisen einen deutlich größeren Kontaktwinkel als die PES-Membranen auf, womit dieses Verhalten zum einen auf die höhere Hydrophobizität der PVDF-Membranen zurückzuführen sein könnte. Haberkamp (2008) zeigte zudem mittels Rasterkraftmikroskopie, dass PVDF-Membranen verglichen zu PES eine um etwa das 10-fache höhere Rauigkeit aufweisen (siehe auch REM-Aufnahmen der Membranen Abbildung A.3 und Abbildung A.4 im Anhang B). Somit ist die wirksame Oberfläche eines vergleichbar großen Membranausschnittes deutlich höher und weist eine höhere absolute Anzahl an Bindungsplätzen auf (Chen et al., 1995), was eine weitere Erklärung für die höhere Adsorptionskapazität liefern könnte.

Mehrwertige Ionen (z. B. Ca^{2+}) wirken als Brückenbildner sowohl zwischen den negativ geladenen Huminstoffmolekülen untereinander als auch zwischen diesen und der negativ geladenen Membranoberfläche (Costa et al., 2006; Jermann et al., 2007; Kulovaara et al., 1999; Yamamura et al., 2007c; Soltani, 2014; Aoustin et al., 2001; Yuan und Zydney, 2000; Katsoufidou et al., 2008, 2005). So führt auch in den statischen Adsorptionstests unabhängig von der verwendeten Membran und deren Material die Zugabe eines ionischen Hintergrundes aus $2,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl und $1,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 zu einer Verschiebung der Adsorptionsisotherme hin zu deutlich höheren Gleichgewichtsbeladungen. Das Calcium könnte demnach zusätzliche Adsorptionsplätze auf der Membranoberfläche zugänglich machen, welche zuvor durch die hohe negative Ladung nicht von den Huminsäuremolekülen belegt wurde und somit die adsorbierbare Masse steigern. Zudem könnte durch die Vernetzung mehrerer HS-Moleküle auch eine Adsorption in mehreren Schichten ermöglicht werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die statische Adsorption durch Wechselwirkungen zwischen den HS-Molekülen und der Membranoberfläche auch zum Rückhalt solcher Moleküle führen kann, die aufgrund ihrer Größe eigentlich dazu in der Lage wären, die Membranporen zu passieren und somit zumindest für einen Teil des Rückhalts der NOM verantwortlich ist. Dass die statische Adsorption nicht der einzige Rückhalte Mechanismus bei der Filtration der natürlichen (Grund-)Wässer sein kann, zeigt folgende vereinfachte Beispielrechnung: Der DOC-Rückhalt für GW2 mit der Membran UP150 lag im Mittel bei ca. 4 % (Abbildung 6.1). Bei einem spezifischen Filtratvolumen von $520 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$ und einer Ausgangskonzentration des DOC von $3,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ergibt sich somit eine scheinbare Beladung der Membran von $70 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$. Diese liegt um ein Vielfaches über der Gleichgewichtsbeladung, welche anhand der Adsorptionsisotherme bei dieser DOC-Konzentration für die Membran zu erwarten wäre. Das lässt vermuten, dass auch ein Rückhalt durch Größenausschluss eines geringen Anteils sehr großer Moleküle stattfindet.

Hinsichtlich der Permeabilität zeigt sich bei den UF-Membranen UP150 (PES; MWCO = 150 kDa) und UV150 (PVDF; MWCO = 150 kDa) nur ein geringer bzw. kein Einfluss der adsorbierten HS (< 10 % Permeabilitätsverlust) (Abbildung 6.3). Da die hier verwendeten Huminstoffe eine relativ große mittlere Molekülgröße von 150 kDa aufweisen (siehe Kapitel 5.2), ist ihre Porengängigkeit begrenzt. Daher ist die Adsorption vermutlich vorwiegend auf die Membranoberfläche begrenzt und beeinflusst den Porenquerschnitt nur unwesentlich. Das zusätzliche Vorhandensein von Ca^{2+} während der Adsorption führt bei der UP150 zu einer leichten weiteren Verringerung der Permeabilität um 4–5 %, was konform zur höheren Beladung der Membran ist. Bei der UV150 zeigt sich auch durch die Anwesenheit von Ca^{2+} keine Beeinflussung der Filtrationsleistung.

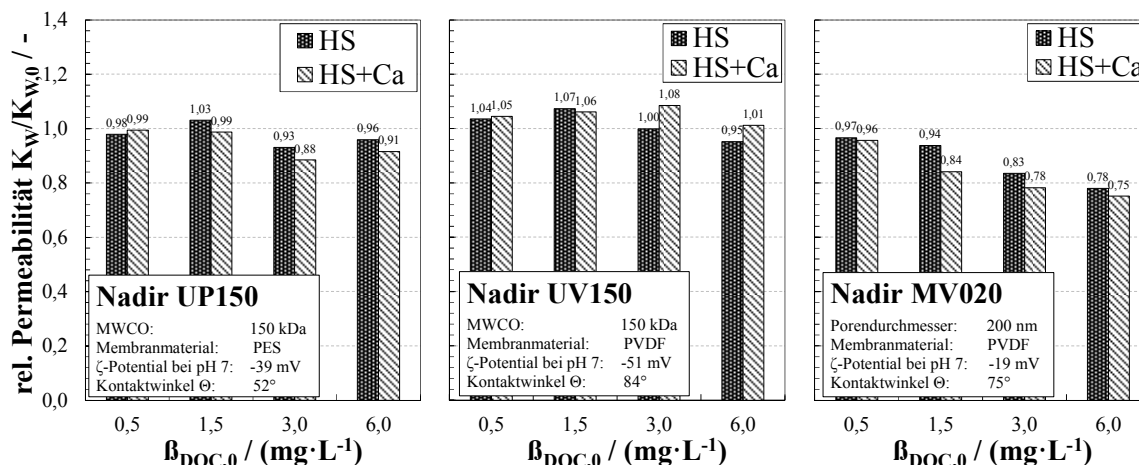


Abbildung 6.3: Einfluss der statischen Adsorption ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$) von Huminsäuren (RHS) in Reinstwasser (HS) und vor einem ionischen Hintergrund aus $2,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ und $1,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ (HS + Ca^{2+}) nach Gleichgewichtseinstellung bei verschiedenen Startkonzentrationen ($\beta_{DOC,0}$) auf die Permeabilität ausgewählter Membranen (\pm Min/Max)

Die Permeabilität der MF-Membran MV020 (PVDF; $d_p = 200 \text{ nm}$), deren Poren für die verwendeten Huminsäuren zugänglich sind, wird hingegen deutlich durch die Adsorption verringert. Mit steigender Beladung nimmt die Permeabilität sukzessive bis zu 22 % bei höchsten Ausgangskonzentration ab, was vermutlich auf eine zunehmende Verengung der Poren zurückzuführen ist. Die zusätzliche Anwesenheit eines ionischen Hintergrundes, vor allem von Ca^{2+} , verstärkt diesen Effekt, vermutlich durch eine Erhöhung der Wechselwirkung zwischen den Huminstoffmolekülen und der Membranoberfläche und der damit verbundenen höheren Beladung mit den Huminsäuren, und führt zu einer weiteren Permeabilitätsabnahme.

Für reale Wässer mit bekanntermaßen erheblich kleineren mittleren Molekülgrößen der NOM, kann auch mit einer Adsorption in den Poren von UF Membranen gerechnet werden. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse mit Modellsubstanzen, der ermittelten Gleichgewichtsbeladungen sowie des Einflusses von Ca^{2+} muss in Versuchen mit natürlichen Wässer geprüft werden.

6.2.2 Fouling durch NOM reduzierter Grundwässer (dynamisches Fouling)

Die Auswirkungen der Qualität und Quantität der NOM reduzierter Grundwässer auf das Foulingverhalten wurde durch standardisierte Filtrationsversuche an der Amicon®-Membrananlage (Versuchsdetails siehe Kapitel 4.3.1) sowie in Versuchen über mehrere Filtrationszyklen an der UF-Pilotanlage (siehe Kapitel 4.3.2) unter Verwendung der ungeflockten Versuchswässer durchgeführt. Um auf Grundlage des Foulingverhaltens der verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Wässer, auch unter Berücksichtigung der unterschiedlichen eingesetzten Membrananlagen, Membrantypen und Betriebsbedingungen, eine vergleichbare Bewertung vorzunehmen, wurde der Unified Membrane Fouling Index (UMFI) nach Huang et al. (2008) verwendet. Dieser spiegelt die Steigung der inversen, auf die Startpermeabilität normierten Permeabilität über das auf die Membranfläche bezogene Filtratvolumen wider. Er kann sowohl für den Gesamtpermeabilitätsverlust (UMFI_{ges}) als auch den hydraulisch irreversiblen Anteil (UMFI_{hi}) ermittelt werden. Ein steigender UMFI entspricht einem stärkeren Fouling. Weitere Details zur Berechnung des UMFI finden sich in Kapitel 4.7.1.

Abbildung 6.4 zeigt den UMFI_{ges} (oben) sowie den UMFI_{hi} (unten) aller in dieser Arbeit verwendeten Wässer bei der UF mit der Amicon®-Filtrationsanlage unter Verwendung der Nadir UP150 und

UP020 sowie der UF-Pilotanlage unter Einsatz der inge multibore® 0.9. In Abbildung A.19 in Anhang D sind zudem beispielhaft die Verläufe der normierten Permeabilität über das spezifische Filtratvolumen sowie die Permeabilität nach hydraulischer Rückspülung (letzter Punkt der jeweiligen Datenreihe) ausgewählter Wässer bei der Filtration mit verschiedenen UF-Membranen dargestellt.

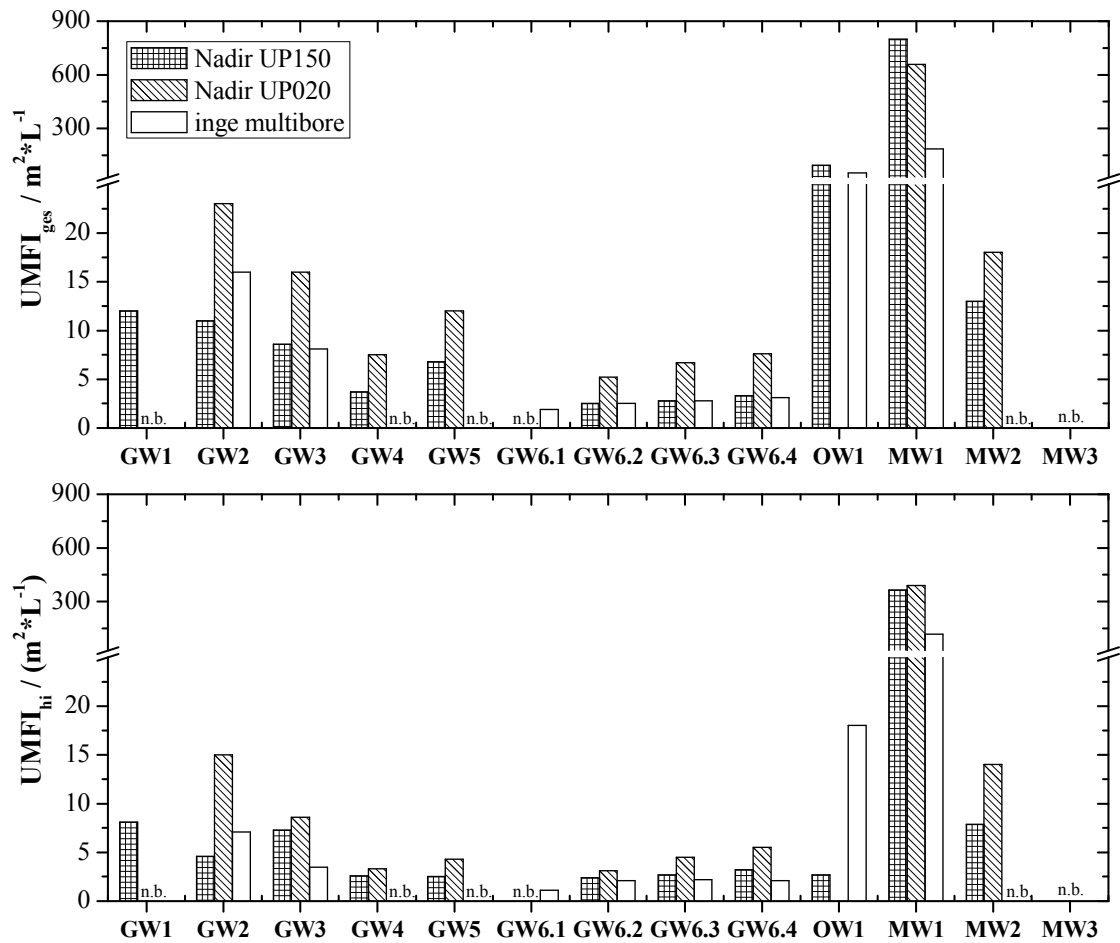


Abbildung 6.4: Gesamt- $UMFI_{ges}$ (oben: $UMFI_{ges}$) und hydraulisch irreversibles Foulung (unten: $UMFI_{hi}$) aller verwendeter Wässer bei der Ultrafiltration mit PES-Membranen unterschiedlichen MWCOs. Linke Balken: 150 kDa; mittlere Balken: 20 kDa; rechte Balken: 100 kDa (Mittelwerte; $n = 1-5$)

Der Gesamtwiderstand der verwendeten Grundwässer bei der UF ist im Vergleich um ein Vielfaches geringer als der anderer natürlicher Wässer. Als Beispiele seien das hier untersuchte Oberflächenwasser (OW1) oder die Ergebnisse vergleichbarer Untersuchungen mit Oberflächenwässern und gereinigtem Abwasser (z. B. Godehardt, 2015; Haberkamp, 2008; Zietzschmann et al., 2013; Zheng, 2010; Amy, 2008) genannt. Das hohe Foulingpotential von Oberflächenwässern und gereinigtem Abwasser wird vor allem der Anwesenheit sogenannter Biopolymere (z. B. Proteinen und Polysaccharide) zugeschrieben. Diese liegen hinsichtlich ihrer Größe im Porengrößenbereich der UF-Membranen und führen, durch Porenverblockung und Ausbildung einer dichten Deckschicht, zumeist zu einem beträchtlichen Anstieg des Filtrationswiderstandes. Dies wird durch den hohen $UMFI_{ges}$ des OW1 ($DOC_{BP} \approx 0,2 \text{ mg C} \cdot L^{-2}$) in Abbildung 6.4 deutlich. Obwohl das OW1 einen mit GW6.1 - 6.4 vergleichbaren DOC-Rückhalt aufweist (vgl. Abbildung 6.1), ist der $UMFI_{ges}$ etwa um den Faktor 10 höher als in diesem GW. Hinzu kommt, dass Oberflächenwässer auch deutlich höhere Konzentration an Partikeln enthalten, welche das Ausmaß und die Irreversibilität des Foulings durch NOM erheblich steigern können (Tian et al., 2013; Schulz et al., 2016; Peiris et al., 2010; Li und Elimelech, 2006; Jermann et al., 2008). Aufbereitete Grundwässer hingegen, weisen durch die Bodenpassage

und die anschließende Filtration nur äußerst geringe Partikelkonzentrationen auf. Aufgrund der langen Aufenthaltszeiten des Wasser und der guten biologischen Abbaubarkeit, ist zudem die Gruppe der Biopolymere nur selten oder in sehr geringen Konzentrationen analytisch nachzuweisen (Albers, 2013; Osterwald, 2009; Schulz et al., 2017a; Schulz et al., 2017b; Köneke, 2008) und konnte auch in den hier verwendeten Wässern nicht in relevanten Konzentrationen detektiert werden. Die organischen Stoffe in diesen Wässern und das damit verbundene Membranfouling werden durch die Fraktion der Huminstoffe dominiert, welche einen Anteil von 70–90 % des DOC dieser Wässer ausmachen (Kapitel 5.1). Mit mittleren Molekülgrößen im Bereich von 570–750 g·mol⁻¹ (Tabelle 5.2) können diese die Poren der hier verwendeten UF-Membranen weitgehend passieren. Mit der Ausbildung einer Deckschicht ist bei den hier verwendeten spezifischen Filtratvolumina, aufgrund des geringen DOC-Rückhaltes, nur in sehr geringem Ausmaß zu rechnen, womit der vergleichsweise geringe Anstieg des Filtrationswiderstandes (kleiner $UMFI_{ges}$) erklärt werden kann.

Der hohe $UMFI_{ges}$ von MW1 und MW3 ist auf die große mittlere Molekülmasse der enthaltenen NOM und dem damit verbunden hohen Rückhalt zurückzuführen, womit auch hinsichtlich des Filtrationsverhaltens bestätigt wird, dass diese als Modellsbstanz zur quantitativen Abschätzung des Verhaltens von aufbereiteten Grundwässern ungeeignet sind.

Bei Betrachtung des $UMFI_{hi}$ der Grundwässer wird jedoch deutlich, dass der größte Anteil des bei der Filtration entstandenen Foulings hydraulisch irreversibel ist. Aufgrund der großen Anzahl hydrophober Molekülbestandteile bestehen starke Wechselwirkungen zwischen den Huminstoffen und den polymeren Membranmaterialien (Yuan und Zydney, 2000; Sutzkover-Gutman et al., 2010; Katsoufidou et al., 2005; Lin et al., 2000). Daher können diese auf der Membran oder in der Porenmatrix adsorbieren (vgl. Abbildung 6.3) und somit langfristig dennoch zu einer stetigen Abnahme der Filtrationsleistung führen. Das Gesamtfouling und das hydraulisch irreversible Fouling weisen zudem nahezu gleiche Trends auf. Wässer mit einem hohen $UMFI_{ges}$ verursachen auch eine höhere hydraulische Irreversibilität ($UMFI_{hi}$). Daraus lässt sich folgern, dass die Permeabilitätsabnahme nicht allein auf physikalischen Rückhalt sondern vor allem auf Mechanismen zurückzuführen ist, die zu einer Einlagerung der Stoffe in der Porenmatrix oder adsorptive Wechselwirkungen führen.

Im Vergleich der verwendeten Membranen zeigt die UP020, welche mit 20 kDa den geringsten MWCO der verwendeten Membranen aufweist, bei allen Wässern deutlich höhere Werte für den $UMFI_{ges}$ und den $UMFI_{hi}$. Der Rückhalt der organischen Summenparameter zwischen den hier betrachteten Membranen unterschied sich hingegen nur unwesentlich (vgl. Abbildung 6.1). Der Grund hierfür liegt vermutlich im kleineren Porendurchmesser der UP020 und der damit verbundenen Verschiebung des Foulingmechanismus. So können Stoffe gleicher mittlerer Molekülmasse bei kleineren Poren schneller zu einer merklichen Verengung des hydrodynamischen Durchmessers bis hin zu einer vollständigen Verblockung führen. Dies unterstreicht die Ergebnisse anderer Studien, die betonen, dass zur Abschätzung des Foulingpotentials nicht nur die NOM-Eigenschaften, sondern zwingend auch die Relation der NOM zur Porengröße der Membran betrachtet werden muss (Yuan und Zydney, 2000; Costa und Pinho, 2005; Mousa, 2007; Domany et al., 2002; Costa et al., 2006; Galambos et al., 2004). Die beiden Membranen größeren MWCOs zeigen für alle Wässer ähnliche Ausmaße des Foulings. Dies ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, dass diese mit unterschiedlichen Membrananlagen, Membrantypen und Betriebsbedingungen ermittelt wurden, womit die Tauglichkeit des $UMFI$ -Konzeptes bestätigt wird.

Analog zur in Kapitel 5 gezeigten, vermutlich auf die Genese der NOM der Grundwässer zurückzuführenden unterschiedlichen Eigenschaften, lassen diese sich auch hinsichtlich des Filtrationsverhaltens in Gruppen unterschiedlichen Foulingpotentials einordnen. Für die aus unbedeckten Grundwasserleitern stammenden GW1-GW3, welche größere mittlere Molekulgewichte, eine breite Größenverteilung der NOM und die höchste Aromatizität unter den betrachteten Grundwässern aufweisen, wurden wesentlich höhere Werte für den $UMFI_{ges}$ und den $UMFI_{hi}$ detektiert. Die Grundwässer, deren Herkunft zumindest teilweise uferfiltratgeprägt ist (GW5, GW6.1–6.4) und die demnach vorwiegend aquagene NOM-Bestandteile deutlich kleinerer mittlerer Molekülgröße enthalten, verursachen hingegen einen geringeren spezifischen Permeabilitätsverlust und eine geringere Irreversibilität. Zudem wird deutlich, dass die NOM-Konzentration allein nicht die maßgebende Rolle spielt, da beispielsweise GW2 trotz der deutlich geringeren TOC-Konzentration ($3,4 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$) ein erheblich höheres Fouling aufweist als GW6.4 ($\text{TOC} = 6,1 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$). Vielmehr als die reine Masse scheint demnach die Qualität der NOM das Foulingverhalten bei der UF zu beeinflussen.

Zur systematischen Analyse des Einflusses der NOM-Eigenschaften auf das Filtrationsverhalten, wurde eine Korrelationsanalyse zwischen diesen und den resultierenden $UMFI$ s aller Grundwässer durchgeführt. Abbildung 6.5 zeigt die Streudiagrammmatrix der Korrelationen (nach Pearson) des $UMFI_{ges}$ und des $UMFI_{hi}$ mit ausgewählten NOM-Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Grundwässer bei UF mit Membranen verschiedenen MWCOs. Die Korrelation weiterer NOM-Eigenschaften sowie die Auswertung nach Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman findet sich im Anhang D in Abbildung A.20 und Abbildung A.21.

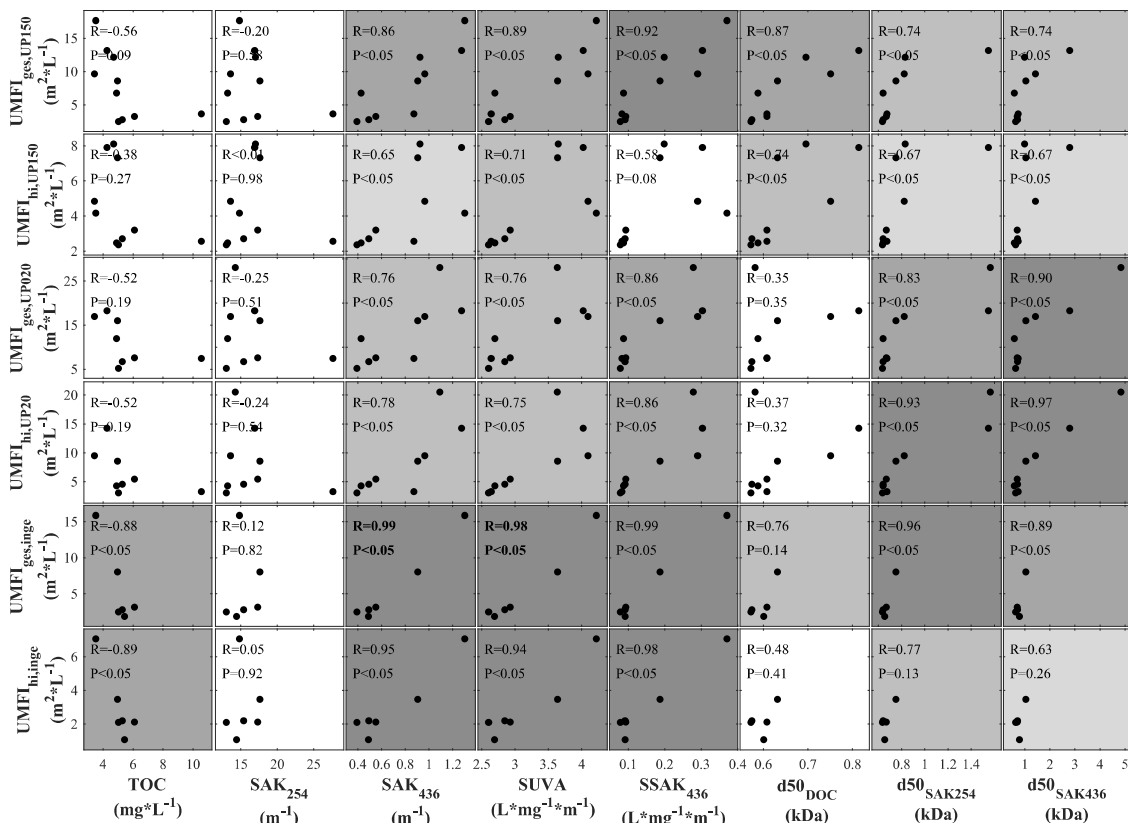


Abbildung 6.5: Streudiagrammmatrix der Korrelationen (Pearson) des $UMFI_{ges}$ und des $UMFI_{hi}$ mit ausgewählten Parametern der in dieser Arbeit verwendeten Grundwässer bei der UF mit Membranen verschiedenen MWCOs; die Hintergrundfarbe des jeweiligen Diagrammes indiziert die Höhe des Korrelationskoeffizienten nach Pearson (R_P), welcher als R zusammen mit dem Signifikanzniveau (p -Wert) in jedem Diagramm angegeben ist

Zwischen der TOC-Konzentration sowie dem SAK_{254} und dem Gesamtfouling ($UMFI_{ges}$) bzw. dem hydraulisch irreversiblen Fouling ($UMFI_{hi}$) zeigt sich kein signifikanter Zusammenhang. Einzig für die Inge multibore® wurde eine negative Korrelation gefunden ($R = -0,9$), bei der es sich vermutlich um ein Artefakt handelt, welches der geringen Anzahl an Datenpunkten für diese Membran geschuldet ist.

Die SUVA zur qualitativen Beschreibung der Aromatizität/Hydrophobizität der NOM hingegen zeigt für alle Membranen einen signifikant positiven Zusammenhang ($R = 0,71-0,98$) sowohl für Gesamtfouling als auch dessen irreversiblen Anteil. Bis auf den $UMFI_{hi}$ bei der UP150 gilt dies gleichermaßen für die spezifische Färbung ($SSAK_{436}$). Der Grund für diesen Zusammenhang könnte wiederum in der höheren Affinität aromatischer, hydrophober Molekülstrukturen liegen, mit dem ebenfalls hydrophoben Membranmaterial zu wechselwirken.

Der SAK_{436} wird durch einen geringen Anteil, relativ großer Moleküle verursacht (Kapitel 5) und wird von allen untersuchten Membranen bevorzugt zurückgehalten (Kapitel 6.1). Vorangegangene Untersuchungen zeigten, dass dadurch den färbungsverursachenden organischen Stoffen, gemessen an ihrer geringen Konzentration, ein erhebliches Foulingpotential zugesprochen werden kann. Eine Verringerung der Konzentration dieser Stoffe zieht wiederum eine signifikante Verringerung des Permeabilitätsverlustes bei der UF nach sich (Schulz et al., 2017a; Bünting, 2015). Somit ließe sich die positive Korrelation sowohl des $UMFI_{ges}$ ($R = 0,76 - 0,99$) als auch des $UMFI_{hi}$ ($R = 0,65 - 0,95$) aller untersuchter Membranen erklären. Andererseits zeigte sich in allen Wässern auch eine Korrelation zwischen dem SAK_{436} und den spezifischen Absorptionskapazitäten (SUVA, $SSAK_{436}$) zur mittleren Molekülgröße ($d50_{DOC}$) (siehe Abbildung 5.4), weshalb nicht abschließend geklärt werden kann, ob das Fouling tatsächlich den färbungsverursachenden Substanzen selbst oder der Kreuzkorrelation mit der Aromatizität/Hydrophobizität dieser Stoffe zugeschrieben werden kann.

Auch bezüglich der Größe zeigt sich, dass diese hinsichtlich des DOC bei 2 von 3 Membranen keinen Einfluss auf das resultierende Fouling bei Filtration dieser Wässer hat. Die mittlere Größe der aromatischen NOM-Bestandteile ($d50_{SAK254}$ und $d50_{SAK436}$) hingegen korreliert bei allen Membranen, insbesondere für das Gesamtfouling, positiv.

Zusammenfassend lässt sich folgern, dass die Konzentration der NOM beziehungsweise der Huminstoffe allein, nicht die dominierende Einflussgröße für das Filtrationsverhalten ist. Für das Fouling sind erwartungsgemäß sowohl die Größe der NOM relativ zur Membranpore, als auch das Potential der NOM (Aromatizität/Hydrophobizität), mit dem Membranmaterial zu wechselwirken, entscheidend. Welche Eigenschaft dabei dominiert, die Größe und die mit dem Rückhalt verbundene Erhöhung des Filtrationswiderstandes durch Deckschichtbildung oder Einlagerung der NOM in die Membranmatrix oder die Aromatizität/Hydrophobizität und die damit verbundene erhöhte Adsorptionsneigung am Membranmaterial, ist nicht abschließend zu klären, da mittlere Größe und Aromatizität der NOM unmittelbar zusammenhängen (vgl. Kapitel 4). Es ist jedoch festzuhalten, dass sowohl der Gesamtfoulingwiderstand als auch dessen hydraulische Irreversibilität bei der UF eines Wassers linear mit der mittleren Molekülgröße der NOM und der damit verbundenen Aromatizität/Hydrophobizität ansteigt.

Schlussfolgerungen aus Kapitel 6:

Ziel dieses Kapitels war die Untersuchung des NOM-Rückhaltes und –Foulings bei der alleinigen Ultrafiltration von Grundwässern sowie die Identifikation zugrunde liegender Mechanismen und der den Rückhalt und das Fouling beeinflussenden Faktoren. Dabei konnten folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- *Die NOM aus reduzierten Grundwässern erfahren, aufgrund der kleinen Molekülgröße nur einen geringfügigen Rückhalt bei der alleinigen UF, wobei makromolekulare HS höherer Aromatizität bevorzugt zurückgehalten werden ($R_{DOC} < R_{SAK254} < R_{SAK436}$)*
- *Der Rückhalt der HS geschieht zumindest teilweise durch Adsorption an das Membranmaterial; mit Hydrophobizität und Rauigkeit des Membranmaterials steigt die Beladung*
- *Die NOM reduzierter Grundwässer verursachen einen vergleichsweise geringen Permeabilitätsverlust bei der UF, welcher jedoch zu großen Teilen hydraulisch irreversibel ist*
- *Das Ausmaß des NOM-Foulings wird vor allem durch die Eigenschaften der NOM beeinflusst*
- *Der Gesamtfoulingwiderstand und dessen hydraulische Irreversibilität steigen mit der Größe und der Aromatizität/Hydrophobizität der NOM, da damit sowohl der Rückhalt als auch die Affinität zur Anlagerung auf und in der Membranmatrix zunimmt*

7 NOM-Entfernung durch das Membranhybridverfahren Flockung-UF

In diesem Kapitel wird der Einfluss der inline-Flockung auf den NOM-Rückhalt bei der UF aufbereiteter, reduzierter Grundwässer untersucht. Dabei werden zunächst die Veränderung der NOM-Zusammensetzung und die damit verbundene Entfernungsleistung für verschiedene organische Summenparameter betrachtet. Durch den Vergleich von Versuchen bei unterschiedlichen Flockungsparmetern sollen nachfolgend die Beeinflussung der Entfernungsleistung durch Flockungsmittelart und Dosierkonzentrationen sowie den bei der Flockung vorherrschenden pH-Wert charakterisiert und so die dominierenden Flockungsmechanismen identifiziert werden. Die so gewonnenen Erkenntnisse sollen im letzten Teil dieses Kapitels zur Entwicklung eines Vorhersagemodells genutzt werden, mit dem sich in Abhängigkeit der Wasserqualität und der Flockungsbedingungen die mögliche Leistungsfähigkeit des Membranhybridverfahrens abschätzen lässt.

7.1 Entfernungsleistung für verschiedene NOM-Fractionen

Zur Quantifizierung der NOM-Entfernung und zur Untersuchung der Auswirkung des Membranhybridverfahrens Flockung-UF auf die NOM-Zusammensetzung, wurden mit allen natürlichen Wässern sowie mit zwei der drei Modellwässer (MW1 + MW2) standardisierte Flockungstest nach DVGW W 218 (siehe Kapitel 4.2) durchgeführt. Die Abtrennung der Flocken durch Ultrafiltration erfolgte in der Amicon®-Membranfiltrationsanlage unter Verwendung der Microdyn-Nadir UP150 bei einem TMP von 1 bar (siehe Kapitel 4.3) und einem Filtrationsvolumen von 200 mL ($V_{f, \text{spez}} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$).

Abbildung 7.1 (links) zeigt beispielhaft für GW3 den Einfluss verschiedener FM-Konzentrationen bei Verwendung von FeCl_3 auf die mittels LC-OCD-UVD ermittelten charakteristischen NOM-Fractionen nach Huber et al. (2011) im Filtrat des Membranhybridverfahrens. Für alle weiteren Wässer finden sich analoge Darstellungen in Abbildung A.22 bis Abbildung A.24 in Anhang E. In Abbildung 7.1 (rechts) ist zur besseren Identifikation der zurückgehaltenen Substanzen zudem das Differenzsignal zwischen der Feedlösung und dem Filtrat bei verschiedenen FM-Konzentrationen dargestellt.

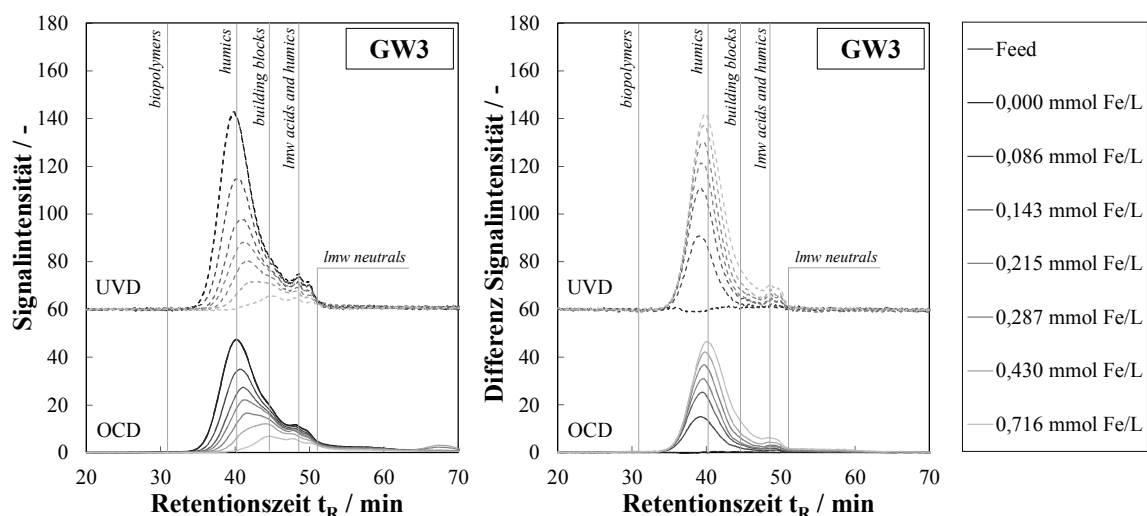


Abbildung 7.1: LC-OCD-UVD-Chromatogramme (links) und -Differenzchromatogramme (rechts) von GW3 bei variierenden Fe^{3+} -Konzentrationen und anschließender UF mit charakteristischen Fractionen nach Huber et al. (2011) (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f, \text{spez}} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) ($\pm \text{Min/Max}$) ($1 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1} = 0,018 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$)

Anhand des nahezu identischen Verlaufes der Chromatogramme des Feedwassers und des Filtrates ohne FM-Dosierung lassen sich die Beobachtung aus Kapitel 6.1 bestätigen, dass die NOM aus den Grundwässern, aufgrund der kleinen Molekülgröße bei Filtration durch die hier verwendete Membran (MWCO = 150 kDa), nur einen sehr geringfügigen Rückhalt (GW3: $R_{\text{DOC}} < 3\%$) erfahren. Beim zusätzlichen Einsatz einer inline-Flockung vor der UF werden organische Wasserinhaltsstoffe durch Einbindung in die Flocken in eine mit der Membran abtrennbare Form überführt, so dass deren Rückhalt mit steigender FM-Konzentration zunimmt. Bei geringen Dosierkonzentrationen wird zunächst nur die Fraktion der HS verringert, welche somit relativ zum Gesamtgehalt an organischen Stoffen einen überproportionalen Rückhalt erfahren. Das Maximum des HS-Peaks verlagert sich dabei hin zu höheren Retentionszeiten bzw. liegt das Maximum der entfernten Stoffe im Differenzchromatogramm bei deutlich höheren Retentionszeiten. Dies weist darauf hin, dass durch die Flockung bevorzugt Stoffe großen Molekulargewichts entfernt werden. Erst bei höheren FM-Konzentrationen werden zusätzlich ein Teil der sogenannten Building Blocks sowie der niedermolekularen Säuren und niedermolekularen Huminstoffe entfernt. Jedoch bleibt auch bei der höchsten hier verwendeten Dosierung ($0,716 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1} \approx 40 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) ein Teil dieser Stoffe in der Lösung zurück, während die Huminstoffe bei dieser Konzentration fast vollständig entfernt werden. Beim Vergleich der OCD- und UVD-Chromatogramme zeigt sich zudem, dass auch innerhalb des HS-Peaks die UV-Absorption stärker verringert wird als die DOC-Konzentration, also bevorzugt Stoffe mit UV-aktiven Molekülbestandteilen, wie z. B. C-C-Doppelbindungen, wie sie in Aromaten auftreten, entfernt werden.

Fluoreszenzmessungen der geflockten Proben bestätigen die gute Flockbarkeit der Huminstoffe. Die auf das Maximum des Grundwassers normierten Differenzspektren zwischen dem Feed (hier GW5; FEEM siehe Abbildung 5.3, links) und den Filtraten bei variierenden FM-Konzentrationen zeigen mit steigender Dosierung eine zunehmende Verringerung des charakteristischen primären ($\lambda_{\text{Ex}} = 230\text{--}250 \text{ nm}$) und sekundären ($\lambda_{\text{Ex}} = 300\text{--}450 \text{ nm}$) Huminstoff-Peaks und eine Verringerung der Signalintensität um 52 % bei der höchsten gezeigten FM-Dosierung ($0,430 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) (Abbildung A.25 in Anhang E). Dabei zeigt sich jedoch nur ein geringfügiger Unterschied zwischen der relativen Abnahme der beiden Peaks, so dass das Verhältnis der maximalen Intensität der beiden Peaks in Feed und den jeweiligen Filtraten nahezu gleich bei $0,52 \pm 0,01$ ($I_{\text{max,sek}}/I_{\text{max,prim}}$) bleibt.

Die bevorzugte Entfernung von HS spiegelt sich auch im Rückhalt der UV-Absorption (SAK_{254}) und der wahren Färbung (SAK_{436}) wider. Abbildung 7.2 stellt den Rückhalt für beide Parameter dem für den TOC, also den Gesamtgehalt der organischen Stoffe, im Filtrat des Membranhybridverfahrens gegenüber. Gezeigt sind Laborversuche mit allen verwendeten Wässern bei variierenden FM-Konzentrationen sowohl unter Einsatz von FeCl_3 als auch von AlCl_3 . Zur Orientierung ist die Winkelhalbierende mit aufgetragen, welche den Bereich gleichen Rückhaltes zwischen den jeweils gezeigten Parametern anzeigt. Für beide SAK-Werte liegen ausnahmslos alle Datenpunkte über der Winkelhalbierenden. Der Rückhalt für den SAK_{254} bzw. den SAK_{436} ist also, unabhängig vom Wasser, dem verwendeten Flockungsmittel und der eingesetzten Konzentration, stetig höher als der Rückhalt für den TOC. Die Datenpunkte weisen dabei einen elliptischen Verlauf auf, der in den Grenzbereichen (bei 0 und 1) der Winkelhalbierenden am nächsten kommt und im mittleren Bereich die größte Entfernung aufweist. Bemerkenswert ist, dass die Datenpunkte, insbesondere beim SAK_{254} , relativ geringe Abweichungen von diesem Verlauf aufweisen, also das Verhältnis von SAK- zu TOC-Entfernung zwischen den Wässern (und dem verwendeten FM) vergleichbar ist. Dies ist erstaunlich, da zwar der Anteil von HS am TOC für alle Wässer ähnlich ist, diese jedoch teilweise deutlich unterschiedliche Aromatizitäten aufweisen (vgl. Tabelle 5.1). Vergleicht man die UV-Absorption und die Färbung untereinander, zeigt sich, dass die Entfernung der Datenpunkte von der Winkelhalbierenden

für den SAK_{436} deutlich größer ist. Die Färbung weist demnach im Vergleich zur UV-Absorption bei gleicher FM-Dosierung und, unabhängig vom verwendeten Wasser und FM, einen höheren Rückhalt auf. Jene Stoffgruppen, die die Gelbfärbung verursachen sind demnach der Flockung besser zugänglich als die UV-aktiven Substanzen. In Kapitel 5 konnte bereits eine direkte Abhängigkeit zwischen der mittleren Molekülgröße der in einem Wasser enthaltenen NOM und ihrem SAK_{436} gezeigt werden (vgl. Abbildung 5.4). Die Fraktionierung der NOM zeigte zudem, dass insbesondere der SAK_{436} von Stoffen sehr großen Molekulargewichts verursacht wird, die aufgrund ihrer großen Anzahl an dissoziationsfähigen Gruppen zumeist auch hohe negative Ladungsdichten aufweisen und dadurch mit einer sehr guten Flockbarkeit assoziiert werden (Bond et al., 2010; Bose und Reckhow, 2007).

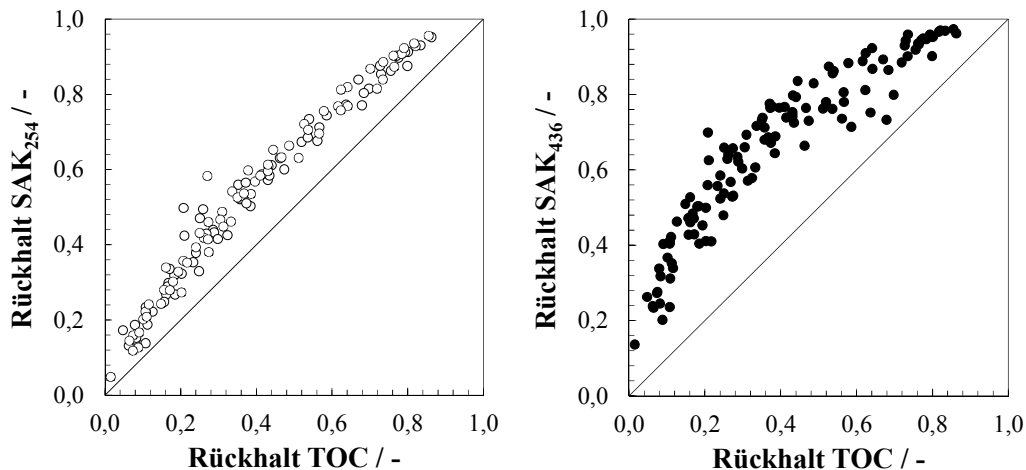


Abbildung 7.2: Verhältnis des TOC-Rückhaltes zum Rückhalt der UV-Absorption (SAK_{254} , links) bzw. der Färbung (SAK_{436} , rechts) durch das Membranhybridverfahren unter Einbeziehung aller Laborversuche, aller verwendeten Wässer sowie FeCl_3 und AlCl_3 als FM bei variierenden Konzentrationen zwischen $0,00$ und $1,07 \text{ mmol Me}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n = 128$; Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa ; TMP = 1 bar ; $V_{\text{fspez}} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) ($\pm \text{Min/Max}$)

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich durch die vorgeschaltete inline-Flockung bei der UF aufbereiteter, reduzierter Grundwässer der Rückhalt für die NOM, vor allem für die Fraktion der Huminstoffe, deutlich erhöhen lässt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen für andere Wässer (z. B. Chow et al., 2009; Guigui et al., 2002; Haberkamp, 2008; Randtke, 1988). Die bevorzugte Entfernung der HS wird in anderen Studien mit deren hochmolekularer Struktur, der große Anzahl an ionisierbaren Gruppen und der damit verbundenen hohen negativen Ladungsdichte assoziiert (Bond et al., 2010; Bose und Reckhow, 2007). Dadurch werden diese schon bei vergleichsweise geringen FM-Konzentrationen vor allem durch Adsorption-Ladungsneutralisation destabilisiert (Dittmann, 1990; Matilainen et al., 2010). Die niedermolekularen und hydrophilen organischen Komponenten hingegen werden erst bei höheren FM-Konzentrationen gebunden, was in anderen Studien auf die dann stattfindende Adsorption an die Flockenoberfläche zurückgeführt wurde (Matilainen et al., 2010; Teermann, 2000). Die Zusammensetzung des NOM verschiebt sich durch die Flockung somit hin zu Stoffen kleinerer Molekülgröße, geringerer Aromatizität und Hydrophobizität. Durch die bevorzugte Entfernung dieser Stoffgruppe eignet sich die Flockung also sehr gut dazu, die UV-Absorption und Färbung huminstoffreicher Grundwässer zu verringern, was für viele Versorger Hauptgrund für Implementierung eines Verfahrensschrittes zur NOM-Entfernung ist. Da diese Stoffgruppe zudem auch das größte Potential zum irreversiblen Fouling innerhalb der NOM reduzierter Grundwässer aufweist (vgl. Kapitel 6.2.2), stellt die Flockung auch für diese Wässer eine vielversprechende Möglichkeit dar, das Membranfouling zu verringern und einen nachhaltigen Betrieb zu gewährleisten.

7.2 Einfluss der Flockungsparameter auf den Entfernungserfolg

Der vorliegende Mechanismus und der Entfernungserfolg für die NOM bei der Flockung natürlicher Wässer sind von zahlreichen Faktoren abhängig. Im Folgenden soll untersucht werden, wie die eingesetzte FM-Konzentration, die FM-Art sowie der bei der Flockung vorliegende pH-Wert, die Entfernung der NOM beeinflussen. Aufgrund ihrer grundlegend verschiedenen Eigenschaften, vor allem ihres bereits hohen Rückhalts bei der alleinigen UF, werden die MW von den Betrachtungen in den folgenden Kapiteln ausgeschlossen.

7.2.1 Einfluss der Flockungsmittelkonzentration

Abbildung 7.3 zeigt für alle in dieser Arbeit verwendeten natürlichen Wässer die auf den Wert des unbehandelten Wassers normierte Konzentration der organischen Summenparameter TOC, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ nach Flockung mit FeCl₃ bei variierenden FM-Dosierungen und anschließender UF. Dabei sind sowohl Versuche im Labormaßstab mit Flockung im Becherglas und UF in der Amicon®-Filtrationsanlage (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa) als auch Versuche mit der UF-Pilotanlage (Membran inge multibore® 0.9, MWCO = 100 kDa) enthalten.

Mit zunehmender FM-Konzentration zeigt sich erwartungsgemäß eine Zunahme der Entfernungsleistung für die organischen Summenparameter. Analog zu den vorangegangenen Ergebnissen, lässt der Verlauf der Datenpunkte bei gleicher molarer Dosierkonzentration eine höhere Entfernung des SAK₄₃₆ als die für den SAK₂₅₄ erkennen. Selbige ist wiederum höher als die für den TOC, was sich auf die bessere Flockbarkeit makromolekularer, hydrophober Stoffe höherer Aromatizität zurückführen lässt (Guigui et al., 2002; Randtke, 1988). Unabhängig vom betrachteten Parameter, zeigt sich bei geringeren FM-Dosierungen zunächst eine nahezu lineare Abnahme. Eine weitere Steigerung der eingesetzten Konzentration führt zu einem Abflachen der relativen Konzentration des jeweiligen Summenparameters. Ab einer bestimmten FM-Konzentration scheint diese gegen einen Minimalwert zu konvergieren, der ungleich null ist, sich jedoch zwischen den betrachteten Summenparametern unterscheidet. Insgesamt nimmt die normierte Konzentration für die einzelnen Wässer mit zunehmender FM-Dosierung exponentiell ab und mündet letztlich in einem nahezu konstanten Wert. Dies lässt auf das Vorhandensein eines nicht-flockbaren NOM-Anteils schließen, dessen Existenz bereits durch Randtke (1988) und Edwards (1997) in anderen Wässern vermutet wurde.

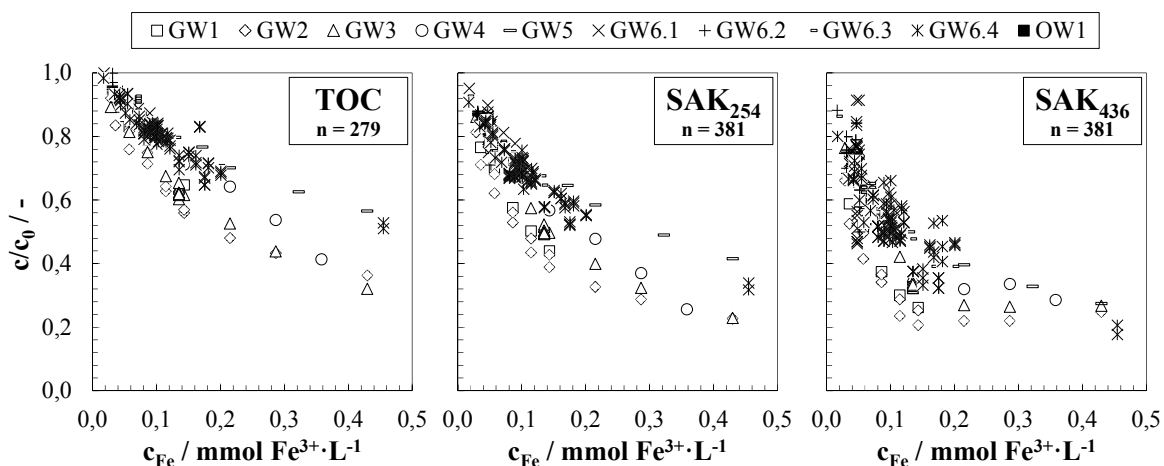


Abbildung 7.3: Einfluss der FM-Dosierung bei Verwendung von FeCl₃ auf die relative Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) verschiedener Wässer während der Verfahrenskombination Flockung-UF ($1 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1} = 0,018 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$)

Zwischen den einzelnen Wässern weist die Entfernung der organischen Summenparameter jedoch große Schwankungen auf. So variiert der Rückhalt beispielsweise bei einer FM-Dosierung von $0,1 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 5,6 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) zwischen 12–32 % für den TOC, zwischen 24–52 % für den SAK_{254} und zwischen 34–73 % für den SAK_{436} . Neben der Konzentration des Flockungsmittels scheinen demnach auch die spezifischen Eigenschaften des Wassers bzw. der darin enthaltenen NOM deren Entfernungsleistung zu beeinflussen. Bei gleicher molarer FM-Dosierung zeigt GW2, welches den geringsten Ausgangs-TOC aller Wässer aufweist, unabhängig vom betrachteten Summenparameter die höchste relative Entfernung. Auch einige der übrigen Wässer ordnen sich hinsichtlich der relativen Entfernung gemäß ihres TOC_0 . Wässer höherer Ausgangskonzentration organischer Stoffe zeigen tendenziell eine geringere Entfernungsleistung. Dies erscheint plausibel, da mit höherer TOC-Konzentration auch die Anzahl der Bindungsplätze mit dem FM steigen dürfte. Zudem werden damit Beobachtungen von Randtke (1988) bestätigt, welcher berichtete, dass verschiedene Bestandteile der gelösten organischen Stoffe bei der Flockung miteinander konkurrieren. Betrachtet man z. B. jedoch die relative Abnahme für GW5 oder GW6.4, wird deutlich, dass auch der Ausgangs-TOC des Wassers nicht alleinig das Ausmaß der Entfernung beeinflusst. Der Rückhalt der Summenparameter in diesen Wässern ist, trotz ähnlichem TOC_0 verglichen mit GW3 und deutlich kleinerem TOC-Gehalt verglichen mit GW4, wesentlich geringer. Bereits Edzwald und van Benschoten (1990) stellten fest, dass der Flockungserfolg, neben der TOC-Konzentration, auch von der Zusammensetzung der NOM, vor allem von deren Aromatizität, abhängt. Sie teilten natürliche Wässer daher anhand der SUVA in Kategorien unterschiedlicher Flockbarkeit ein. Zudem ist hinlänglich bekannt, dass der vorliegende pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf den vorliegenden Flockungsmechanismus und die Entfernungsleistung hat. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Wässer weisen relativ große Unterschiede sowohl hinsichtlich der SUVA ($2,6 - 4,1 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) als auch des pH-Wertes ($7,6 - 8,2$) und der Pufferkapazität ($K_{s4,3} = 1,6 - 4,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) auf, weshalb die hier beobachteten Unterschiede des Verhaltens der einzelnen Wässer nicht verwunderlich sind. Eine gemeinsame Diskussion und Interpretation aller Einflussgrößen auf den Entfernungserfolg einer Flockung wird nach Ende der Betrachtung der Auswirkungen einzelner Flockungsparameter in Abschnitt 7.3 durchgeführt.

7.2.2 Einfluss der Flockungsmittelart

Neben FeCl_3 wurde auch AlCl_3 als Flockungsmittel in den Versuchen sowohl im Labormaßstab als auch mit der UF-Pilotanlage eingesetzt. Analog zu Abbildung 7.3, ist in Abbildung A.26 in Anhang E die Entfernungsleistung der organischen Summenparameter unter Verwendung von AlCl_3 in Abhängigkeit der dosierten FM-Konzentration dargestellt. Mit zunehmender FM-Konzentration nimmt auch unter Einsatz von AlCl_3 die relative Entfernung für die organischen Summenparameter zu. Die höchste Entfernungsleistung zeigt sich auch hier für den SAK_{436} gefolgt vom SAK_{254} , während die relative Abnahme für den TOC am schwächsten ausgeprägt ist. Analog zu den Versuchen mit FeCl_3 folgt die auf den Ausgangswert normierte Konzentration nach der Flockung einer exponentiellen Abnahme und konvergiert gegen einen Wert ungleich null, welcher vermutlich den nicht flockbaren Anteil beschreibt, wobei hinsichtlich der Entfernungsleistung deutliche Unterschiede zwischen den untersuchten Wässern bestehen.

Zum direkten Vergleich ist in Abbildung 7.4 der Rückhalt beider Flockungsmittel in Versuchen jeweils gleicher molarer Dosierkonzentration im Labormaßstab mit der Flockung im Becherglas und UF in der Amicon®-Filtrationsanlage (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa) für die organischen Summenparameter bei variierenden FM-Konzentrationen gegeneinander aufgetragen. Die ebenfalls dargestellte Winkelhalbierende beschreibt den Bereich identischen Rückhalts beider FM.

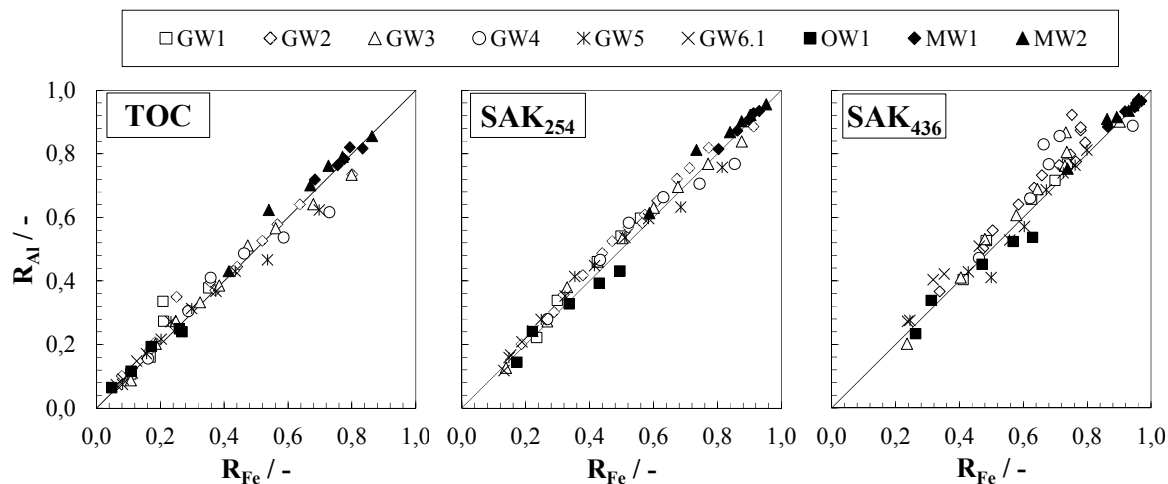


Abbildung 7.4: Vergleich des Rückhalts der Flockungsmittel FeCl_3 und AlCl_3 für die organischen Summenparameter TOC (links), SAK_{254} (Mitte) und SAK_{436} (rechts) bei jeweils gleicher molarer Dosierkonzentration während der Verfahrenskombination Flockung-UF ($n = 67$; $c_{\text{FM}} = 0,018 - 1,074 \text{ mmol Me}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$; Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{\text{f,spez}} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) (\pm Min/Max)

Zunächst ist auffällig, dass alle Datenpunkte nur unbeträchtlich von der Winkelhalbierenden abweichen, sich der Rückhalt zwischen beiden FM bei gleicher molarer Dosierung unabhängig vom Wasser und dem betrachteten Summenparameter also nur geringfügig unterscheidet. Dies wird auch dadurch verdeutlicht, dass das 90 %-Perzentil der Differenz zwischen dem Rückhalt der FM für den TOC bei $< 7 \%$ und den SAK_{254} $< 6 \%$ liegt. Die Unterschiede für den SAK_{436} hingegen sind insbesondere im Bereich hohen Rückhalts etwas größer (90 %-Perzentil bei 10 %). Dies könnte auch auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass der SAK_{436} sich in diesem Bereich an der Bestimmungsgrenze der photometrischen Messung befindet und daher einer größeren Messunsicherheit unterliegt. Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, dass sich die Mehrheit der Punkte leicht über der Winkelhalbierenden befindet und somit eine etwas höhere Entfernungsleistung für AlCl_3 indiziert, ohne dass eindeutige Abhängigkeiten vom betrachteten Wasser auftreten. Die etwas höhere Entfernungsleistung von Al gegenüber Fe bestätigt die Ergebnisse anderer Untersuchungen (Chow et al., 2009; Soh et al., 2008; Chow et al., 2008; Matilainen et al., 2010), welche eine höhere Affinität von Al insbesondere zu den hochmolekularen Bestandteilen zeigten. Mögliche Gründe für die höhere NOM-Entfernung bei der Flockung mit AlCl_3 könnten zum einen in den unterschiedlichen pH-Optima beider FM liegen (siehe Stabilitätsdiagramm in Abbildung 2.2 auf S. 12). Hierauf wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen. Zum anderen weist Aluminium im Vergleich zu den Eisenspezies eine höhere Löslichkeit auf, so dass auch der gelöste Anteil an den verschiedenen, positiv geladenen Metall-Hydroxo-Komplexen etwas höher ist. Deren Anwesenheit begünstigt die Flockung durch Adsorption-Ladungsneutralisation (Jekel, 2004; Duan und Gregory, 2003; Dittmann, 1990). Die Arbeiten von Vilg -Ritter et al. (1999), Jung et al. (2005) und Siéliéchi et al. (2008) weisen darauf hin, dass auch im neutralen Bereich die Ladungsneutralisation durch Adsorption geringfügig hydrolysierter Hydroxidspezies den dominierenden Flockungsmechanismus darstellt. Da die zur Destabilisierung nötigen geladenen Metall-Komplexe im stöchiometrischen Zusammenhang zur NOM-Konzentration und -Ladung bei vorliegendem pH-Wert steht und die nötige FM-Menge bei der Adsorption-Ladungsneutralisation wesentlich geringer ist als bei der Einschlussflockung oder der Entstabilisierung durch Kompression der elektrischen Doppelschicht, ist vorstellbar, dass selbst geringe Unterschiede in der gelösten Konzentration für die etwas höhere Entfernungsleistung verantwortlich sein könnten.

7.2.3 Einfluss des pH-Wertes

Zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf die NOM-Entfernung während des Membranhybridverfahrens Flockung-UF, wurden mit GW1–GW3, GW5 sowie GW6.3 Versuche bei variierenden Start-pH-Werten durchgeführt. Dazu wurde das jeweilige Wasser vor der Flockung mit 0,1 molarer Salzsäure auf Ausgangs-pH-Werte von 7,2; 6,8 bzw. 6,4 titriert. Als Flockungsmittel wurden wiederum FeCl_3 und AlCl_3 in jeweils gleichen molaren Konzentrationen eingesetzt. Als Referenz wurde auch von den angesäuerten Wässern jeweils eine Nullprobe ohne Dosierung von FM mitgeführt. Abbildung 7.5 zeigt für GW3 beispielhaft die auf den jeweiligen Startwert der organischen Summenparameter normierte Konzentration nach Flockung und anschließender UF mit der Laboranlage. Die Diagramme der gleichen Versuche mit den übrigen Wässern finden sich in Abbildung A.27 bis Abbildung A.29 in Anhang E. Da während der Flockung durch die saure Wirkung des Flockungsmittels der pH-Wert nochmals verringert wird, ist jeweils im linken Diagramm (TOC) der resultierende pH-Wert nach Zugabe der genannten Konzentration des jeweiligen FM vermerkt.

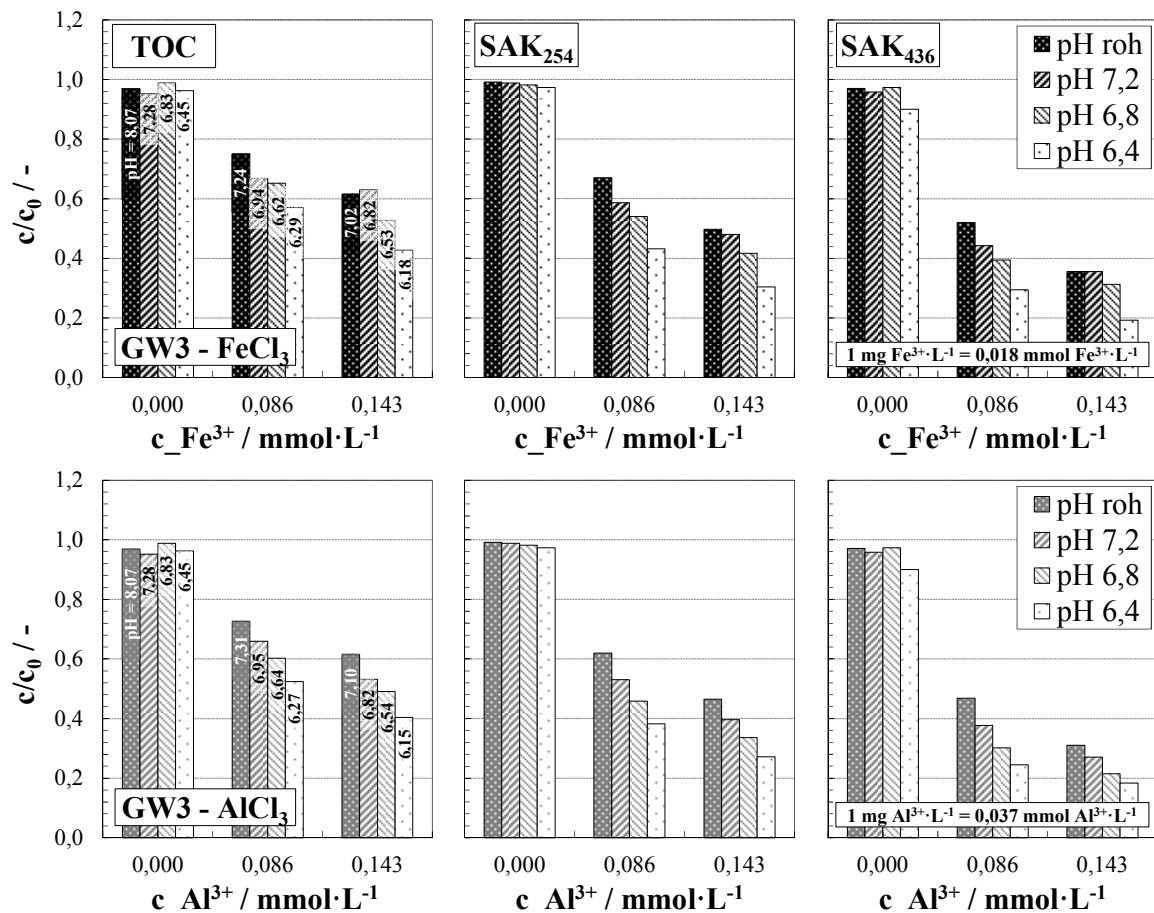


Abbildung 7.5: Einfluss des pH-Wertes auf die relative Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) bei Flockung von GW3 mit FeCl_3 (oben) und AlCl_3 unten bei variierenden FM-Konzentrationen während des Membranhybridverfahrens Flockung-UF (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,\text{spez}} = 70 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) (\pm Min/Max)

Durch die saure Wirkung des FM liegt der pH-Wert nach der Flockung erwartungsgemäß deutlich unter dem eingestellten, initialen pH-Wert des jeweiligen Versuchsansatzes. Mit steigender FM-Dosierkonzentration nimmt auch der pH-Wert stärker ab. Das Ausmaß der pH-Absenkung durch die beiden FM ist bei gleicher Dosiermenge nahezu identisch.

In den Referenzversuchen ohne FM-Dosierung zeigt sich, dass der pH-Wert des Wassers den Rückhalt bei der alleinigen Ultrafiltration nur unwesentlich beeinflusst und die normierte Konzentration für den jeweiligen Parameter im Filtrat auf vergleichbarem Niveau zum Ausgangswasser ohne pH-Wert-Einstellung liegt. Bei vorheriger inline-Flockung hingegen, nimmt die Entferungsleistung mit sinkendem pH-Wert unabhängig vom betrachteten Parameter und dem eingesetzten Flockungsmittel sukzessive zu. Bei einer FM-Konzentration von $0,143 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ lässt sich durch Absenken des pH-Wertes vor der Flockung auf 6,4 so beispielsweise bei Einsatz von FeCl_3 der Rückhalt des Verfahrens von 39 auf 57 % für den TOC, von 50 auf 70 % für den SAK_{254} und von 64 auf 81 % für den SAK_{436} steigern. Der pH-Wert hat demnach einen wesentlichen Einfluss auf das Ausmaß der NOM-Entfernung und den vorherrschenden Mechanismus während der Flockung. Dieser beeinflusst sowohl die Speziation des FM als auch der NOM. Bezüglich des Flockungsmittels erhöht sich die Konzentration der positiv geladenen Metall-Hydroxo-Spezies (vgl. Abbildung 2.2), durch die der vorherrschende Flockungsmechanismus hin zur Adsorption-Ladungsneutralisation verschoben wird (Dittmann, 1990; Matilainen et al., 2010; Duan und Gregory, 2003). Gleichzeitig ist damit zu rechnen, dass der Protonierungsgrad der bei neutralem pH-Wert negativ geladenen NOM zunimmt, wodurch deren Stabilität in der Lösung durch elektrostatische Abstoßung verringert wird. Empirische Modellierungen von Edwards (1997) zur Vorhersage der DOC-Entfernung bei der Flockung unter Einbeziehung zahlreicher Datensätze aus verschiedenen Aufbereitungsanlagen zeigten jedoch nur einen geringen Einfluss des pH-Wertes auf die Flockbarkeit des DOC. Daher führte er den positiven Effekt kleinerer pH-Werte auf die Steigerung der Anzahl an Adsorptionsplätzen der Metallpräzipitate zur Bildung von Oberflächenkomplexen (siehe auch Jekel, 1986a) zurück.

Bei gleichen Start-pH-Werten zeigen sich auch bei diesen Versuchen nur geringfügige Unterschiede zwischen der Entferungsleistung der untersuchten Flockungsmittel, wobei die Verringerung durch Al meist etwas höher ist. So haben die zwischen Fe und Al unterschiedlichen pH-Bereiche in denen die ungeladenen Metallhydroxide ($\text{Me}(\text{OH})_3$) dominieren (vgl. Abbildung 2.2) scheinbar nur einen untergeordneten Einfluss auf die NOM-Entfernung. Bezüglich der geladenen Me-Spezies dominiert für beide FM im untersuchten pH-Bereich der einfach positiv geladene Me-Komplex $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}_2]^+$, dessen Konzentration erst ab einem pH-Wert von 3,6 für Fe bzw. 5 für Al von Komplexen höherer Ladung überschritten wird. Aufgrund der besseren Löslichkeit liegt dieser für Al jedoch in etwas höheren Konzentrationen vor. Da davon auszugehen ist, dass die zur Destabilisierung erforderlichen geladenen Metall-Komplexe in einem stöchiometrischen Zusammenhang zur NOM-Konzentration und -Ladung bei vorliegendem pH-Wert stehen, lässt sich das ähnliche Verhalten beider FM mit etwas besserer Entfernung durch Al also erklären. Alles in allem bestätigen die Versuche die besondere Rolle der positiv geladenen Metall-Spezies bei der Flockung der NOM. Die Ergebnisse lassen die Ladungsneutralisation der zumeist negativ geladenen Oberfläche der organischen Stoffe durch Adsorption der positiven Metall-Hydroxo-Ionen auch in Bereichen, in denen die ungeladenen Hydroxide in deutlich höherer Konzentration vorliegen, als dominierenden Mechanismus erscheinen und liegen somit in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Vilg -Ritter et al. (1999), Jung et al. (2005) und Siéliéchi et al. (2008).

Um in Realanwendungen den Einfluss auf die Entferungsleistung und somit z. B. auch die Wirtschaftlichkeit einer vorherigen pH-Wert-Absenkung abschätzen zu können, ist es hilfreich, einen mathematischen Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der resultierenden Konzentration der NOM nach der Flockung bei einer spezifischen FM-Konzentration zu kennen. In Abbildung 7.6 ist die relative Abnahme der normierten Konzentration der organischen Summenparameter bezogen auf den Versuch ohne pH-Wert-Absenkung in Abhängigkeit zum nach der Flockung vorliegenden pH-

Wert aufgetragen. Enthalten sind alle verwendeten Wässer bei variierenden FM-Konzentrationen unter Verwendung von FeCl_3 (schwarze Symbole) sowie AlCl_3 (weiße Symbole).

Die relative Steigerung der Entfernungsleistung der organischen Summenparameter lässt sich im untersuchten pH-Bereich durch eine lineare Regression mit erstaunlich hoher Bestimmtheit (TOC: $R^2 > 0,85$; SAK_{254} : $R^2 > 0,90$; SAK_{436} : $R^2 > 0,70$) beschreiben. Bemerkenswert ist außerdem, dass sowohl das untersuchte Wasser als auch die eingesetzte FM-Konzentration scheinbar keinen Einfluss auf die relative Steigerung der Entfernungsleistung haben, welche somit nur vom resultierenden pH-Wert also der Konzentration an positiv geladenen FM-Spezies abhängig ist. Zu beachten ist, dass die relative Abnahme der organischen Summenparameter bei der Flockung im neutralen pH-Bereich (ohne vorherige pH-Absenkung), welche hier die Bezugsgröße darstellt, eine exponentielle Abnahme mit zunehmender FM-Konzentration zeigte (siehe Kapitel 7.2.1). Daher ist die Auswirkung einer pH-Wert-Absenkung auf die absolute Entfernungsleistung bei geringeren FM-Konzentrationen deutlich höher als bei höheren FM-Dosiermengen. Wie bereits beschrieben, wird der Einfluss des pH-Wertes vor allem auf die größere Anzahl von Adsorptionsplätzen zur Oberflächenkomplexierung bei geringeren pH-Werten zurückgeführt (Jekel, 1986a; Edwards, 1997), welche aus der höheren Anzahl positiv geladener Metallspezies resultieren. Entsprechend stünde bei höheren FM-Konzentrationen bei diesem Modellgedanken zwar mehr Sorbensoberfläche zur Verfügung, jedoch ist diese auch durch einen höheren Anteil geflockter NOM belegt, weshalb es plausibel erscheint, dass die relative Erhöhung der Anzahl bzw. der Affinität der Sorptionsplätze konstant bleibt.

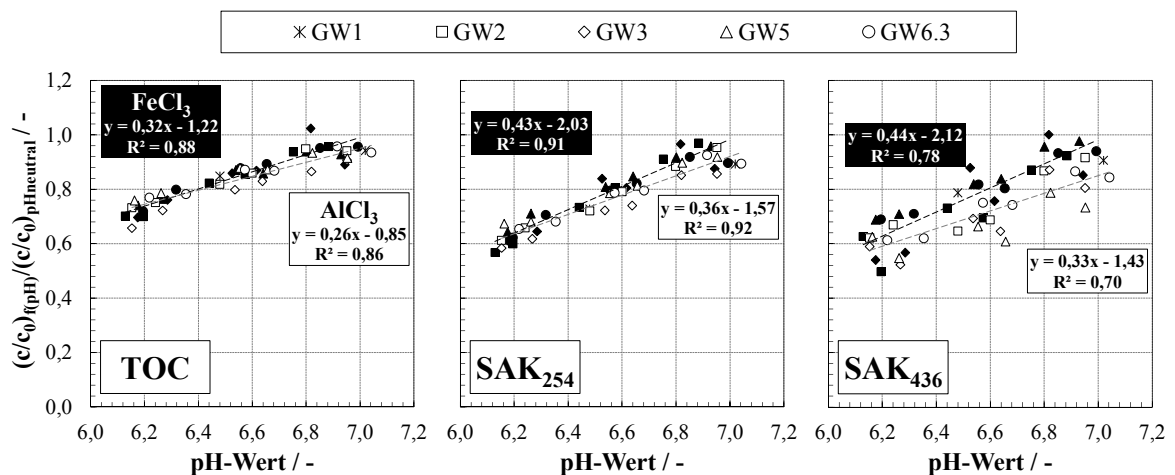


Abbildung 7.6: Relative Steigerung der Entfernungsleistung (Referenz: Versuch bei gleicher FM-Konzentration ohne pH-Wert-Absenkung) der organischen Summenparameter TOC (links), SAK_{254} (Mitte) und SAK_{436} (rechts) verschiedener Wässer in Abhängigkeit zum resultierenden pH-Wert nach der Flockung bei der Verfahrenskombination Flockung-UF ($n = 50$; Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,\text{spez}} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) (\pm Min/Max) (schwarz: FeCl_3 ; weiß: AlCl_3)

Vergleicht man die beiden FM, zeigt sich, dass die Regressionsgerade für Al für alle drei Summenparameter leicht unterhalb der Geraden für Fe liegt. Der Effekt einer pH-Absenkung ist demnach für Al ausgeprägter, was die Beobachtungen aus vorangegangenen Kapiteln (ohne pH-Wert-Anpassung) bestätigt. Da Ladung und (pH-Wert-abhängige) Steigung der Konzentration der Metall-Hydroxokomplexe im untersuchten Bereich gleich sind, könnten die geringen Unterschiede zwischen den FM wiederum auf die ungleiche Löslichkeit zurückzuführen sein. Auch Edwards (1997) zeigte in seinen Untersuchungen mit verschiedenen Wässern, dass die pH-Abhängigkeit der Sorption von NOM an Metallpräzipitate nahezu identisch ist und steht somit in Übereinstimmung zu den vorlie-

genden Ergebnissen. Berechnet man den Punkt der Regressionsgeraden an der sich keine Beeinflussung der Entfernungsleistung durch den pH-Wert ergibt ($y = 1$), erhält man unabhängig vom betrachteten Parameter, einen pH-Wert von ca. 7 für FeCl_3 bzw. 7,2 für AlCl_3 . Das deckt sich mit Beobachtungen bei der Flockung der gut gepufferten Wässer (siehe z. B. GW5 und GW6.3 im Anhang E), die erst ab einem nach der Flockung resultierenden pH-Wert < 7 eine merkliche Steigerung der Entfernungsleistung zeigen. Die Steigungen der Regressionsgeraden, welche der relativen Abnahme der Entfernungsleistung in Abhängigkeit zum pH-Wert entspricht, unterscheiden sich zwischen den betrachteten organischen Summenparametern. Während sich im untersuchten Bereich die Entfernung des TOC um 26-32 % pro pH-Einheit steigern lässt, sind es für den SAK_{254} 36-43 % und für den SAK_{436} 33-44 %, was wiederum die bessere Flockbarkeit der Huminstoffe bzw. dessen höhere Affinität zur Sorption an geladene Oberflächen unterstreicht.

7.3 Entwicklung eines Modells zur Vorhersage der NOM-Entfernung

Für die Auslegung des Hybridverfahrens Flockung-UF sowie die Abschätzung der Kosten und des Betriebsmitteleinsatzes einerseits sowie die gezielte Anpassung der Flockungsmitteldosierung im Realbetrieb bestehender Anlagen an schwankende Zulaufbedingungen andererseits, ist es von Vorteil, einen mathematischen Zusammenhang zwischen der nötigen FM-Dosierung und der dabei zu erwartenden Entfernungsleistung des Verfahrens zu kennen. In diesem Kapitel sollen daher die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Abschnitten zu den Einflüssen der Flockungsparameter und der Zusammensetzung der NOM reduzierter Grundwässer zur Entwicklung eines Modells zur Vorhersage der Entfernungsleistung genutzt werden.

7.3.1 Modell für den neutralen pH-Bereich

In den vorangegangenen Kapiteln zum Einfluss der NOM-Zusammensetzung und der Flockungsparameter auf die Entfernungsleistung des Membranhybridverfahrens, zeigte sich, dass vor allem die Gesamtkonzentration der organischen Stoffe (TOC) sowie deren Aromatizität (SUVA) die relative Entfernung der NOM bei einer bestimmten FM-Konzentration bestimmen. Aus diesen Erkenntnissen, welche auch durch Studien von Randtke (1988), Edzwald und van Benschoten (1990) und Edwards (1997) belegt wurden, wurde eine spezifische FM-Dosierung ($c_{\text{FM,spez}}$) abgeleitet, welche die eingesetzte FM-Konzentration auf den Ausgangs-TOC (TOC_0) des Wassers bezieht und zudem mit der spezifischen UV-Absorption des Wassers vor der Flockung (SUVA_0) multipliziert wird

$$c_{\text{FM,spez}} = \frac{c_{\text{FM}}}{\text{TOC}_0} \cdot \text{SUVA}_0 \quad (7.1)$$

$c_{\text{FM,spez}}$ = spez. FM-Konz. / ($\text{mmol} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$)

c_{FM} = FM-Konzentration / ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

TOC_0 = TOC Ausgangswasser / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

SUVA_0 = SUVA Ausgangswasser / ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

Die spezifische FM-Konzentration kann auch als wirksame FM-Dosierung interpretiert werden. Sie verringert sich bei konstanter SUVA exponentiell mit dem Ausgangs-TOC des Wassers. Umgekehrt betrachtet, muss mit steigendem TOC_0 des Wassers auch proportional mehr FM dosiert werden, um die gleiche spezifische FM-Konzentration zu erreichen. Die SUVA, welche die Affinität der NOM zur Wechselwirkung mit den Metallpräzipitaten, also deren Flockbarkeit beschreibt, findet als Faktor in der Berechnung der spezifischen FM-Konzentration Beachtung. So wird davon ausgegangen, dass Affinität der NOM zur Flockung linear mit der SUVA ansteigt. Es verringert sich also bei

gleichem TOC_0 und einer Vordopplung der SUVA_0 die nötige FM-Konzentration zum Erreichen der gleichen relativen Entfernung um die Hälfte. Abbildung 7.7 zeigt für alle in dieser Arbeit verwendeten natürlichen Wässer die auf den Wert des unbehandelten Wassers normierte Konzentration der organischen Summenparameter TOC , SAK_{254} und SAK_{436} nach der Flockung mit FeCl_3 und anschließender UF in Abhängigkeit zur spezifischen FM-Konzentration. Enthalten sind sowohl Daten aus der Laborversuchen als auch Daten aus der UF-Pilotanlage. Um eine Beeinflussung der Entfernungsleistung durch den pH-Wert auszuschließen, sind nur Daten gezeigt, welche nach der Flockung einen pH-Wert $\geq 7,0$ für FeCl_3 bzw. $\geq 7,2$ für AlCl_3 aufwiesen (vgl. Abschnitt 7.2.3).

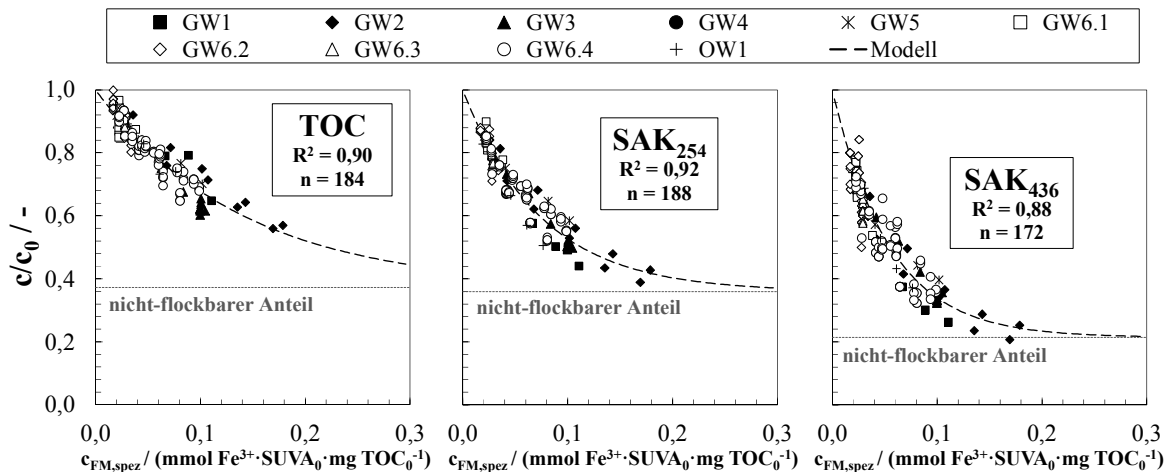


Abbildung 7.7: Modellerte und gemessene normierte Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK_{254} (Mitte) und SAK_{436} (rechts) in Abhängigkeit zur spezifischen, nach der SUVA gewichteten Flockungsmitteldosierung in Labor- und Pilotversuchen unter Verwendung von FeCl_3 mit verschiedenen aufbereiteten Grundwässern und einem Oberflächenwasser bei der Verfahrenskombination Flockung-UF ($n = 172-188$; $\text{pH} \geq 7,0$) (Einheit $\text{SUVA}_0 = \text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

Die deutlichen Unterschiede sowohl in den Ausgangskonzentrationen als auch in der Zusammensetzung der enthaltenen NOM der betrachteten Wässer (vgl. Kapitel 5), welche bei Bezug auf die reine FM-Konzentration zu großen Variationen hinsichtlich der Entfernungsleistung bei gleicher Dosierung führte (siehe Abbildung 7.7), lässt sich durch die Verwendung der spezifischen FM-Dosierung erstaunlich gut kompensieren. Unabhängig vom betrachteten Wasser folgt die normierte Konzentration der organischen Summenparameter einer nahezu gleichen Abnahme. Zur mathematischen Beschreibung des Verlaufes wurde ein empirisches Modell der Form

$$\frac{c_i}{c_{i,0}} = (1 - a_i) \cdot e^{-b_i \cdot c_{\text{FM, spez}}} + a_i \quad (7.2)$$

entwickelt und auf die Daten angepasst, dessen Verlauf zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß der Anpassung (R^2) in Abbildung 7.7 dargestellt ist. Die analoge Abbildung inklusive der angepassten Regression der Daten unter Verwendung von AlCl_3 als FM findet sich in Abbildung A.30 in Anhang E.

Der Modellparameter a_i beschreibt dabei einen nicht durch die Flockung entfernbaren Anteil des jeweiligen organischen Summenparameters i (TOC , SAK_{254} , SAK_{436}). Für den entfernbaren Anteil ($1-a_i$) wird, in Anlehnung an die Beobachtungen aus Kapitel 7.2.1, von einer exponentiellen Abnahme mit steigender spezifischer FM-Konzentration ausgegangen. Die Abnahmerate wird durch

den Modellparameter b_i quantifiziert, welcher der (nach der SUVA gewichteten) nötigen FM-Menge zur Entfernung einer bestimmten Menge TOC (mg TOC/mmol Me^{3+}) entspricht. Wird die FM-Dosierung gleich Null gesetzt, liefert das Modell einen gegenüber dem Ausgangswasser unveränderten Wert für den betrachteten Parameter. Der Rückhalt der Membran selbst wird demnach nicht berücksichtigt. Angesichts der in Kapitel 6.1 gezeigten zu vernachlässigenden Verringerung der Konzentration der organischen Summenparameter durch die alleinige UF ist diese Annahme für die hier verwendeten aufbereiteten Grundwässer eine akzeptable Näherung. Die an die Daten angepassten Modellparameter für die drei organischen Summenparameter sowie das Bestimmtheitsmaß, der mittlere Fehler und die Anzahl der einbezogenen Datenpunkt sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Tabelle 7.1: An die Datenpunkte angepasste Modellparameter, Bestimmtheitsmaß und der mittlere Fehler des Modells für die relative Abnahme des TOC, des SAK_{254} und des SAK_{436} in Abhängigkeit zum verwendeten Flockungsmittel

Parameter i		TOC		SAK_{254}		SAK_{436}	
		Fe^{3+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
Flockungsmittel							
Nicht-flockbarer Anteil a_i	%	37	47	36	39	21	26
Flockungsrate b_i	$\frac{\text{mg TOC}}{\text{mmol Fe}^{3+} \cdot \text{SUVA}^a}$	7,2	8,6	13,4	15,8	18,3	22,3
Anzahl Datenpunkte n	-	184	77	188	92	172	79
Bestimmtheitsmaß R^2	-	0,90	0,91	0,92	0,94	0,88	0,79
RMSE^b	%	3,3	3,4	3,4	4,8	5,7	6,1

^a Einheit SUVA = $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$; ^b Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (engl. *Root Mean Squared Error*)

Die Bestimmtheitsmaße (R^2) von 0,9 und größer für den TOC und den SAK_{254} bestätigen die sehr gute Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten. Die etwas geringere Bestimmtheit der Regression für den SAK_{436} ist vermutlich der größeren Messunsicherheit bei der Analyse dieses Parameters geschuldet. Diese ist, verglichen mit dem SAK_{254} , auf eine deutlich geringere Absorption des Lichtes in diesem Wellenbereich zurückzuführen. Die hohe Güte der Modellanpassung bestätigt somit einerseits, dass die organischen Stoffe bei der Flockung in Konkurrenz zueinander stehen. Die erforderliche FM-Menge zum Erreichen einer gleichen absoluten Entfernung steigt demnach zum TOC_0 und zum Ausgangswert des jeweils betrachteten Parameters proportional an. Zum anderen steigt die Affinität der NOM zu Flockung mit ihrer Aromatizität. Durch die Verwendung der spezifischen FM-Dosierung kann für alle hier eingesetzten Wässer jedoch eine verlässliche Abschätzung der zu erwartenden Ablaufwerte mit einer mittleren Abweichung von 3,3 % (FeCl_3 ; TOC) bis zu 6,1 % (AlCl_3 ; SAK_{436}) vorgenommen werden und ermöglicht so z. B. die Ermittlung der zum Erreichen eines festen Zielwert nötigen FM-Dosierung.

Bemerkenswert ist, dass in den in Abbildung 7.7 gezeigten und ebenfalls für die Anpassung des Modells genutzten Daten der Pilotanlage neben den Betriebsbedingungen der Membrananlage (Flux, Rückspüldauer, Rückspülfrequenz), auch die Aufenthaltszeit zwischen Flockungsmittelzugabe und Filtration variiert wurde. Weder die Betriebsbedingungen der Anlage, noch die Aufenthaltszeit im untersuchten Bereich (siehe Tabelle A.5 und Tabelle A.6 in Anhang B) scheinen einen wesentlichen Einfluss auf Umfang und Stabilität der Entfernungsleistung zu haben.

Die generell bessere Zugänglichkeit des SAK₄₃₆ für die Entfernung durch eine Flockung gegenüber dem SAK₂₅₄ und dem TOC (vgl. Abschnitt 7.1) spiegelt sich für beide untersuchten Flockungsmittel in höheren Werten der Flockungsrate (Modellparameter b_1) wider. Ferner zeigen sich auch für den nicht-flockbaren Anteil (Modellparameter a_1) analoge Abstufungen zwischen den organischen Summenparametern. Sie liegen bei 37–47 % für den TOC, 36–39 % für den SAK₂₅₄ und bei 21–26 % für den SAK₄₃₆ und stellen gleichermaßen die Einsatzgrenzen des Verfahrens im neutralen pH-Bereich dar. Da bei hohen spezifischen FM-Dosierungen nur relativ wenige Daten vorliegen, ist jedoch davon auszugehen, dass die Zuverlässigkeit des Modells in diesem Bereich geringer ist. Außerdem ist zu bemerken, dass, obwohl nur Daten im neutralen pH-Bereich in die Regression einbezogen wurden, der Bereich hoher spezifischer FM-Dosierung tendenziell den geringsten pH-Werten entspricht. Daher kann eine Beeinflussung der vermehrt vorliegenden positiv geladenen Metall-Hydroxo-Spezies nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Einschränkend sei zudem bemerkt, dass wesentliche Einflussparameter, vor allem die Aspekte der technischen Umsetzung der Flockung (z. B. Einmischmilieu, Aufenthaltszeit), nur indirekt in das Modell eingeflossen sind und dessen Gültigkeit für andere UF-Anlagen mit inline-Flockung sowie die Übertragbarkeit auf weitere Grundwässer durch Versuche validiert werden müssen.

Für den Einsatz der Verfahrenskombination Flockung-UF bei der Aufbereitung von reduzierten Grundwässern ist es dennoch nützlich, ein einfaches Modell mit wenigen Inputparametern zur Verfügung zu haben, welches sich zur Abschätzung des Verhaltens des Prozesses einerseits und zur Ermittlung der zum Erreichen einer bestimmten Ablaufkonzentration benötigten FM-Dosierung andererseits nutzen lässt. Ein solches Modell könnte relativ einfach in die Prozesssteuerung integriert und mit der entsprechenden online-Messtechnik im Zulauf der Anlage oder dem Hinterlegen der Werte von Einzelbrunnen zur frachtproportionalen Dosierung des Flockungsmittels genutzt werden. Eine Säuredosierung zur Absenkung des pH-Wertes ist, aufgrund der oft hohen Pufferkapazität von Grundwässern, häufig nicht wirtschaftlich. Zudem ist, unter Berücksichtigung der maximal erlaubten FM-Zugabemenge (§ 11-Liste des UBA), eine pH-Wert Absenkung in Bereiche kleiner 7 durch das FM meist nicht gegeben, so dass eine einfache Abschätzung der Entfernungsleistung ohne Berücksichtigung des pH-Einflusses für viele Anwendungen hinreichend genaue Ergebnisse liefern dürfte.

In Rahmen mehrwöchiger Betriebsversuche wurde die UF-Pilotanlage im Wasserwerk eines norddeutschen Versorgers mit hohen NOM-Konzentrationen im aufzubereitenden Grundwasser (GW6) installiert und mehrere Wochen kontinuierlich betrieben. Während der Untersuchungen wurden, durch Wechsel der Brunnenschaltungen, verschiedene Zulaufwasserbeschaffenheiten (GW6.2–GW6.4) mit variierender NOM-Konzentration untersucht. Als Zielwert wurde ein SAK₄₃₆ von $0,3 \text{ m}^{-1}$ ($\approx 60 \%$ des TrinkwV-Grenzwertes) für den Ablauf des Verfahrens definiert. Dabei wurde die FM-Dosiermenge mit Hilfe des vorgestellten Modells auf Grundlage zuvor durchgeführter Analysen der jeweiligen Brunnenschaltungen manuell an die resultierende Beschaffenheit des Wassers angepasst (Abbildung 7.8). Es konnte gezeigt werden, dass durch das Membranhybridverfahren auch im Dauerbetrieb eine deutliche Verringerung der NOM-Konzentration möglich ist. Der SAK₄₃₆ wurde im Mittel um 19 % (GW6.2) bis 46 % (GW6.4), der SAK₂₅₄ um 13 % bis 33 % und der TOC um 3 bis 18 % verringert, wobei FM-Konzentrationen von $2,0$ bis $5,0 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ eingesetzt wurden. Die geringen Schwankungsbreiten der Filtratproben der einzelnen Wässer zeigen die stabile Entfernungsleistung des Verfahrens. Durch Berechnung der Entfernungsleistung mit dem Modell konnte, trotz der deutlich unterschiedlichen Beschaffenheit des Zulaufwassers eine konstante Ablaufqualität unter Einhaltung des vorher definierten Zielwerts für den SAK₄₃₆ von $0,3 \text{ m}^{-1}$ erreicht werden.

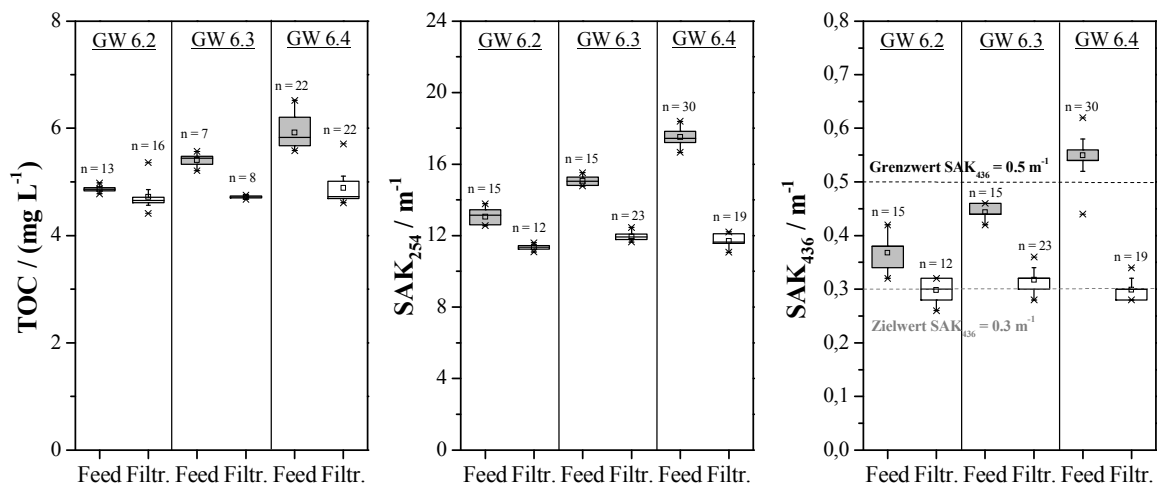


Abbildung 7.8: Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) im Zulaufwasser (Feed) und Filtrat (Filtr.) bei kontinuierlichen UF-Pilotbetrieb und auf die Zulaufqualität des Wassers angepasster FM-Dosierung (Membran: inge multibore®; 100 kDa; Versuchsbedingungen: 10-53 FZ; FM = FeCl₃; Filtration: t_F = 90-120 min; J = 80-120 L·m⁻²·h⁻¹; bottom-up; Rückspülung: t_{BW} = 20-40 s; J = 230 L·m⁻²·h⁻¹; top-out)

7.3.2 Erweitertes Modell unter Berücksichtigung des pH-Wertes

Der bei der Flockung vorherrschende pH-Wert hat einen entscheidenden Einfluss auf das Ausmaß der NOM-Entfernung. In der Literatur wird dies zumeist auf die vermehrte Bildung positiv geladener Metall-Hydroxo-Spezies im leicht sauren Bereich zurückgeführt (vgl. Abbildung 2.2 in Kapitel 2.3.2), welche die Entfernung negativ geladener NOM-Komponenten durch Adsorption-Ladungsneutralisation begünstigen (Bond et al., 2010; Abbaszadegan et al., 2007; Park und Yoon, 2009; Chow et al., 2009; Qin et al., 2006; Shin et al., 2008). Auch in der vorliegenden Arbeit wurde eine Steigerung der relativen Entfernung der organischen Summenparameter durch vorherige pH-Wert-Absenkung für alle untersuchten Wässer nachgewiesen (siehe Kapitel 7.2.3). Dabei ließ sich eine lineare Verringerung der relativen Konzentration des TOC, des SAK₂₅₄ und des SAK₄₃₆, unabhängig vom verwendeten Wasser und der verwendeten FM-Konzentration, sowohl für FeCl₃ als auch für AlCl₃ identifizieren, welche im untersuchten Bereich (pH-Wert ≥ 6,0) allein vom nach der Flockung vorliegenden pH-Wert abhängt (siehe Abbildung 7.6). Für eine Implementierung einer pH-Wert-Abhängigkeit in das Vorhersagemodell gilt es daher, zunächst den aus Zugabe einer bestimmten FM-Konzentration sowie einer eventuellen Säuredosierung, resultierenden pH-Wert zu ermitteln. Hierzu wird zunächst aus FM-Dosierung und ggf. erfolgter Säuredosierung zur Absenkung des pH-Wertes die resultierende Säurekapazität (K_{S 4,3}^{*}) berechnet:

$$K_{S 4,3}^* = K_{S 4,3} - 3 \cdot c_{FM} - c_{Säure} \quad (7.3)$$

$K_{S 4,3}^*$ = Säurekap. nach Flockung / (mmol·L⁻¹)
 c_{FM} = FM-Konzentration / (mmol·L⁻¹)
 $c_{Säure}$ = zugegebene Säurekonz. / (mmol·L⁻¹)

Da das (dreiwertige) FM sofort nach Zugabe unter Abgabe dreier Protonen hydrolysiert, wird die Säurekapazität um das Dreifache der zugegebenen molaren FM-Konzentration verringert. Unter der Annahme, dass die Carbonat-Spezies das einzige Puffersystem des Wassers darstellen, kann aus Säure-

rekapazität ($K_{S\ 4,3}$) und Basekapazität ($K_{B\ 8,2}$) des Ausgangswasser sowie der (resultierenden) Säurekapazität nach Flockung ($K_{S\ 4,3}^*$) der Äquivalenzfaktor φ ermittelt werden:

$$\varphi = \frac{K_{S\ 4,3}^* - 0,05}{c_T} = \frac{K_{S\ 4,3}^* - 0,05}{K_{S\ 4,3} + K_{B\ 8,2} - 0,05} \quad (7.4) \quad \begin{array}{l} \varphi = \text{Äquivalenzfaktor} / (-) \\ c_T = \text{Gesamtkonz. anorg. Kohlenst.} / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{array}$$

Da weder die FM-Zugabe noch die Säuredosierung den c_T -Wert beeinflussen, ist es legitim, diesen mit der Säure- und Basenkapazität des Ausgangswassers zu berechnen. Von der Säurekapazität wird zudem der Blindwert des reinen Wassers ($0,05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) abgezogen, welcher der Säuremenge zu dessen Titration auf einen pH-Wert von 4,3 entspricht. Der Äquivalenzfaktor lässt sich als normierte Pufferkapazität interpretieren und stellt in der Titrationskurve des Carbonat-Systems den Titrationsgrad in Abhängigkeit zum pH-Wert dar (Stumm und Morgan, 1996). Der Verlauf der Titrationskurve mehrprotoniger Säuren, wie auch der Kohlensäure, ist eine implizite Funktion und lässt sich nicht nach dem pH-Wert auflösen. Zur mathematischen Beschreibung des pH-Wertes in Abhängigkeit zum Äquivalenzfaktor wurde daher der inverse Verlauf der Kurve im pH-Wert-Bereich von 5,5 bis 8,5 durch ein Polynom 6. Grades angenähert. Mit der so erhaltenen Funktion lässt sich ein resultierender pH-Wert (pH_0) für eine Temperatur T von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Ionenstärke I von $0,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ für ein gegebenes (mit Hilfe von Gleichung (7.4)) ermitteltes φ berechnen. Das verwendete Polynom ist, gemeinsam mit den ermittelten sechs Konstanten und der inversen Titrationskurve, in Abbildung A.31 in Anhang E dargestellt. Da das Ionenprodukt des Wassers und somit auch der pH-Wert von der Temperatur abhängt, muss der so ermittelte pH-Wert noch auf die bei der Flockung vorliegende Temperatur korrigiert werden. Je höher die Temperatur, desto geringer der resultierenden pH-Wert. Gleichermäßen beeinflusst auch die Ionenstärke die Aktivitätskoeffizienten der Carbonat-Spezies, so dass pH_0 auch bezüglich der Ionenstärke (nach unten) korrigiert werden muss. Die Berechnung der Ionenstärke erfolgte nach Morel und Hering (1993) auf Grundlage der elektrischen Leitfähigkeit nach folgendem empirischen Zusammenhang:

$$I = \frac{\kappa_{25^\circ}}{60,8} \quad (7.5) \quad \begin{array}{l} I = \text{Ionenstärke} / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) \\ \kappa_{25^\circ} = \text{elektr. Leitfähigkeit bei } 25 \text{ }^\circ\text{C} / (\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) \end{array}$$

Die Abhängigkeit der pH_0 -Korrekturfaktoren bezüglich der Temperatur (ΔpH_T ; Abbildung A.32 links) bzw. der Ionenstärke (ΔpH_I ; Abbildung A.32 rechts) sind in Anhang E zusammen mit den Konstanten der für die vereinfachte Korrektur nach DVGW W 214-1 angepassten Funktionen (Tabelle A.11 bzw. Tabelle A.12), welche für die Modellierung genutzt wurden, für verschiedene Äquivalenzfaktoren dargestellt. Der aus der Flockung resultierende pH-Wert ergibt sich bei gegebener Temperatur und Ionenstärke des Wassers somit zu

$$\text{pH}_R = \text{pH}_0 - \Delta\text{pH}_T - \Delta\text{pH}_I \quad (7.6) \quad \begin{array}{l} \text{pH}_R = \text{pH-Wert nach Flockung.} / - \\ \text{pH}_0 = \text{pH-Wert bei } T = 0 \text{ }^\circ\text{C}; I = 0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} / - \\ \Delta\text{pH}_T = \text{Temperaturkorrektur pH-Wert} / - \\ \Delta\text{pH}_I = \text{Ionenstärkekorrektur pH-Wert} / - \end{array}$$

Die so modellierten pH-Werte sind für die Laborversuche in Abbildung 7.9 den gemessenen pH-Werten aller natürlichen Wässer vor und nach Flockung und anschließender UF gegenübergestellt. Auch enthalten sind alle Datenpunkte aus Versuchen unter vorheriger Säurezugabe.

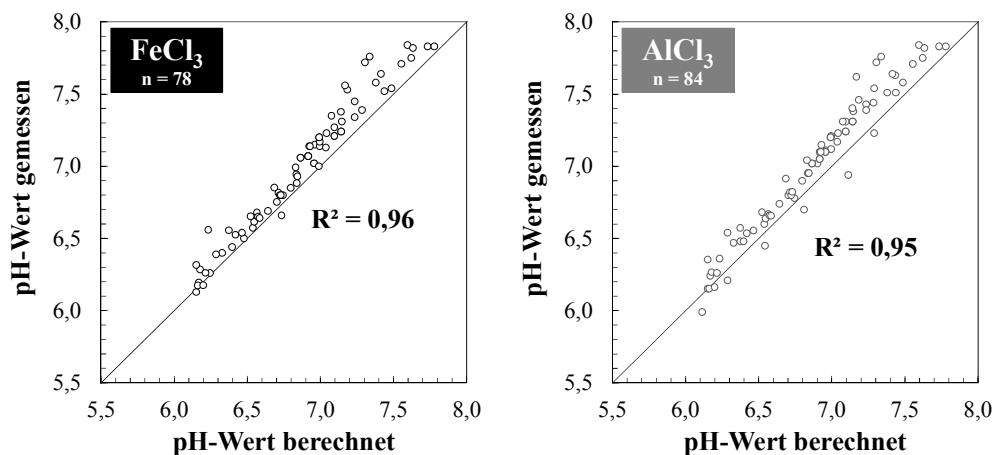


Abbildung 7.9: Vergleich der gemessenen und berechneten pH-Werte aller unbehandelten Wässer sowie nach Flockung mit FeCl₃ (links) bzw. AlCl₃ (rechts) und anschließender UF in Laborversuchen ohne und mit vorheriger Absenkung des pH-Wertes ($c_{FM} = 0,00\text{--}0,65 \text{ mmol Me}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$; $c_{HCl} = 0,00\text{--}1,83 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) (\pm Min/Max)

Obwohl der pH-Wert-Berechnung einige vereinfachende Annahmen, vor allem die alleinige Pufferung durch das Carbonatsystem, zugrunde liegen, lässt sich der tatsächlich nach der Flockung vorliegende pH-Wert mit hoher Bestimmtheit ($R^2 > 0,9$) vorhersagen. Der mittlere, absolute Fehler (RMSE) liegt für beide FM bei 0,09 pH-Einheiten und kann somit hinreichend genau vorhergesagt werden. Die Abweichung von der Winkelhalbierenden sind vermutlich damit zu erklären, dass neben den Kohlensäurespezies, noch andere schwache Säuren in den Wässern vorliegen, so z. B. Huminstoffe selbst, welche durch die enthaltenen Carboxylgruppen einen zusätzlichen Puffer darstellen (Janoš et al., 2008; Collins et al., 1986). Aufgrund der fehlenden Möglichkeiten, die Pufferkapazität der NOM der einzelnen Wässer einheitlich zu quantifizieren und aufgrund der nur geringen Abweichungen der berechneten pH-Werte wurde dennoch die vereinfachte Verfahrensweise zur Berechnung des pH-Wertes für die Abschätzung der NOM-Entfernung durch die Flockung genutzt. Diese Einschränkung muss allerdings bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

In Kapitel 7.2.3 zeigte sich, dass die relative Änderung der normierten Konzentration der organischen Summenparameter i (TOC, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆) durch eine vorherige pH-Wert-Absenkung für die betrachteten Wässer im untersuchten Bereich ($\text{pH} > 6$) ausschließlich vom pH-Wert nach der Flockung (pH_R) beeinflusst wird und linear proportional mit diesem zusammenhängt:

$$\frac{\left(\frac{c_{i,f(\text{pH})}}{c_{i,0}}\right)}{\left(\frac{c_{i,\text{pHneutral}}}{c_{i,0}}\right)} = \frac{c_{i,f(\text{pH})}}{c_{i,\text{pHneutral}}} = m_i \cdot \text{pH}_R - n_i \quad (7.7)$$

$c_{i,f(\text{pH})}$ = Konz. i nach Flockung bei abgesenktem pH-Wert / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) bzw. (m^{-1})
 $c_{i,\text{pHneutral}}$ = Konz. i nach Flockung im neutralen pH-Bereich / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) bzw. (m^{-1})
 m_i = relative Abnahme $c_i/c_{i,0}$ / pH^{-1}
 n_i = y-Achsenabschnitt / -

Der Parameter m_i entspricht der jeweiligen Steigung der Regressionsgeraden in Abbildung 7.6, welche die relative Abnahme der Entfernungsleistung in Abhängigkeit zum pH-Wert beschreibt, während der Parameter n_i den y-Achsenabschnitt darstellt und somit auch den pH-Wert definiert, an dem es keine Beeinflussung im Vergleich zur neutralen Flockung (rechter Term wird 1) gibt. Multipliziert man Gleichung (7.7) mit dem Term $c_{i,\text{pHneutral}}/c_{i,0}$ und ersetzt diesen durch das in Kapitel 7.3.1 einge-

fürte empirische Modell (Gleichung (7.2)), mit dem im neutralen pH-Bereich die relative Entfernung der organischen Summenparameter anhand der spezifischen FM-Dosierung ermittelt werden kann, erhält man den finalen Ausdruck

$$\frac{c_{i,f(pH)}}{c_{i,0}} = (m_i \cdot \text{pH}_R - n_i) \cdot ((1 - a_i) \cdot e^{-b_i \cdot c_{FM, \text{spez}}} + a_i) \quad (7.8)$$

mit dem sich für den jeweiligen organischen Summenparameter i (DOC, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆) die relative Konzentration nach der Flockung auch unter Berücksichtigung des aus der Flockung resultierenden pH-Wertes ermitteln lässt. Als Inputparameter für das erweiterte Modell werden dabei, neben dem TOC_0 , der SUVA_0 und der FM-Konzentration, des Weiteren die Temperatur, die elektrische Leitfähigkeit, die Säure- und die Basekapazität des Ausgangswassers sowie ggf. die Säuremenge zur vorherigen pH-Wert-Absenkung benötigt. Da auch die Ausgangswerte der organischen Summenparameter $c_{i,0}$ bekannt sind, lässt sich darüber hinaus durch einfache Umstellung der Gleichung, auch der absolute Wert des jeweiligen Summenparameters i nach Flockung berechnen.

Das Modell wurde für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche im Labor- und Pilotmaßstab, für die die oben genannten Inputparameter zur Verfügung standen, berechnet. Der linke Term in Gleichung (7.8) ($m_i \cdot \text{pH}_R + n_i$) wurde bei der Berechnung nur berücksichtigt, wenn dieser Werte ≤ 1 ergab, was ab pH-Werten kleiner ca. 7 für FeCl_3 bzw. 7,2 für AlCl_3 entspricht. So wurde der Tatsache Rechnung getragen, dass erst ab diesen Werten nach der Flockung eine Beeinflussung der Entfernungsleistung durch den pH-Wert zu verzeichnen war (vgl. Kapitel 7.2.3). In Abbildung 7.10 sind die so ermittelten relativen Werte der organischen Summenparameter den gemessenen Werten bei Flockung und anschließender UF unter Verwendung von FeCl_3 gegenübergestellt. Analoge Darstellungen der Ergebnisse mit AlCl_3 finden sich in Abbildung A.33 in Anhang E.

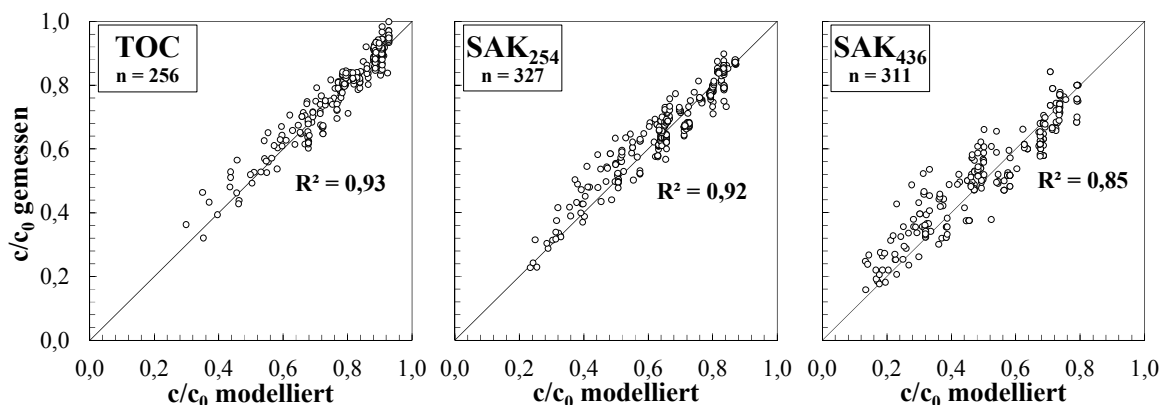


Abbildung 7.10: Vergleich der gemessenen und modellierten normierten Konzentrationen der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) in Labor- und Pilotversuchen unter Verwendung von FeCl_3 als Flockungsmittel mit allen in dieser Arbeit verwendeten, aufbereiteten Grundwässern bei der Verfahrenskombination Flockung-UF (n = 256-327; $\text{pH}_R \geq 5,5$)

Tabelle 7.2 fasst für beide FM und die betrachteten organischen Summenparameter zudem die verwendeten Modellparameter sowie das Bestimmtheitsmaß, den mittleren Absoluten Fehler (RMSE) und die Anzahl der einbezogenen Datenpunkt zusammen.

Tabelle 7.2: An die Datenpunkte angepasste Modellparameter, Bestimmtheitsmaß und der Standardfehler des erweiterten Modells mit Berücksichtigung des pH-Wertes für die relative Abnahme des TOC, des SAK₂₅₄ und des SAK₄₃₆ in Abhängigkeit zum verwendeten Flockungsmittel

Parameter <i>i</i>		TOC		SAK ₂₅₄		SAK ₄₃₆	
		Fe ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
Flockungsmittel							
Nicht-flockbarer Anteil a_i	%	37	47	36	39	21	26
Flockungsrate b_i	$\frac{\text{mg TOC}}{\text{mmol Fe}^{3+} \cdot \text{SUVA}^a}$	7,2	8,6	13,4	15,8	18,3	22,3
Relative c/c_0-Abnahme m_i	pH ⁻¹	0,32	0,26	0,43	0,36	0,44	0,33
n_i	-	1,22	0,85	2,03	1,57	2,12	1,43
pH bei $\frac{c_{i,f(\text{pH})}}{c_{i,\text{pHneutral}}} = 1$	-	6,93	7,11	7,04	7,14	7,09	7,36
Anzahl Datenpunkte n	-	256	131	327	144	311	131
Bestimmtheitsmaß R^2	-	0,93	0,90	0,92	0,91	0,85	0,74
RMSE^b	%	3,7	4,3	4,1	5,9	6,3	8,11

^a Einheit SUVA = L · mg⁻¹ · m⁻¹; ^b Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (engl. *Root Mean Squared Error*)

Das Modell beschreibt die Daten für beide FM sehr gut, was durch Bestimmtheitsmaße (R^2) größer 0,9 für den TOC und den SAK₂₅₄ verdeutlicht wird. Der etwas höhere mittlere Fehler für den SAK₄₃₆ ist auch hier vermutlich auf die höhere Messunsicherheit durch die relative Lage der Messwerte zur Bestimmungsgrenze der photometrischen Messung bei dieser Wellenlänge zurückzuführen. Die Entfernbarekeit der NOM lässt sich für alle verwendeten Wässer mit nur einem einzigen Satz an Modellparametern für jeden Summenparameter und das jeweilige Flockungsmittel abbilden. So kann die relative Abnahme der Summenparameter, unabhängig vom Wasser mit einem mittleren Fehler von lediglich < 5 % für den TOC, < 6 % für den SAK₂₅₄ und < 9 % für den SAK₄₃₆ vorhergesagt werden. Die Genauigkeit der Vorhersage mit diesem relativ einfachen erweiterten Modellansatz ist bemerkenswert, in Anbetracht der Unterschiede in der Zusammensetzung und Quantität der NOM in den einzelnen Wässern, der Unterschiede der Membrananlagen, der verwendeten Membranen und der gewählten Betriebsbedingungen sowie der generellen Komplexität der Einflüsse auf den Flockungsprozess.

Obwohl es sich um ein semi-empirisches Modell handelt, lassen die Struktur des Modells sowie die ermittelten Modellparameter dennoch einige Erkenntnisse hinsichtlich des Flockungsprozesses zu. Um das Ausmaß der Beeinflussung des Flockungserfolges durch die Wasserzusammensetzung abzuschätzen, wurden Modellrechnung unter Variation des TOC und der SUVA des Ausgangswassers sowie des vorliegenden pH-Wertes und der zugegebenen Säuremenge bei sonst konstanten Bedingungen durchgeführt. Der Einfluss dieser Parameter auf die relative TOC-Konzentration nach der Flockung bei verschiedenen Dosierkonzentrationen von FeCl₃ ist in Abbildung A.35 in Anhang E dargestellt. Die relative TOC-Entfernung nimmt logarithmisch mit der TOC-Konzentration des Ausgangswassers ab. Mit steigendem TOC₀ muss somit proportional mehr FM dosiert werden, um die gleiche Entfernungsleistung zu erreichen. Die Affinität der NOM zur Flockung scheint vor allem von ihrer Aromatizität beeinflusst zu sein und lässt sich sehr gut durch die SUVA abbilden, welche als

linearer Faktor bei der Berechnung der spezifischen FM-Dosierung berücksichtigt wird. In Wässern mit einer höheren SUVA lassen sich somit stöchiometrisch höhere Entfernungsleistungen durch die Flockung erzielen, was in Einklang mit der Studie von Edzwald und van Benschoten (1990) ist. Im Modell werden zudem Ergebnisse von Randtke (1988) und Edwards (1997) bestätigt, welche die Existenz eines nicht-flockbaren Anteils proklamieren. Im vorliegenden Modell wird außerdem angenommen, dass dieser Anteil für alle untersuchten Wässer gleich ist. Obwohl dies für reale Wässer sicher nicht zutrifft, ermöglicht die Implementierung dieses Anteils im untersuchten Bereich für alle Wässer dennoch eine akzeptable Anpassung des Modells an die Messwerte. Die relative NOM-Entfernung nimmt linear mit dem Flockungs-pH-Wert ab. Ferner zeigt sich, dass der nicht-flockbare Anteil nicht über den gesamten pH-Bereich konstant ist, sondern, analog zur pH-Korrektur im Modell, mit sinkendem pH-Wert abnimmt. Die Flockung bestimmter NOM-Fractionen scheint demnach erst im sauren pH-Bereich möglich zu sein. Dass ein nicht durch die Flockung entfernbare Anteil tatsächlich existiert und es sich nicht nur um ein Artefakt der Modellanpassung handelt, wird durch die Versuche bei hohen FM-Konzentrationen und geringen pH-Werten zwischen 5 und 6 (siehe Versuche *hybrid-high* in Tabelle A.4 in Anhang E) bestätigt, in denen abhängig vom Wasser trotz optimierter Bedingungen 15–30 % des TOC, 9–25 % des SAK₂₅₄ und 4–20 % des SAK₄₃₆ verblieben.

Im Vergleich der beiden FM ist zunächst erstaunlich, dass, entgegen der Erwartungen, die Modellparameter für den jeweiligen organischen Summenparameter nur geringfügig voneinander abweichen. Für FeCl₃ ergeben sich bei der Anpassung des Modells an die Daten, unabhängig vom betrachteten Summenparameter, konsequent etwas geringe Werte für den nicht-flockbaren Anteil a . Für die Flockungsrate b hingegen, wurden für AlCl₃ stets leicht höhere Werte ermittelt. So könnte der Einsatz von AlCl₃ bei geringeren FM-Dosierungen von Vorteil sein, was die leicht bessere NOM-Entfernung gegenüber FeCl₃ (siehe Abschnitt 7.2.2) bestätigt. Wird die Flockung mit dem Ziel der größtmöglichen NOM-Entfernung eingesetzt, erscheint wiederum der Einsatz von FeCl₃ vielversprechender. Das Modell zeigt weiterhin, dass bei der Auswahl eines Flockungsmittels für einen Anwendungsfall auch dessen Acidität betrachtet werden sollte, da diese die relative Entfernrungsrate direkt beeinflusst.

Hinsichtlich der Gültigkeit des Modells ist einschränkend zu bemerken, dass viele der modellierten Daten auch zur Kalibration des Modells genutzt wurden, woraus sich naturgemäß eine gute Anpassung ergibt. Die Übertragbarkeit des Modells sowie insbesondere die Werte der Modellparameter sollten daher durch Berechnung unabhängiger Datensätze geprüft werden. Durch die Kenntnis des mathematischen Zusammenhangs der Einflussgrößen können die Modellparameter jedoch leicht auf andere Datensätze angepasst werden und den Umfang sowie die Zeit für die nötigen Versuche zur Übertragung auf ein spezifisches Wasser auf ein Minimum reduzieren. Weiterhin ist zu bemerken, dass die Gültigkeit des Modells nur für einen begrenzten pH-Wert Bereich (pH 5,5–8,0) geprüft wurde und eine Übertragbarkeit auf z. B. noch geringere pH-Werte durch Versuche bestätigt werden muss. Für die Praxis ist dies weniger relevant, da eine pH-Wert-Absenkung der Grundwässer aufgrund der meist guten Pufferung und der großen Volumina keine wirtschaftliche Variante darstellt. Das Modell ist zudem, durch die vereinfachte Annahme des alleinigen Vorliegens des Carbonat-Puffersystems, immer mit einem mehr oder weniger großen Fehler behaftet. Auch dahingehend ist die Übertragbarkeit auf andere Anwendungsfälle zu prüfen.

Schlussfolgerungen aus Kapitel 7:

Ziel dieses Kapitels war die Untersuchung des Einflusses einer vorgeschalteten inline-Flockung auf den NOM-Rückhalt bei der UF aufbereiteter, reduzierter Grundwässer sowie der Auswirkungen der NOM-Zusammensetzung und der Flockungsbedingungen auf die Entfernungsleistung. Dabei konnten folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- *Durch die vorgeschaltete inline-Flockung lässt sich der Rückhalt für die NOM bei der anschließenden UF durch deren Einbindung in die Flocken deutlich erhöhen*
- *Durch die hochmolekulare Struktur, die große Anzahl an dissoziationsfähigen Gruppen und die hohe negative Ladungsdichte werden HS bevorzugt entfernt ($R_{DOC} < R_{SAK254} < R_{SAK436}$), wobei sich die NOM-Zusammensetzung durch die Flockung hin zu Stoffen kleinerer Molekülgröße, geringerer Aromatizität und Hydrophobizität verschiebt*
- *Der NOM-Rückhalt steigt mit zunehmender FM-Dosierung und unterscheidet sich nur unwesentlich zwischen $FeCl_3$ und $AlCl_3$; die Betriebsbedingungen der UF (Flux, Rückspüldauer und -frequenz) zeigen nur einen unwesentlichen Einfluss auf den Rückhalt*
- *Die Flockbarkeit der NOM ist positiv-proportional zu ihrer SUVA, während die relative Entfernungsleistung mit dem Ausgangs-TOC und dem pH-Wert abnimmt*
- *Es wurde ein empirisches Modell entwickelt, mit dem sich die Entfernungsleistung des Verfahrens bzgl. TOC, SAK_{254} , SAK_{436} unabhängig vom Wasser und verwendetem FM unter Verwendung einer spezifischen FM-Dosierung und eines nicht-flockbaren NOM-Anteils durch Berechnung des resultierenden pH-Wertes mit hoher Bestimmtheit vorhersagen lässt*

8 Einfluss der Flockung auf das Filtrationsverhalten

Ziel dieses Kapitels ist die Untersuchung des Einflusses einer vorgeschalteten inline-Flockung auf das Filtrationsverhalten der UF. Dabei werden das Gesamt Fouling (Abschnitt 8.1), also der während eines Filtrationszyklus auftretende Foulingwiderstand, sowie dessen hydraulische Reversibilität (Abschnitt 8.2), also der Anteil der Permeabilität, welcher durch hydraulische Filtratrückspülung zurückgewonnen werden kann, gesondert betrachtet. Grundlage der Auswertung sind UF-Versuche mit den in Kapitel 4.1 vorgestellten Wässern unter Verwendung der Amicon®-Membranfiltrationsanlage und der UF-Pilotanlage (Abschnitt 4.3). Die Versuche im Labormaßstab wurden mit der Membran Nadir UP150 (MWCO = 150 kDa) durchgeführt und umfassten einen Filtrationszyklus und eine anschließende Rückspülung mit Filtrat. Die Versuche im Pilotmaßstab beinhalteten mehrere Filtrations-Rückspül-Zyklen, wobei die UF-Membran inge multibore® 0.9 (MWCO = 100 kDa) eingesetzt wurde. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung ist in Kapitel 4.3 dargestellt.

Abbildung 8.1 zeigt exemplarisch den Verlauf der auf den Ausgangswert normierten Permeabilität in Abhängigkeit zum spezifischen Filtratvolumen in Versuchen mit GW6.4 ohne Dosierung von FM (links) sowie bei Dosierung von $7,0 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ (rechts) bei sonst identischen Betriebsbedingungen.

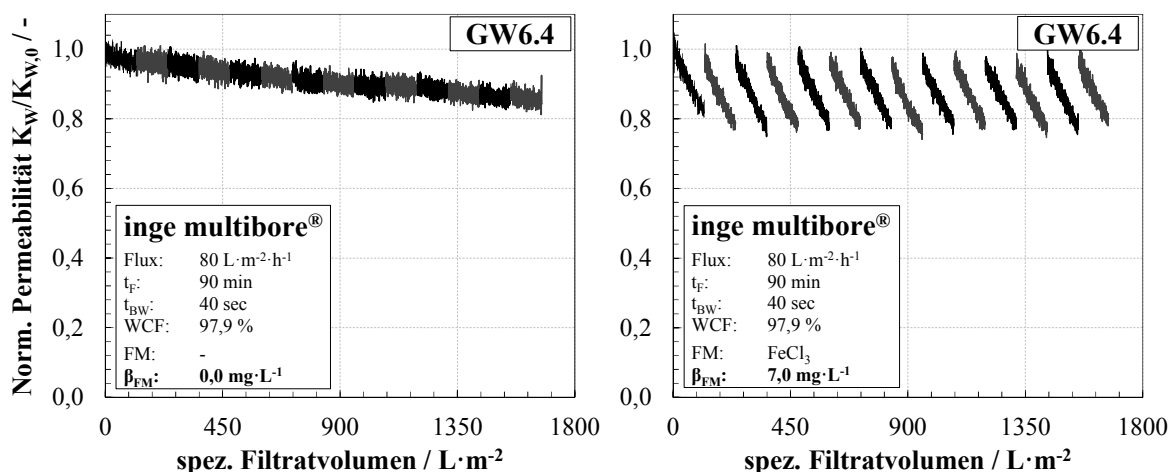


Abbildung 8.1: Verlauf der auf die Anfangspermeabilität des Versuches bezogenen Permeabilität über das spezifische Filtratvolumen bei der UF von GW6.4 ohne Dosierung von Flockungsmittel (links) und bei Dosierung von $7,0 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ (rechts) in Versuchen mit jeweils 14 Filtrationszyklen

Die Dosierung von FM und die Abscheidung der gebildeten Flocken auf der Membran haben eine deutliche Änderung des Filtrationsverhaltens zur Folge. Der Betrieb ohne Flockung führt zu einer relativ geringen, jedoch stetigen Abnahme der Permeabilität, wobei ein hoher Anteil des Foulings hydraulisch irreversibel ist und die Rückspülungen nahezu keine Veränderung der Permeabilität zur Folge haben (vgl. auch Kapitel 6.2). Bei Dosierung von FM zeigt sich hingegen eine wesentlich stärkere Abnahme der Permeabilität während der einzelnen Filtrationszyklen, jedoch eine nahezu vollständige Wiederherstellung der Ausgangspermeabilität durch die Rückspülungen. So fällt die Permeabilität ohne Flockung bereits nach 14 Filtrationszyklen auf ca. 85 % der Startpermeabilität des Versuches ab. Beim Betrieb mit Flockung hingegen befindet sich die Startpermeabilität des jeweiligen Zyklus auch nach zahlreichen Filtrationszyklen noch bei $> 95 \%$ des Ausgangswertes.

Wie die Flockungsparameter (FM-Art, Konzentration, Reaktionszeit), die Betriebsbedingungen (Flux, Filtrationszeit, Druckniveau) und Veränderungen der Wasserqualität durch die Flockung das Gesamt Fouling und dessen Reversibilität beeinflussen, wird in folgenden Kapiteln untersucht.

8.1 Einfluss der Flockung auf den Gesamtfoulingwiderstand

Die Beobachtung aus Abbildung 8.1 (rechts) decken sich mit allen weiteren im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zum Einfluss der inline-Flockung auf die UF aufbereiteter Grundwässer. Unabhängig vom verwendeten Wasser, der Membrananlage und der eingesetzten Membran führte die Zugabe von FM in nahezu allen Fällen zu einer, im Vergleich zur alleinigen UF des jeweiligen Wassers, deutlichen Steigerung des Gesamtfoulings ($UMFI_{ges}$), wobei der Filtrationswiderstand mit steigender FM-Konzentration zunahm. Eine Darstellung des auf den $UMFI_{ges}$ des ungeflockten Wassers normierten $UMFI_{ges}$ für alle verwendeten natürlichen Wässer in Abhängigkeit zur FM-Konzentration in Laborversuchen findet sich im Anhang F in Abbildung A.36. Eine derart positive Abhängigkeit des Filtrationswiderstandes von der dosierten FM-Konzentration ist bemerkenswert, da für die inline-Flockung bei der UF für Oberflächenwässer (z. B. Chen et al., 2007; Dong et al., 2007; Howe und Clark, 2006; Howe et al., 2006; Jung et al., 2006; Xiangli et al., 2008; Carroll et al., 2000; Bagga et al., 2008) oder gereinigter kommunaler und industrieller Abwässer (z. B. Choo et al., 2007; Haberkamp et al., 2007; Godehardt, 2015; Zheng et al., 2012; Shon et al., 2004), zumeist eine Verringerung des Permeabilitätsverlustes im Gegensatz zur alleinigen UF der Wässer berichtet ist und dies häufig den Hauptgrund für den Einsatz einer inline-Flockung darstellt.

Der Grund für das konträre Verhalten liegt darin, dass aufbereitete Grundwässer im Gegensatz zu diesen Wässern, durch die lange Bodenpassage und die Filtration im Wasserwerk, deutlich geringere Feststoffkonzentrationen aufweisen. Aufgrund der begrenzten Nährstoffverfügbarkeit und der daraus resultierenden geringen mikrobiellen Aktivität im Untergrund sowie den langen Aufenthaltszeiten, ist zudem die Gruppe der Biopolymere, welchen eines hohes Potential zur Porenverblockung von UF-Membranen zugesprochen wird, nur selten analytisch nachzuweisen (Albers, 2013; Osterwald, 2009; Schulz et al., 2017a; Schulz et al., 2017b; Köneke, 2008). Die organischen Stoffe in Grundwässern und das damit verbundene Membranfouling werden durch die Huminstoffe dominiert, welche bis zu 90 % des TOC dieser Wässer ausmachen und mittlere Molekülgrößen von $< 5\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen (vgl. Kapitel 5.2). Somit können diese die Poren der UF-Membranen passieren und verursachen naturgemäß nur einen geringen Anstieg des Gesamtfiltrationswiderstands (Kapitel 6). Durch die Zugabe von Flockungsmitteln, welche bei neutralem pH als Hydroxidspezies ausfallen, wird die Konzentration der zurückgehaltenen Feststoffe um ein Vielfaches erhöht. Dadurch führen die auf der Membranoberfläche abgeschiedenen Flocken selbst zum Anstieg des Filtrationswiderstandes und dominieren bei der UF von aufbereiteten Grundwässer das Gesamtfouling.

Zur Quantifizierung des zu erwartenden Ausmaßes der durch die FM-Deckschicht hervorgerufenen Permeabilitätsabnahme und zur Untersuchung des Einflusses der FM-Art, der FM-Konzentration, den Flockungsbedingungen, der Betriebsbedingungen der Membrananlage und der aus der Flockung resultierenden Änderung der Wasserzusammensetzung auf das Gesamtfouling, ist zunächst die Einführung eines vergleichbaren Parameters zur Charakterisierung der Deckschicht nötig. Hierzu folgen zunächst einige theoretische Überlegungen.

Der bei der Durchströmung einer porösen Schicht entstehende Druckverlust kann nach der Darcy-Gleichung

$$\Delta p_{DS} = u \cdot H \cdot \eta \cdot \alpha \quad (8.1)$$

Δp_{DS} = Druckverlust Deckschicht / ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$)
 u = Leerrohrgeschwindigkeit / ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 H = Deckschichthöhe / (m)
 η = dynamische Viskosität / ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
 α = spez. Deckschichtwiderstand / (m^{-2})

berechnet werden (Lage, 1998). Dieser nimmt mit der Leerrohrgeschwindigkeit (welche im Falle der orthogonalen Durchströmung dem Flux J entspricht), der Deckschichtdicke, der dynamischen Viskosität und dem spezifischen Deckschichtwiderstand zu. Neben den Betriebsbedingungen hängt der Widerstand der Deckschicht also vor allem von den Eigenschaften der abgelagerten Stoffe (Größe, Form, Porosität, Kompressibilität) ab, welche teilweise durch die Flockungsbedingungen beeinflusst werden können.

Nimmt man an, dass während der Filtration der spezifische Deckschichtwiderstand, die Viskosität und der Flux zeitlich und räumlich konstant sind, wird der durch die Deckschicht hervorgerufene Druckverlust nur durch ihre Höhe beeinflusst, welche bei konstanter Dosierung des FM nur vom Filtratvolumen V_P abhängt. Die Ableitung der Darcy-Gleichung nach V_P ergibt somit

$$\frac{d\Delta p_{DS}}{dV_P} = J \cdot \frac{dH}{dV_P} \eta \cdot \alpha. \quad (8.2)$$

Das als Metallsalz zugegebene FM dissoziiert zunächst im Wasser und reagiert in Abhängigkeit des pH-Wertes zu verschiedenen geladenen bzw., im neutralen pH-Bereich, ungeladenen Metallhydroxidspesies ($\text{Me}(\text{OH})_3$) (siehe Kapitel 2.3.2). Demnach tragen nicht nur die reinen Metallionen (Fe^{3+} bzw. Al^{3+}), sondern auch die gebundenen Hydroxidionen zum Deckschichtvolumen bei. Zudem werden organische Verbindungen in die Flocken eingeschlossen, welche bei der Berechnung der Deckschichtmasse berücksichtigt werden müssen. Vereinfachend wird angenommen, dass sowohl die Metalle selbst, als auch die Hydroxidionen und die eingelagerten NOM-Bestandteile gleichermaßen zum relativen Deckschichtvolumen beitragen. Die Feststoffmasse pro Filtratvolumen setzt sich demnach aus dem dosierten FM, der in Abhängigkeit des pH-Wertes gebundenen Hydroxidionen und dem eingebundenen TOC, welcher unter der Annahme, dass Kohlenstoff ca. 50 % der Masse ausmacht (siehe Tabelle 2.1) mit dem Faktor 2 multipliziert wird, zusammen. Geht man von einem homogenen Anwachsen der Deckschicht aus, werden diese zur Berechnung der Zunahme der Deckschichthöhe mit dem spezifischen Feststoffvolumen pro dosierter FM-Masse multipliziert und auf die Membranfläche bezogen:

$$\frac{dH}{dV_P} = \frac{(f \cdot \beta_{\text{Me}} + 2 \cdot \beta_{\text{TOC,R}}) \cdot V_{\text{FS}}}{A_M} \quad (8.3)$$

f = Faktor Me / ($\text{mg Me}(\text{OH})_n \cdot \text{mg} (\text{Me}^{3+})^{-1}$)
 β_{Me} = Dosierkonzentration FM / ($\text{g Me}^{3+} \cdot \text{m}^{-3}$)
 $\beta_{\text{TOC,R}}$ = Masse TOC geflockt / ($\text{g C} \cdot \text{m}^{-3}$)
 V_{FS} = spez. Feststoffvolumen / ($\text{m}^3 \cdot \text{g} (\text{Me}^{3+})^{-1}$)

Geht man davon aus, dass Porenverengung und -verblockung sowie die Kompaktierung der Membran mit ansteigendem Druck im Verhältnis zu dem durch die Deckschicht hervorgerufenen Druckverlust vernachlässigt werden können, lassen sich Gleichung (8.2) und (8.3) zu

$$\frac{dTMP}{dV_P} = J \cdot \frac{((f \cdot \beta_{\text{Me}}) + (2 \cdot \beta_{\text{TOC,R}}))}{A_M} \eta \cdot \alpha \cdot V_{\text{FS}} \quad (8.4)$$

zusammenfassen. Die Ableitung nach dem Filtratvolumen und Umformen liefert die Beziehung

$$\frac{\text{TMP}}{J \cdot \eta} = \alpha \cdot V_{\text{FS}} \cdot \frac{((f \cdot \beta_{\text{Me}}) + (2 \cdot \beta_{\text{TOC,R}})) \cdot V_{\text{P}}}{A_{\text{M}}} \quad (8.5)$$

in der lediglich der spezifische Deckschichtwiderstand α und das spezifische Flockenvolumen V_{FS} unbekannt sind. Das Produkt beider Größen lässt sich zum massenbezogenen Deckschichtwiderstand α' mit der Einheit $\text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ zusammenfassen. Der linke Term in Gleichung (8.5) entspricht, nach Abzug des durch die unbeladene Membran hervorgerufenen Widerstandes (R_{M}) dem Gesamtfoulingwiderstand R_{D} in m^{-1} . Der Bruch auf der rechten Seite kann als (Membran-)flächenbezogene Feststoffmasse (in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$) interpretiert werden. Trägt man für einen Satz an Versuchen beide Größen gegeneinander auf, lässt sich aus der Steigung der massenbezogene Deckschichtwiderstand α' ermitteln.

Abbildung 8.2 zeigt diese Auftragung jeweils für die in der Amicon[®]-Membranfiltrationsanlage eingesetzte UF-Membran UP150 (oben) und die in der UF-Pilotanlage eingesetzte inge multibore[®] 0.9 unter Verwendung von FeCl_3 (links) und AlCl_3 (rechts). Die Datenpunkte der Versuche mit der Pilotanlage sind jeweils als Medianwerte aller Filtrationszyklen ($n = 3-20$) zusammengefasst.

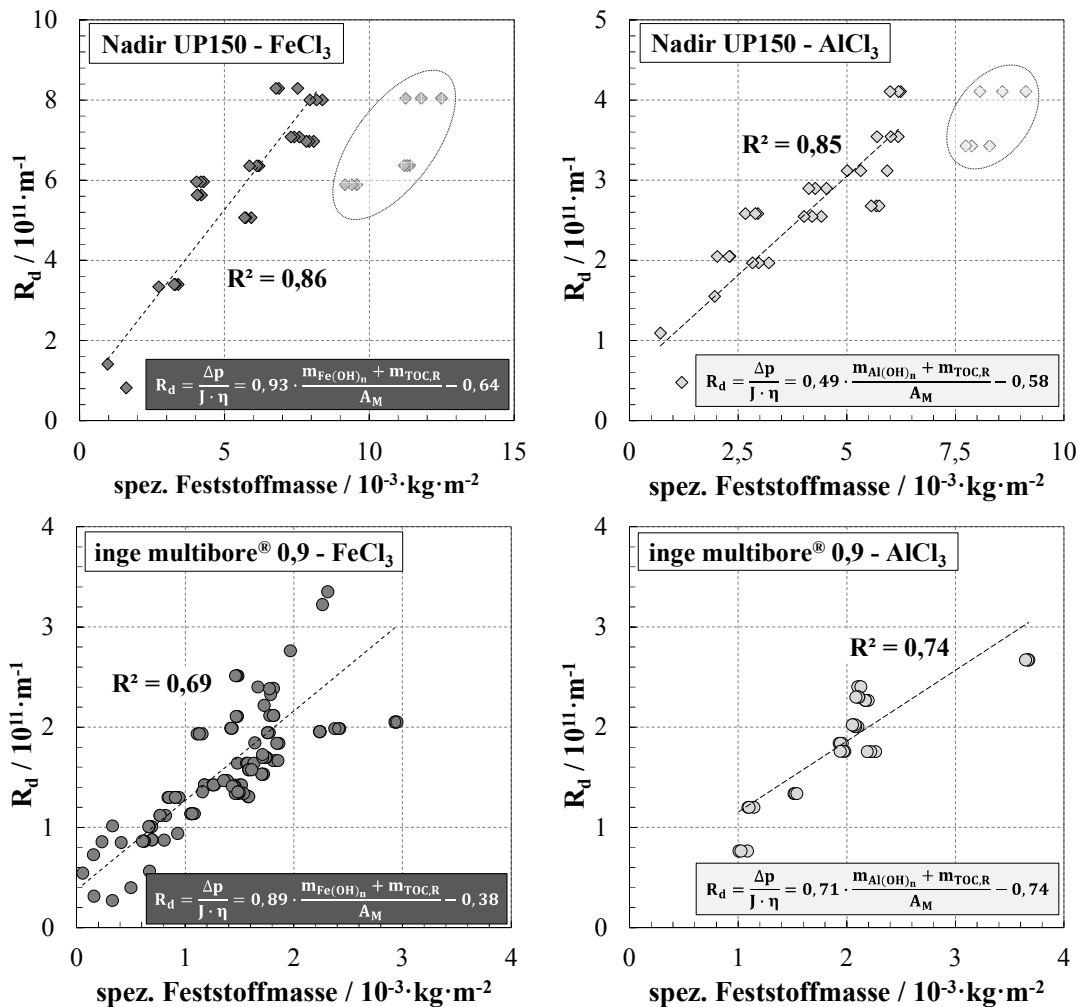


Abbildung 8.2: Gesamtfoulingwiderstand R_d in Abhängigkeit zur spezifischen, flächenbezogenen Feststoffmasse auf der Membranoberfläche bei Einsatz von FeCl_3 (links) und AlCl_3 (rechts) als Flockungsmittel unter Verwendung zwei verschiedener UF-Membranen: Nadir UP150 (MWCO: 150 kDa) (oben) und inge multibore[®] 0.9 (MWCO: 100 kDa) (unten). Die Steigung der linearen Regression (ohne eingekreiste Datenpunkte) entspricht dem massenbezogenen Deckschichtwiderstand α' in $10^{14} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$

Der Gesamtfoulingwiderstand nimmt unabhängig von der verwendeten Membran und dem eingesetzten FM mit der spezifischen flächenbezogenen Feststoffmasse zu. Dabei zeigt sich bis zu einer spezifischen Feststoffmasse von $7 \text{ bis } 8 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ ein nahezu linearer Anstieg. Dessen Regression deutet mit relativ hohen Bestimmtheitsmaßen von 0,69 bis 0,86 zum einen darauf hin, dass sich die Strömungsverhältnisse in der Deckschicht hinreichend genau durch die Darcy-Gleichung beschreiben lassen. Zum anderen ist bemerkenswert, dass sich trotz verschiedener Membransysteme mit erheblichen Unterschieden in der Betriebsweise, der Membrangeometrie und den Flockungsbedingungen, relativ ähnliche Werte für den massenbezogenen Deckschichtwiderstand ergeben. Dieser beträgt für FeCl_3 Werte von $0,89 \text{ bis } 0,93 \cdot 10^{14} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ und für AlCl_3 von $0,49 \text{ bis } 0,71 \cdot 10^{14} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ und stimmt somit sehr gut mit Werten aus anderen Studien bei vergleichbaren Drücken überein (Guigui et al., 2002; Heijman et al., 2005). Das Ausmaß des Gesamtfouling hängt somit erwartungsgemäß vor allem von der sich aus FM-Konzentration, Flux und Filtrationszeit zuzüglich der geflockten Wasserinhaltsstoffe ergebenden Feststoffmasse auf der Membranoberfläche ab, bei deren Kenntnis sich, mit dem hier ermittelten massenbezogenen Deckschichtwiderstand, das Druckniveau bei der Filtration und somit auch die daraus resultierenden Energiekosten des Hybridverfahrens abschätzen lassen. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass es langfristig auch zu einem Anstieg des Membranwiderstandes durch irreversibles Fouling kommen kann (siehe 8.2).

Im Vergleich von FeCl_3 und AlCl_3 zeigt sich für beide Membransysteme ein etwas geringerer spezifischer massenbezogener Deckschichtwiderstand für das Aluminium-basierte FM. Beachtet man zudem, dass bei gleicher molarer Dosierung die spez. Flockenmasse auf der Membran für Eisenflocken um den Faktor 1,4 größer ist, als für Aluminium, wird deutlich, dass der beim Einsatz von Eisen ein deutlich steilerer TMP-Anstieg und somit auch ein höheres Druckniveau innerhalb der einzelnen Filtrationszyklen zu erwarten ist.

Bei höheren spezifischen Feststoffmassen, welche vor allem in den Versuchen mit der Laboranlage vorliegen, zeigt sich unabhängig vom eingesetzten FM ein Abflachen des Anstiegs von R_d , weshalb diese Datenpunkte (eingekreist in Abbildung 8.2 oben) von der linearen Regression ausgeschlossen wurden. Dass sehr hohe spezifische Feststoffmassen einen geringeren Widerstand auf der Membran erzeugen, kann verschiedene Gründe haben. Da das Filtrationsvolumen in den Versuchen mit der Amicon[®]-Anlage, abgesehen von wenigen Ausnahmen, konstant war ($V_p = 1,5 \text{ L}$), entsprechen Datenpunkte bei hohen flächenbezogenen Feststoffmassen den Versuchen, in denen auch relativ hohe FM-Konzentrationen eingesetzt wurden. Da die Kollisionswahrscheinlichkeit der Flocken sowohl während der Koagulationsphase (perkinetische Flockung) als auch bei der Aggregationsphase (orthokinetische Flockung) unter sonst gleichen Bedingungen vor allem von der Flockenanzahl bestimmt wird (Stumm und Morgan, 1996; Bartel, 2002), ist damit zu rechnen, dass bei höheren FM-Konzentrationen Flocken größeren Durchmessers entstehen. Diese bilden eine mächtigere, jedoch porösere Deckschicht, welche einen geringeren spezifischen Widerstand aufweist (Lee et al., 2000). Darüber hinaus sinkt mit der zugegebenen FM-Konzentration auch der pH-Wert des Wassers, wobei es zu einer Verschiebung des Flockungsmechanismus und eine veränderte Flocken- und Deckschichtstruktur kommen könnte, was sich wiederum in einem geringeren spezifischen Deckschichtwiderstand niederschlagen kann. Generell liegen in Versuchen hoher FM-Konzentrationen zudem die geringsten NOM-Restkonzentrationen nach der Flockung vor (vgl. Kapitel 7.2.1). Obwohl davon auszugehen ist, dass der durch die organischen Wasserinhaltsstoffe hervorgerufene Widerstand gegenüber dem Widerstand der durch die Flocken gebildeten Deckschicht vernachlässigt werden kann (siehe Kapitel 6.2), ist es trotzdem denkbar, dass die nach der Flockung noch vorhandenen NOM-Bestandteile einen Einfluss auf den Deckschichtwiderstand haben.

Um zu untersuchen, inwieweit der massenbezogene Deckschichtwiderstand von weiteren Faktoren, wie dem verwendeten Wasser und dessen Beschaffenheit nach der Flockung abhängt und ob so die Abweichungen von der gemeinsamen Regressionsgerade erklärt werden können, wurden für alle Versuche mit FeCl_3 unter Verwendung beider Membrananlagen (analog zu Abbildung 8.2) der Gesamtfoulingwiderstand über die spezifische Deckschichtmasse aufgetragen und nach Art des Wasser, dem pH-Wert, dem SAK_{436} sowie der SUVA im Filtrat farblich differenziert (Abbildung A.37 in Anhang F). Da die verwendeten UF-Membranen für die organischen Wasserinhaltsstoffe einen relativ geringen Rückhalt aufweisen (vgl. Kapitel 6.1), wird vereinfachend davon ausgegangen, dass die Qualität des Wassers nach der Flockung in etwa der Qualität des Filtrates entspricht. Der SAK_{436} und die SUVA zeigten bei Filtration verschiedener Wässer ohne den Einsatz von FM die höchste Korrelation zum UMFI_{ges} (siehe Abbildung 6.5), so dass diese Parameter an dieser Stelle als Indikator des Foulingpotentials des Wassers dienen. Für keinen der betrachteten Parameter konnte dabei jedoch ein systematischer Einfluss auf den spezifischen Deckschichtwiderstand abgeleitet werden. So liegen beispielsweise Datenpunkte höherer SUVA sowohl unter als auch über der Regressionsgerade. Bei gleicher spezifischer Feststoffmasse zeigt sich weder eine ab- noch aufsteigende Sortierung in Abhängigkeit zu diesem Parameter. Einschränkend ist zu bemerken, dass keiner der Parameter systematisch über einen weiten Bereich variiert wurde und die Anzahl an Datenpaaren im Bereich hoher spezifischer Feststoffmassen begrenzt ist. So kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Einfluss dieser Parameter von anderen Größen überlagert ist. Generell wird jedoch deutlich, dass der Deckschichtwiderstand vor allem von der spezifischen Feststoffmasse auf der Membranoberfläche kontrolliert wird und der Einfluss des Restgehaltes an organischen Stoffen und des bei der Flockung vorherrschenden pH-Wertes verglichen damit eher gering ist.

Neben der Wasserqualität, können auch die beim Betrieb einer Membrananlage vorherrschenden Bedingungen die Struktur der Deckschicht und somit deren spezifischen Widerstand beeinflussen. Für alle Versuche mit der UF-Pilotanlage unter Verwendung von FeCl_3 wurden die Datenpunkte des Gesamtfoulingwiderstandes in Abhängigkeit zur spezifischen Feststoffmasse, in einzelnen Abbildungen farblich nach der Filtrationszeit, dem Flux, dem mittleren Druckniveau sowie der Konzentration der FM-Dosierlösung differenziert (Abbildung A.38 in Anhang F). Die Flockungsbedingungen, wie die Konzentration der FM-Dosierlösung (Abbildung A.38, oben links), und die Aufenthaltszeit zwischen Zugabe des FM und der Ablagerung der Flocken auf der Membran (Ergebnisse nicht gezeigt), welche im Bereich von 45 bis 120 s variiert wurde, zeigten keine systematische Beeinflussung des spezifischen Deckschichtwiderstandes. Entgegen der Erwartungen, dass insbesondere eine längere Aufenthaltszeit zu Bildung von Flocken größeren Durchmessers führt, scheint dies die Deckschichtstruktur und den damit verbundenen Widerstand nur geringfügig zu beeinflussen. Auch der Einfluss der Filtrationszeit auf den spezifischen Deckschichtwiderstand (Abbildung A.38, oben rechts) lässt sich anhand der durchgeführten Versuche nur eingeschränkt bewerten, da ein Großteil der Versuche bei einer Filtrationszeit 90 min durchgeführt wurden und nur in wenigen Fällen variiert wurde. Längere Filtrationszeiten entsprechen erwartungsgemäß einer höheren Feststoffmasse auf der Membran. Systematische Abweichungen von der gemeinsamen Regressionsgerade bei höheren bzw. niedrigeren Filtrationszeiten sind nicht zu erkennen. Auch hinsichtlich des Fluxes, also der Geschwindigkeit des Antransportes und der Ablagerung der Flocken, sind keine systematischen Einflüsse auf den Widerstand pro abgelagerter Feststoffmasse festzustellen (Abbildung A.38, unten links). Versuche bei höheren Fluxen ($90\text{--}120 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) liegen sowohl unterhalb als auch oberhalb der Regressionsgerade. Gleiches gilt für Versuche bei geringeren Fluxen ($60\text{--}80 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Hier sei angemerkt, dass der naturgemäß auftretende steigende Druckverlust der Deckschicht bei wachsender

Durchströmungsgeschwindigkeit schon durch die Darcy-Gleichung in der Berechnung des Widerstandes berücksichtigt ist (siehe Gleichung (8.1)). Darüber hinaus scheint eine strukturelle Änderung der Deckschichteigenschaften, z. B. der Porosität, Dicke oder Porengröße, im untersuchten Bereich ($60\text{--}120\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) nur in geringem Maße stattzufinden oder ihre Auswirkung auf den Deckschichtwiderstand durch andere Einflussgrößen überlagert zu sein.

Unabhängig vom Flux können bei der Filtration, z. B. aufgrund variierender Membranwiderstände, dennoch Unterschiede im Druckniveau (mittlerer TMP) vorliegen. So variierte der mittlere TMP in den durchgeführten Versuchen mit der UF-Pilotanlage im Bereich zwischen 110 und 460 mbar. Abbildung 8.3 (links) zeigt den Gesamtfoulingwiderstand über die spezifische Feststoffmasse, wobei die einzelnen Datenpunkte in Abhängigkeit zum mittleren TMP des jeweiligen Versuches eingefärbt sind. Die Datenpunkte höherer Drücke liegen tendenziell über denen bei geringeren Drücken bei vergleichbarer spezifischer Feststoffmasse sowie zumeist auch über der Regressionsgerade. Die gleiche spezifische Feststoffmasse auf der Membranoberfläche verursacht bei höherem TMP also einen größeren Widerstand, was vermuten lässt, dass die durch die Flocken gebildete Deckschicht kompressibel ist; eine Eigenschaft, die bereits von Godehardt (2015), Guigui et al. (2002) und Heijman et al. (2005) für Deckschichten aus Eisenhydroxidflocken nachgewiesen wurde. In Abbildung 8.3 (rechts) ist der massenbezogene Deckschichtwiderstand von 13 unabhängigen Versuchen mit der UF-Pilotanlage unter Verwendung von GW6.4 bei vergleichbaren Betriebs- und Flockungsbedingungen in Abhängigkeit des bei der Filtration vorherrschenden mittleren Druckniveaus dargestellt.

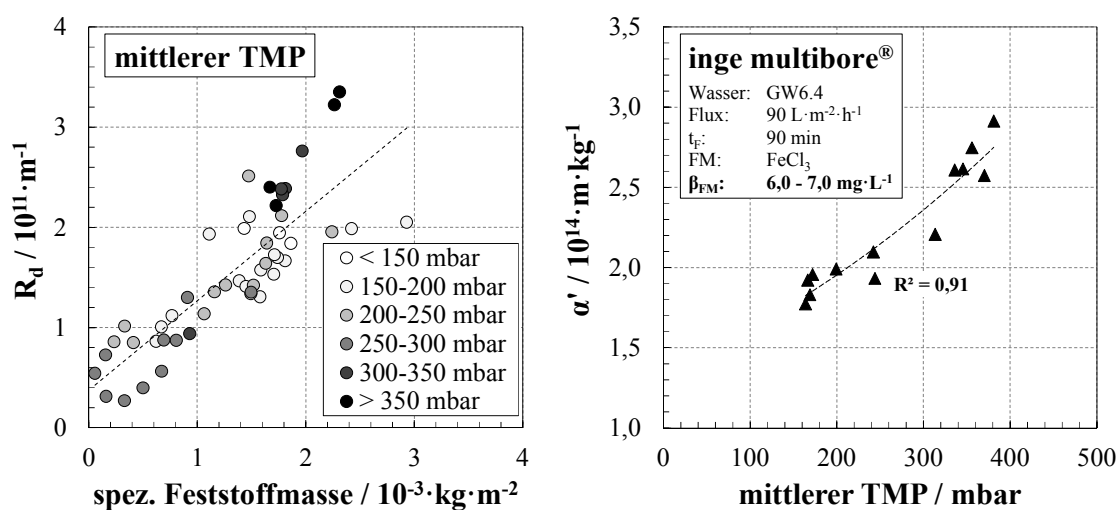


Abbildung 8.3: Links - Gesamtfoulingwiderstand R_d in Abhängigkeit zur flächenbezogenen Feststoffmasse in Pilotversuchen (Membran: inge multibore® 0.9; FM: FeCl_3) differenziert nach dem Niveau des mittleren TMP; Rechts - Massenbezogener Deckschichtwiderstand α' in Abhängigkeit zum mittleren Druckniveau (TMP) bei der UF (Membran: inge multibore® 0.9; FM: FeCl_3) in 13 unabhängigen Versuchen mit GW6.4 bei ähnlichen Betriebs- und Flockungsbedingungen

Es zeigt sich ein eindeutiger Trend zu höheren Deckschichtwiderständen bei höheren mittleren TMP. Durch die Kompression der Deckschicht sinkt zwar deren Dicke, jedoch auch die Porosität und der mittlere Porendurchmesser, welcher sich quadratisch auf den Widerstand auswirkt (Mulder, 1996). Entsprechend erzeugt eine komprimierte Deckschicht bei gleicher flächenbezogenen Feststoffmasse einen höheren Druckverlust, womit der höhere Widerstand bei höherem mittleren TMP erklärt werden kann. Für AlCl_3 liegt keine ausreichende Anzahl Versuche gleicher Betriebs- und Flockungsbedingungen vor, bei denen das mittlere Druckniveau sich derart unterschied. Jedoch ist auch für Deckschichten aus Aluminiumhydroxid-Flocken ein ähnliches Verhalten zu erwarten (Lee et al., 2000).

Bestätigt wird dies bei Betrachtung des Verlaufes des spezifischen Deckschichtwiderstandes einzelner Filtrationszyklen, welche in Abbildung 8.4 exemplarisch für einen Versuch mit FeCl_3 (links) und AlCl_3 (rechts) dargestellt sind. Der TMP steigt naturgemäß mit dem Filtratvolumen und der damit verbundenen zunehmenden Feststoffmasse auf der Membran an. Sowohl für Eisen als auch Aluminium zeigt sich innerhalb eines Filtrationszyklus auch ein Anstieg des spezifischen Deckschichtwiderstandes, welcher sich bei einem homogenen Anwachsen der Deckschicht durch kontinuierliche Ablagerung der Flocken nicht verändern würde. Bei Vergleich einzelner Filtrationszyklen auf verschiedenen TMP-Niveaus (Abbildung A.39 in Anhang F) zeigt sich zudem, dass je höher das Druckniveau, desto ausgeprägter ist auch der Anstieg des spezifischen Deckschichtwiderstandes bei beiden FM, weshalb dieser mit hoher Wahrscheinlichkeit auf deren Kompression zurückzuführen ist.

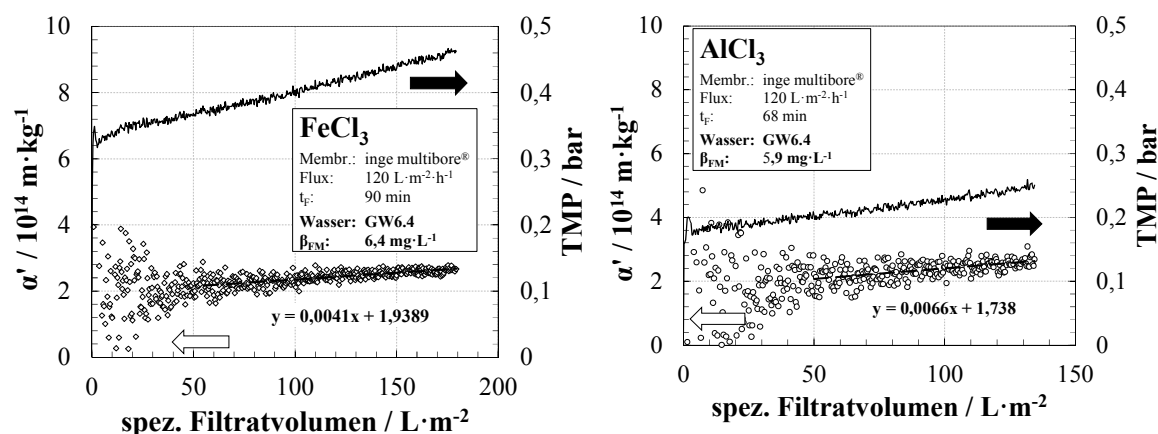


Abbildung 8.4: Exemplarischer Verlauf des massenbezogenen Deckschichtwiderstandes α' und des Transmembrandruckes in Abhängigkeit zum spezifischen Filtratvolumen innerhalb eines Filtrationszyklus in Pilotversuchen (Membran: inge multibore® 0.9) bei Einsatz von FeCl_3 (links) und AlCl_3 (rechts)

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der Gesamtfoulingwiderstand bei Einsatz des Membranhybridverfahrens für aufbereitete Grundwässer durch die vorrangig aus Flocken gebildete Deckschicht dominiert wird. Er hängt somit in erster Linie von der sich aus FM-Konzentration, Flux und Filtrationszeit zuzüglich der geflockten Wasserinhaltsstoffe ergebenden Feststoffmasse auf der Membranoberfläche ab. Mit dem hier ermittelten massenbezogenen Deckschichtwiderstand lässt sich der zur Filtration nötige Druck in Abhängigkeit dieser Parameter und somit auch der daraus resultierenden Energiebedarf des Verfahrens abschätzen. Der spezifische Widerstand dieser Deckschicht wird im untersuchten Bereich nur unwesentlich von den Flockungsbedingungen (Aufenthaltszeit des FM, Konzentration der Dosierlösung), den nach der Flockung noch vorhandenen organischen Wasserinhaltsstoffen sowie den Betriebsbedingungen (Filtrationszeit, Flux) beeinflusst. Die Deckschicht aus Flocken ist jedoch kompressibel und verliert mit zunehmenden TMP ihre Durchlässigkeit, weshalb eine Filtration bei möglichst geringem Druck anzustreben ist.

8.2 Einfluss der Flockung auf den irreversiblen Foulingwiderstand

Zur Quantifizierung des hydraulisch irreversiblen Foulings wird der UMFI_{hi} herangezogen, dessen Konzept und Berechnung in Kapitel 4.7.1 eingeführt wurde. Da an dieser Stelle zunächst die Einflüsse des FM und dessen Konzentration sowie der resultierenden Wasserzusammensetzung nach der Flockung untersucht werden sollen, werden für die Betrachtung nur standardisierte Versuche mit

UF-Flachmembranen (Nadir UP150, MWCO = 150 kDa) unter Verwendung der Amicon®-Membranfiltrationsanlage dargestellt. Bei Einsatz anderer Membrangeometrien (z. B. Kapillarmembranen) kann es, neben der Verringerung der hydraulischen Durchlässigkeit der Membran durch Porenverengung, -verblockung und Deckschichtbildung durch Größenausschluss oder Adsorption an das Membranmaterial, auch zu einer Beeinflussung der Filtration durch Kapillarverblockung oder einer inhomogenen verteilten Deckschicht kommen. Dieses Phänomen sowie die Einflüsse der Filtrations- und Rückspülbedingungen wird in Kapitel 9 gesondert untersucht.

Die hier vorgestellten Versuche mit der Amicon®-Membranfiltrationsanlage wurden bei einem Filtrationsvolumen von 1500 mL (spez. Filtratvolumen = 520 L·m⁻²) den ungeflockten bzw. geflockten Wässern bei einer transmembranen Druckdifferenz von 1 bar durchgeführt. Nach Abschluss der Filtration wurde die Membran in umgekehrter Richtung, also mit der aktiven Membranschicht nach unten mit 50 mL des zuvor generierten Filtrats wiederum bei einem Druck von 1 bar zurückgespült. Vor und nach dem Versuch erfolgte eine Bestimmung der Reinstwasserpermeabilität des eingesetzten Membranstücks, aus deren Differenz die Parameter zur Quantifizierung des hydraulisch irreversiblen Foulings abgeleitet wurden. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung befindet sich in Kapitel 4.3.1. Abbildung 8.5 zeigt beispielhaft den UMFI_{hi} für GW2, GW4 und MW2 ohne FM-Dosierung sowie bei verschiedenen Konzentrationen von FeCl₃ bzw. AlCl₃.

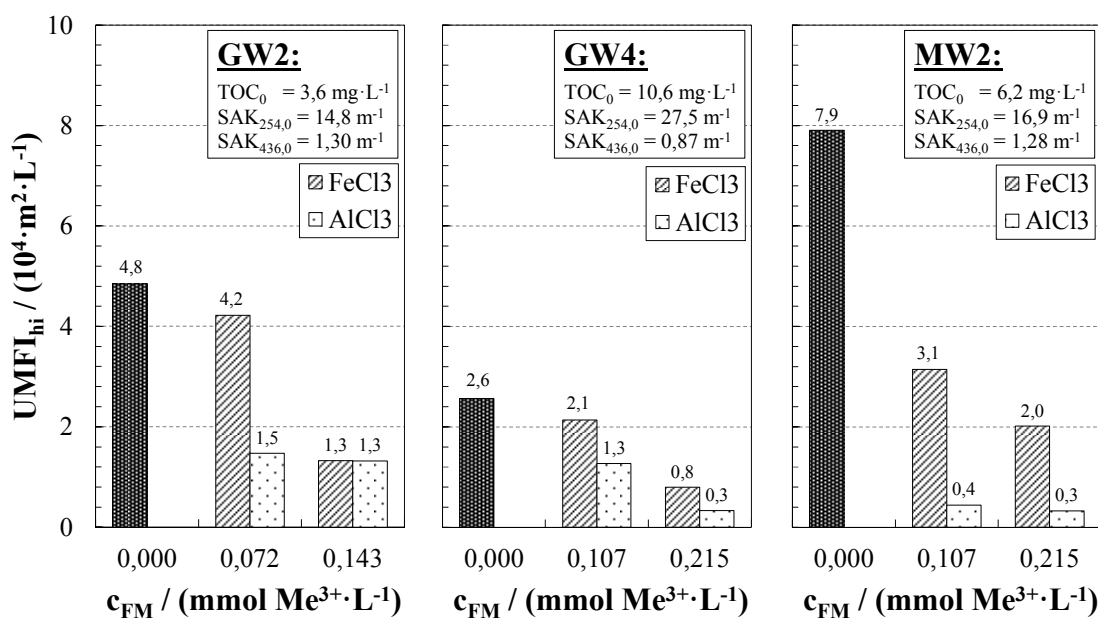


Abbildung 8.5: Hydraulisch irreversibles Fouling (UMFI_{hi}) ausgewählter Wässer (links: GW2; Mitte: GW4; rechts: MW2) bei der UF ohne FM-Dosierung und bei Dosierung verschiedener Konzentrationen von FeCl₃ bzw. AlCl₃ (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; T = 20 ± 2 °C) (± Min/Max)

Wie bereits in Kapitel 6.2 dargestellt, verursachen die NOM reduzierter Grundwässer ohne Flockung einen vergleichsweise geringen Permeabilitätsverlust bei der UF, welcher jedoch weitgehend hydraulisch irreversibel ist (vgl. Abbildung 6.4). Dort wurde zudem gezeigt, dass der Gesamtfoulingwiderstand und dessen hydraulische Irreversibilität mit der Größe und der Aromatizität/Hydrophobizität der NOM ansteigen, da damit sowohl der Rückhalt als auch die Affinität zur Anlagerung auf und in der Membranmatrix zunimmt. Der Einsatz einer inline-Flockung verringert das hydraulisch irreversible Fouling der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Wässer deutlich. Mit zunehmender FM-Konzentration nimmt der UMFI_{hi} sukzessive ab (Abbildung 8.5). Die in der Literatur vielfach für

andere Wässer beschriebene positive Wirkung einer inline-Flockung auf die Reversibilität des Foulings (Haberkamp, 2008; Haberkamp et al., 2007; Godehardt, 2015; Zheng et al., 2012; Howe und Clark, 2006; Howe et al., 2006) kann also auch für die UF aufbereiteter Grundwässer bestätigt werden. Als zugrunde liegenden Mechanismen kommen dabei einerseits die durch Agglomeration gelöster NOM-Bestandteile verringerte Porengängigkeit und die Verschiebung des Foulingmechanismus von der Porenverengungen und -verblockung hin zur Deckschichtbildung (Gao et al., 2011; Carroll et al., 2000; Naim et al., 2014; Howe und Clark, 2002a; Shon et al., 2005) sowie andererseits die Fähigkeit der Deckschicht aus Metallhydroxidpräzipitaten bei der Durchströmung weitere Komponenten aus der Feedlösung anzulagern andererseits in Frage. Diese werden dadurch daran gehindert, sich auf oder in der Membranmatrix anzulagern (Huang et al., 2009; Howe et al., 2006). Darüber hinaus wird berichtet, dass die Wechselwirkungen zwischen organischen Komponenten der Lösung und der Membran durch die Metallhydroxiddeckschicht zumindest teilweise abgeschirmt werden, wodurch die Bindungskräfte zwischen Membranoberfläche und Deckschicht verringert werden (Howe et al., 2006; Howe und Clark, 2002a). Vergleicht man jedoch das Ausmaß der Verringerung des hydraulischen irreversiblen Foulings in Abbildung 8.5, wird deutlich, dass sowohl zwischen den $UMFI_{hi}$ nach Flockung der einzelnen Wässer als auch zwischen denen der verwendeten Flockungsmittel erhebliche Unterschiede bestehen.

Da das Ausmaß des Foulings bei der UF der aufbereiteten Grundwässer somit vor allem von Konzentration und Eigenschaften der enthaltenen NOM abhängt (siehe Kapitel 6.2.2), welche wiederum maßgeblich durch Art und Konzentration des zugegebenen FM beeinflusst werden (siehe Kapitel 7), ist in Abbildung 8.6 für die Foulingversuche die im Vergleich zum ungeflockten Wasser relative Abnahme des $UMFI_{hi}$ in Abhängigkeit zur auf den Ausgangs-TOC normierten und nach der SUVA gewichteten, bereits eingeführten spezifischen FM-Konzentration aufgetragen.

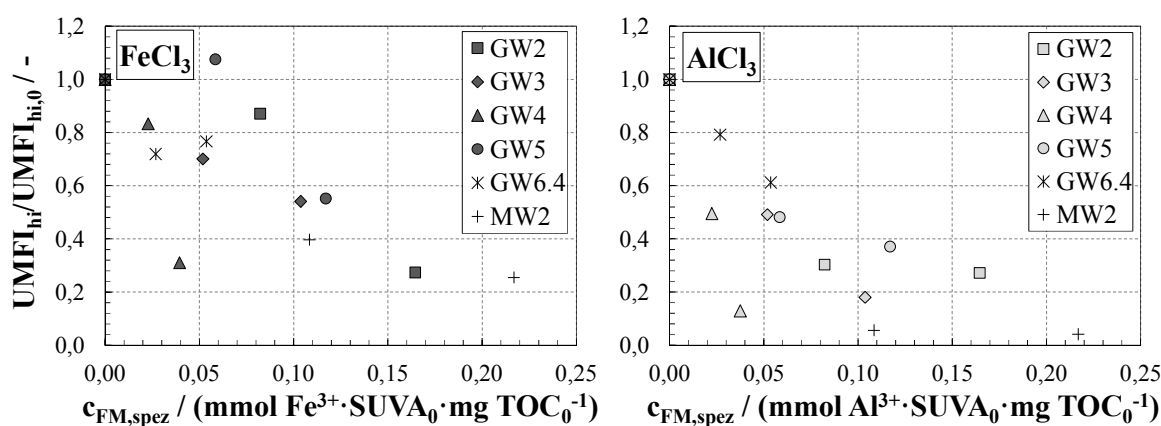


Abbildung 8.6: Auf das hydraulisch irreversible Fouling des unbehandelten Wassers ($UMFI_{hi,0}$) bezogener $UMFI_{hi}$ der Wässer nach Flockung bei der UF (Amicon[®]-Membranfiltrationsanlage; Membran: Nadir UP150) in Abhängigkeit zur spezifischen auf den Feed-TOC bezogenen und nach der $SUVA_0$ gewichteten molaren FM-Dosierung unter Einsatz von $FeCl_3$ (links) bzw. $AlCl_3$ (rechts) ($T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$) (\pm Min/Max)

Mit Ausnahme des Datenpunktes von GW5 bei einer spezifischen FM-Konzentration von $0,06 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{SUVA}_0 \cdot \text{mg TOC}_0^{-1}$, zeigten alle Versuche eine stetige Abnahme des relativen $UMFI_{hi}$ mit steigender spezifischer FM-Konzentration. Die prinzipielle Eignung des Einsatzes einer inline-Flockung zur Verringerung des hydraulisch irreversiblen Foulings kann somit für alle verwendeten Wässer bestätigt werden. $AlCl_3$ zeigt im betrachteten Bereich für fast alle Wässer eine bessere

Wirksamkeit hinsichtlich der Verringerung des hydraulisch irreversiblen Foulings. Bei einer spezifischen Konzentration $> 0,1 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{SUVA}_0 \cdot \text{mg TOC}_0^{-1}$ wird der UMFI_{hi} um Werte von 60 bis 95 % verringert, während die Abnahme bei FeCl_3 lediglich 40 bis 80 % beträgt. Die möglichen Gründe für diese Beobachtung sind vielfältig. Aufgrund der höheren molaren Masse des Eisens ($55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) im Vergleich zu der des Aluminiums ($26,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ergibt sich bei gleicher molarer Dosierung beider FM für Fe eine wesentlich höhere tatsächliche Flockenmasse und ein größeres Feststoffvolumen auf der Membranoberfläche (Lindqvist et al., 2004; Ratnaweera et al., 1999), welches bei der Rückspülung hydraulisch abtransportiert werden muss. So könnte ein größerer Anteil auf der Membran verbliebener Flockenreste beim Einsatz von FeCl_3 für den verbleibenden hydraulischen Widerstand nach der Rückspülung verantwortlich sein. Zudem schildert Huang et al. (2009), dass auch die Hydrolyseprodukte und FM-Präzipitate mit der Membran wechselwirken können und so selbst zum irreversiblen Fouling beitragen. Das Ausmaß dieser Wechselwirkung zwischen einzelnen FM-Typen und der Membran kann jedoch erheblich variieren (Choo et al., 2007; Wang et al., 2009; Wang et al., 2008). In Widerspruch zu den vorliegenden Ergebnissen, werden diese Eigenschaften vor allem mit vor-polymerisierte FM-Produkten auf Al-Basis assoziiert (Wang et al., 2008; Zheng et al., 2012; Ji et al., 2010), während z. B. Choo et al. (2007) bei der Filtration von gereinigtem Abwasser aus der Textilindustrie mit UF-Membranen aus regenerierter Cellulose für monomere Fe-Produkte die höchste Wirksamkeit hinsichtlich der Verringerung des irreversiblen Foulings beobachtete. So scheint auch das verwendete Membranmaterial einen wesentlich Einfluss auf die Reversibilität der Flockendeckschicht zu haben. Eine endgültige Bewertung des Ausmaßes dieses Effektes bei den verwendeten PES-Membranen ist mit den vorliegenden Daten jedoch nicht möglich.

Vergleicht man die Verläufe der einzelnen Wässer in Abbildung 8.6, zeigt sich jedoch, dass die relative Abnahme des UMFI_{hi} bei Bezug auf die spezifische FM-Dosierung für alle Wässer einen ähnlichen Trend annimmt, wobei die Steigung der Abnahme für AlCl_3 etwas steiler erscheint. In Kapitel 7.3.1 konnte bereits gezeigt werden, dass die normierte Verringerung der organischen Summenparameter durch die Flockung bei Bezug auf die spezifische FM-Dosierung erstaunlich gut zwischen den Wässern übereinstimmt und sich im neutralen pH-Bereich für alle Wässer eine nahezu gleiche Abnahme ergibt. Das hydraulisch irreversible Fouling der ungeflockten Wässer wird vor allem von der Anwesenheit und Menge großer und der aromatischer NOM-Bestandteile beeinflusst wird, welche sowohl einen erhöhten Rückhalt als auch eine gesteigerte Affinität zur Anlagerung an der Membranmatrix aufweisen (Kapitel 6.2.2). Daher ist es plausibel, dass deren Restkonzentration auch nach der Flockung das Ausmaß des irreversiblen Foulings beeinflusst. In Abbildung 8.7 sind daher die absoluten Werte des UMFI_{hi} aller Wässer mit TOC-Konzentration, SAK_{254} , SAK_{436} und SUVA im Filtrat nach Flockung und UF für beide verwendeten FM korreliert. Analog zu vorangegangenen Betrachtungen, wird dabei vereinfachend davon ausgegangen, dass die Qualität des Wassers nach der Flockung in etwa der Qualität des Filtrates entspricht, da die verwendeten UF-Membranen für die organischen Wasserinhaltsstoffe einen relativ geringen Rückhalt aufweisen (vgl. Kapitel 6.1).

Kapitel 6.2.2 entsprechend zeigt sich, dass zwischen der TOC-Konzentration sowie dem SAK_{254} und dem hydraulisch irreversiblen Fouling kein signifikanter Zusammenhang besteht, was die Beobachtung bestätigt, dass die Quantität der NOM bzw. der Huminstoffe allein, nicht die dominierende Einflussgröße für das irreversible Fouling ist.

Der Parameter SAK_{436} , welcher durch einen geringen Anteil, relativ großer Moleküle verursacht (Kapitel 5) und von der hier untersuchten Membran bevorzugt zurückgehalten wird (Kapitel 6.1)

sowie die SUVA zur qualitativen Beschreibung der Aromatizität/Hydrophobizität der NOM hingegen zeigen einen linear positiven Zusammenhang ($R^2 = 0,65$ bzw. $0,66$) für den $UMFI_{hi}$. Dies ist bemerkenswert, da Versuche sowohl mit $FeCl_3$ als auch $AlCl_3$ in der Darstellung berücksichtigt sind. Auch vorangegangene Untersuchungen zeigten, dass den färbungsverursachenden organischen Stoffen, gemessen an ihrer geringen Konzentration, ein erhebliches Foulingpotential zugesprochen werden kann. Eine Verringerung der Konzentration dieser Stoffe zieht wiederum eine signifikante Verringerung des Permeabilitätsverlustes bei der UF nach sich (Schulz et al., 2017a; Bünting, 2015). Jedoch kann auch an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden, ob das verbleibende irreversible Fouling tatsächlich den färbungsverursachenden NOM-Fractionen selbst oder der Kreuzkorrelation mit der SUVA (hohe Aromatizität/Hydrophobizität) dieser Stoffe und der damit verbundenen gesteigerten Affinität, mit dem ebenfalls hydrophoben Membranmaterial zu wechselwirken, zugeschrieben werden kann.

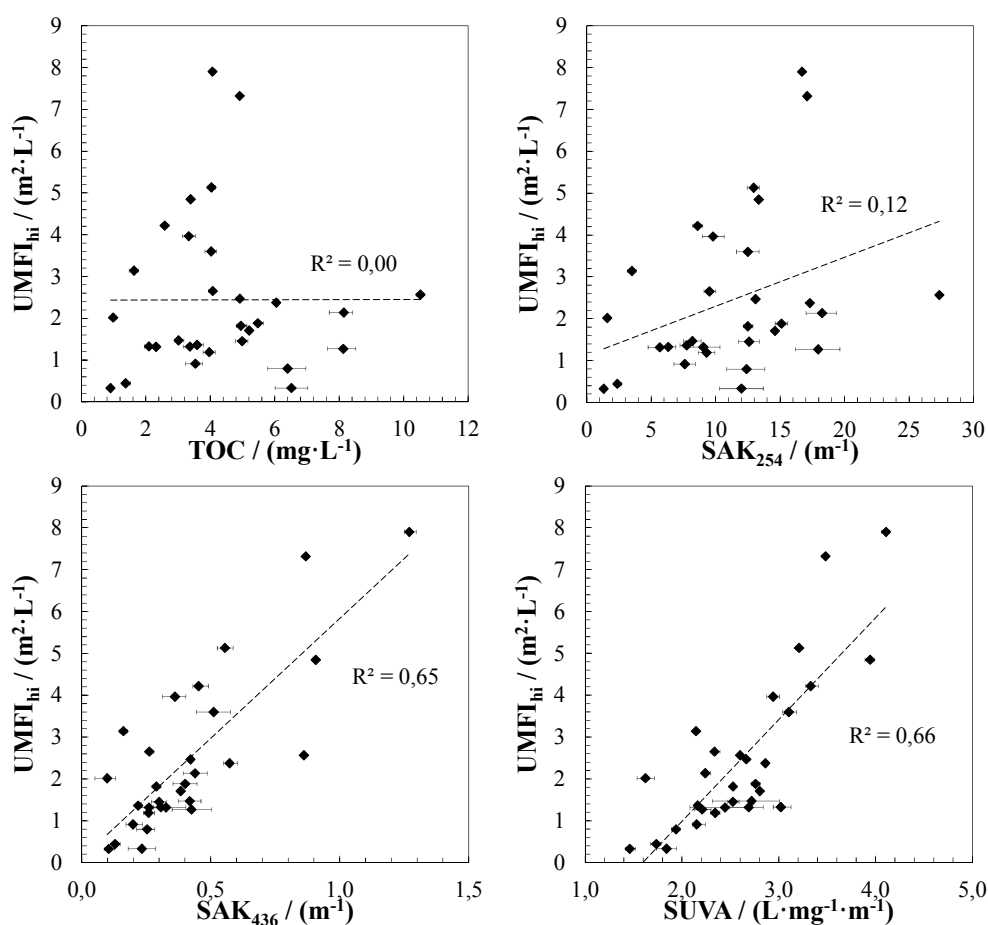


Abbildung 8.7: Korrelation des $UMFI_{hi}$ mit TOC-Konzentration (links oben), SAK_{254} (rechts oben), SAK_{436} (unten links) und SUVA (unten rechts) verschiedener Wässer nach der inline-Flockung (FM: $FeCl_3$ bzw. $AlCl_3$; $c_{FM} = 0,00\text{--}0,22 \text{ mmol Me}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$) bei der UF (Amicon®-Membranfiltrationsanlage; Membran: Nadir UP150; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 3$)

Dennoch lässt sich schlussfolgern, dass das irreversible Fouling bei der UF geflockter Wässer, wenn auch nicht ausschließlich, so zumindest wesentlich durch den Restgehalt der makromolekularen NOM-Fraktion hoher Aromatizität/Hydrophobizität beeinflusst wird. Eine hohe Restkonzentration dieser Stoffe führt zu einem geringeren Permeabilitätsrückgewinn nach der hydraulischen Rückspülung. Flockungsmittel mit einem höheren Potential zur Entfernung dieser Komponenten, lassen somit

bei gleicher molarer Dosierkonzentration auch ein verringertes hydraulisch irreversibles Fouling erwarten. Die Tatsache, dass AlCl_3 bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Wässern und Flockungsbedingungen, vor allem bei geringen FM-Dosierungen, eine etwas bessere Entfernungsleistung insbesondere für den SAK_{436} zeigte, erklärt somit auch dessen höheres Potential zur Verringerung des irreversiblen Foulings. Die Streuung der Datenpunkte in Abbildung 8.7 (unten) sowie die Beobachtungen aus Abbildung 8.6 lassen dennoch die Vermutung zu, dass auch andere Faktoren, wie Flockengröße und -struktur sowie die Flockungsbedingungen, FM-Konzentration und der pH-Wert, das Ausmaß des hydraulisch irreversiblen Foulings beim Membranhybridverfahren Flockung-UF beeinflussen.

Schlussfolgerungen aus Kapitel 8:

Ziel dieses Kapitels war die Untersuchung des Einflusses der vorgeschalteten inline-Flockung sowie der dabei vorliegenden Bedingungen auf das Gesamtfouling sowie dessen hydraulische Reversibilität während der Anwendung des Membranhybridverfahrens für aufbereitete Grundwässer. Dabei konnten folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- *Die vorgeschaltete inline-Flockung führt, im Vergleich zur UF ungeflockter Grundwässer, zu einer deutlichen Steigerung des Gesamtfiltrationswiderstandes*
- *Das Ausmaß dieses Gesamtfoulings hängt linear von der sich aus FM-Konzentration, Flux und Filtrationszeit zuzüglich der geflockten Wasserinhaltsstoffe ergebenden Feststoffmasse auf der Membranoberfläche ab*
- *Der spezifische Widerstand der Deckschicht wird im untersuchten Bereich nur unwesentlich von den Flockungsbedingungen, den nach der Flockung noch vorhandenen organischen Wasserinhaltsstoffen sowie den Betriebsbedingungen beeinflusst*
- *Die Deckschicht ist jedoch kompressibel und verliert mit zunehmenden TMP ihre Durchlässigkeit, wodurch ihr spezifischer Widerstand ansteigt*
- *Durch die inline-Flockung wird das hydraulisch irreversible Fouling bei der UF aufbereiteter, reduzierter Grundwässer deutlich verringert; mit zunehmender FM-Konzentration nimmt der UMFI_{hi} sukzessive ab*
- *Das verbleibende hydraulisch irreversible Fouling bei der UF geflockter Wässer wird wesentlich durch den Restgehalt der makromolekularen NOM-Fraktion hoher Aromatizität/Hydrophobizität beeinflusst*
- *AlCl_3 zeigt, vermutlich durch die bessere Entfernungsleistung für diese NOM-Fraktion, für die Mehrheit der Wässer eine höhere Verringerung des hydraulisch irreversiblen Foulings als FeCl_3*

9 Flockentransport und Deckschichtverteilung in in-out betriebenen dead-end Kapillarmembranen

Neben den in Kapitel 8 betrachteten klassischen Foulingmechanismen poröser Membranen, also der Verringerung der hydraulischen Durchlässigkeit durch Porenverengung, -verblockung und Deckschichtbildung, kann es bei den in der Trinkwasseraufbereitung häufig verwendeten in-out Kapillarmembranen, insbesondere durch eine vorgeschaltete inline-Flockung, zu zusätzlichen Beeinflussungen der Filtrationseigenschaften durch inhomogen verteilte Deckschichten bis hin zur Verblockung kompletter Kapillaren kommen (siehe Kapitel 2.5.2). Ein genaues Verständnis der Bildung, Dynamik und Ablösung dieser Deckschichten bei Filtration und Rückspülung ist essenziell für einen nachhaltigen Betrieb und die zielgerichtete Optimierung der Betriebsparameter bei Anwendung des Membranhybridverfahrens sowie zur Weiterentwicklung des Moduldesigns. Daher werden dieses Phänomen sowie dessen Beeinflussung durch Flockungs-, Filtrations- und Rückspülbedingungen in diesem Kapitel gesondert untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eigens für die Untersuchung der dynamischen Flockenverteilung über die Kapillarlänge während Filtration und Rückspülung, ein Moduldesign entwickelt und darauf aufbauend Membranmodule (vertikal aufgestellt, $L = 1,5$ m) aus Einzelfasern der Inge multibore® 0.9 hergestellt, welche über die Länge der Kapillaren filtratseitig in vier hydraulisch voneinander getrennte Segmente unterteilt wurden. Durch installierte Durchflusssensoren und Probenahmestellen im Ablauf jedes Filtratsegments ist eine Detektion der Verteilung des Fluxes über die Länge der Kapillare einerseits sowie eine Probenahme der Filtrate der Einzelsegmente andererseits möglich. Weitergehende Informationen zu Modul- und Anlagendesign finden sich in Kapitel 4.3.2.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden zunächst die Strömungsverhältnisse, wie Flux und Druckverläufe, in den unbeladenen Kapillaren während Filtration und Rückspülung anhand von Versuchen mit Reinstwasser charakterisiert und mit Modellierungsergebnissen des Systems verifiziert (Abschnitt 9.1). Die so erhaltenen Daten werden in Abschnitt 9.2 mit Filtrationsversuchen realer Grundwässern mit und ohne Dosierung von FM verglichen. Dabei wird der potentielle Einfluss verschiedener Foulingmechanismen auf Fluxverteilung und Druckverlauf entlang der Kapillare auf der Basis modellierter Szenarien diskutiert und so die experimentellen Daten zum Einfluss der NOM und der Flocken interpretiert. Darauf basierend werden die Auswirkungen der Flockungsbedingungen (FM-Art, FM-Konzentration) und Betriebsparameter (Flux, Beschickungsrichtung) auf die Deckschichtverteilung während der Filtration (Abschnitt 9.3) und deren Einfluss auf die Reversibilität bei verschiedenen Rückspülstrategien in den einzelnen Membransegmenten (Abschnitt 9.4) quantifiziert.

9.1 Charakterisierung der Strömungsverhältnisse in unbeladenen Kapillarmembranen

Abbildung 9.1 (links) zeigt Modellierungsergebnisse (vgl. Kapitel 4.7.2) der mittleren axialen Strömungsgeschwindigkeit und des Fluxes in Abhängigkeit von der Kapillarlänge des hier verwendeten Moduls bei einem mittleren Gesamtflux von $90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Trotz des dead-end-Betriebes liegt über die gesamte Kapillarlänge eine Überströmung vor, welche erst am Kapillarende einen Betrag von 0 annimmt. Bei einem Flux von $90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, gegebener Membrangeometrie (Inge multibore®, $d = 0.9$ mm) und Bauform des hier verwendeten Moduls beträgt die mittlere axiale Geschwindigkeit

am Moduleinlass ca. $0,14 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Neben dem konvektiven Transport in radialer Richtung, orthogonal zur Membranoberfläche, wirken demnach auch axiale Kräfte auf Partikel oder Flocken in der Feedlösung, welche zu deren Migration innerhalb der Kapillare führen können (Carroll und Booker, 2000; Lerch, 2008; Heijman et al., 2005; Panglisch, 2003). Während gelöste Substanzen und sehr kleine Partikel weitgehend den Stromlinien des reinen Fluides folgen (Abbildung 9.1, rechts), stellte Panglisch (2001) fest, dass auf Partikel mit wachsendem Durchmesser immer stärkere Kräfte in die Mitte des Strömungsprofils wirken, welche ab einer bestimmten Partikelgröße deren Ablagerung verhindern. Die Größe, die er als Grenzdurchmesser bezeichnet, hängt dabei vom Filtratflux, der Partikelkonzentration, der Kapillargeometrie sowie den Partikeleigenschaften ab. Panglisch (2001) folgerte aufgrund theoretischer Überlegungen, dass sich Bereiche innerhalb der Kapillare ausbilden müssen, in denen sich keine oder deutlich weniger Partikel ablagern, als in anderen Bereichen und es so zu einer nicht homogen ausgebildeten Deckschicht kommt. Aufgrund fehlender Möglichkeiten, die Filterkuchenverteilung in von innen nach außen betriebenen Kapillarmembranen messtechnisch zu erfassen, existieren bisher jedoch nur wenige, experimentelle Studien zur Beschreibung der Dynamik von Flocken oder Partikeln in permeablen Kapillaren.

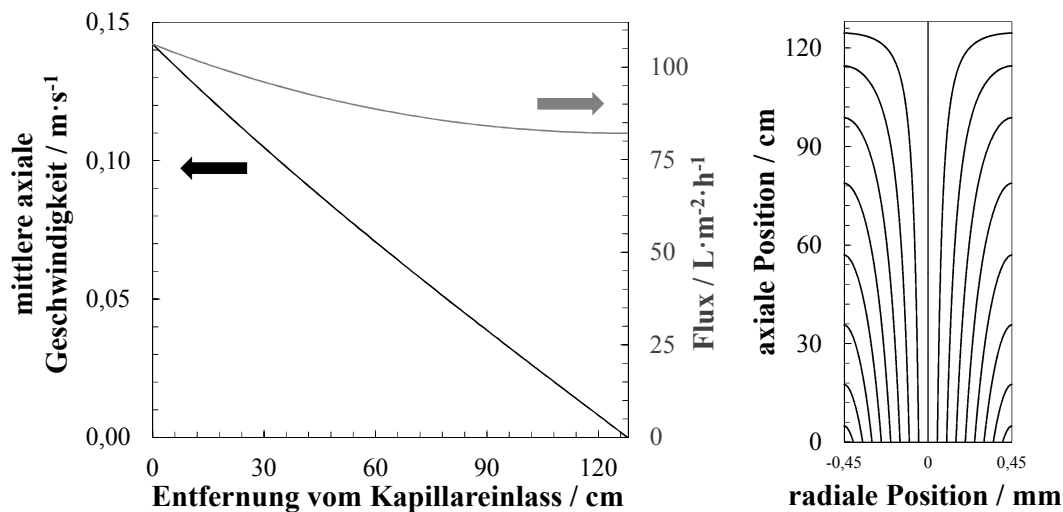


Abbildung 9.1: Modellierung der Strömungsbedingungen in einer permeablen Kapillare; Links: Mittlere axiale Überströmgeschwindigkeit und Filtratflux über die Kapillarlänge bei einem Gesamtflux von $90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; Rechts: Stromlinien eines reinen Fluides innerhalb der Membrankapillare ($d = 0,9 \text{ mm}$; $J = 90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) (nach Pohl, 2016)

Großtechnische UF-Anlagen in der kommunalen Trinkwasseraufbereitung werden fast ausschließlich im constant-flux Modus betrieben (vgl. Kapitel 2.4.4), da diese Betriebsweise verfahrenstechnisch einfacher zu realisieren ist und meist eine konstante Aufbereitungsmenge erforderlich ist. Dies bedeutet, dass der über die gesamte Membranfläche eines Moduls gemittelte Filtratflux, welcher im Folgenden als „mittlerer Gesamtflux“ bezeichnet wird, durch eine dementsprechende Regelung der Feedpumpe konstant gehalten wird. Innerhalb in-out betriebener Kapillarmembranen treten bei der Durchströmung der Kapillaren jedoch Reibungsverluste auf, so dass der Druck und somit auch die Triebkraft der Filtration entlang der Kapillare sinken. Dies führt zu einer inhomogenen Fluxverteilung (Abbildung 9.1, links). Nahe des Kapillareinganges ist der theoretische Fluss pro Membranfläche deutlich größer und nimmt mit zunehmender Entfernung zum Kapillareinlass ab. Da der mittlere Gesamtflux konstant ist, führt eine Abnahme des örtlichen Fluxes in einem Teil der Kapillare zwangsläufig zu einer Zunahme in einem anderen Modulsegment, wodurch es zu einem Kippen des

Fluxprofils um den mittleren Gesamtflux kommt. So ergibt bereits die Modellierung der Fluxverteilung in einer unbeladenen Kapillare (Abbildung 9.1, links) bei einem mittleren Gesamtflux von $90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, dass der Flux am Kapillareingang $106 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ beträgt und über die Kapillarlänge aufgrund der Druckverlustes durch Reibung innerhalb der Kapillare bis auf $82 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ abfällt.

In diesem Kapitel sollen die Druckverluste und Fluxverteilungen über die Kapillarlänge des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, unbeladenen Moduls zunächst durch Versuche mit Reinstwasser während der reinen Durchströmung der Feedkanäle (*forward-flush*), der Filtration und Rückspülung charakterisiert und durch vergleiche mit Modellierungsergebnissen evaluiert werden. Damit soll die Eignung des Versuchsaufbaus zur Beschreibung des Flockentransportes und der Deckschichtverteilung in in-out betriebenen dead-end Kapillarmembranen geprüft werden.

9.1.1 Druckverlust

Forward-Flush

Abbildung 9.2 (links) zeigt den gemessenen Druckverlust bei Durchströmung der Kapillaren ohne Filtration (*forward-flush*) bei verschiedenen Volumenströmen unter Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*) beziehungsweise von oben (*top-down*) zusammen mit dem nach Hagen-Poiseuille berechneten theoretischem Druckverlust (Lage, 1998).

Erwartungsgemäß steigt der durch Reibung verursachte Druckverlust linear mit dem Volumenstrom und ist unabhängig von der Strömungsrichtung innerhalb der Kapillare. Der gemessene Druckverlust unterscheidet sich leicht von dem theoretisch berechneten, so dass dessen Steigung etwa 17 % über dem theoretischen nach Hagen-Poiseuille berechneten Druckverlust liegt, welcher eine ideale Rohrströmung durch eine homogene Kapillare mit einheitlichem Durchmesser annimmt. Gründe für diese Abweichung könnten darin bestehen, dass durch erwartungsgemäß nicht ganz homogene Durchmesser aller 56 Kapillaren des Moduls oder durch die nicht-einheitliche Verteilung des Feedstroms über alle Kapillaren, lokal höhere Strömungsgeschwindigkeiten auftreten, welche zu einem höheren Reibungsverlust führen.

Filtration

In Abbildung 9.2 (rechts) ist der gemessene feedseitige Druckverlust, als Differenz zwischen den Drucksensoren am Einlass und Auslass des Membranmoduls, bei der Filtration von Reinstwasser bei verschiedenen Volumenströmen unter Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*) bzw. von oben (*top-down*) dargestellt. Zudem ist der mit dem Modell (vgl. Abschnitt 4.7.2) berechnete, theoretische Druckverlust unter der Annahme einer Permeabilität der Membran von $700 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ gezeigt. Der Druckverlust steigt auch während der Filtration linear mit dem Feedvolumenstrom an. Aufgrund der Permeation des Wassers durch die Membran und dem damit verbundenen, abnehmendem Volumenstrom, welcher in einer geringeren axialen Strömungsgeschwindigkeit über die Kapillarlänge resultiert, liegt der axiale Druckverlust während der Filtration deutlich unter dem bei reiner Durchströmung der Kapillare (vgl. Abbildung 9.2, links). Dennoch zeigt sich, dass der Reibungsverlust den tatsächlichen Druck, als Triebkraft für die Filtration, erheblich, z. B. um mehr als 60 mbar bei einem Flux von $120 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ($\approx 25 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$), über die Kapillarlänge verringern kann. Dies ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, dass der TMP bei Betrieb der hier verwendeten UF-Membranen üblicherweise im Bereich $< 400 \text{ mbar}$ liegt. Die Steigung des Druckverlustes mit dem Volumenstrom

liegt auch hier etwa 16 % über dem theoretisch berechneten Wert. Zusätzlich zu den bereits genannten Gründen bei der reinen Durchströmung, kommt bei der Filtration hinzu, dass die einzelnen Kapillaren der inge multibore® Fasern vermutlich eine nicht ganz einheitliche Permeabilität aufweisen. Zudem ist der Druckverlust der Stützschrift zu beachten, dessen zu durchströmende Mächtigkeit abhängig von der radialen Austrittsrichtung des Wassers in der Kapillare variieren kann. So ist insbesondere bei Permeation aus der zentral liegenden Kapillare der Faser, durch den deutlich längeren Strömungsweg zum Äußeren der Faser ein höherer Druckverlust zu erwarten. Abgesehen von diesen kleineren Abweichungen, entspricht das Verhalten des Moduls bezüglich des Druckverlustes jedoch weitestgehend den theoretischen Erwartungen, so dass angenommen wird, dass der hier verwendete Messaufbau die Druckverhältnisse in in-out betriebenen dead-end Kapillarmembranen hinreichend genau abbildet.

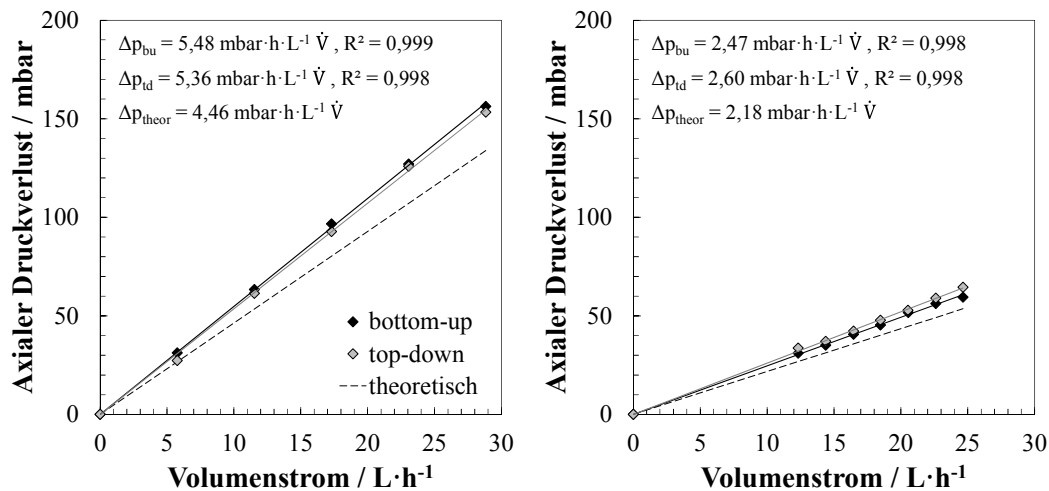


Abbildung 9.2: Axialer Druckverlust (abzüglich hydrostatischer Druckdifferenzen) bei Durchströmung der inge multibore® 0.9 Kapillarmembran mit Reinstwasser bei Betrieb ohne (*forward-flush*) (links) und mit Filtration (rechts) bei verschiedenen Volumenströmen sowie der theoretische Druckverlust nach Hagen-Poiseuille (links) bzw. modelliert (vgl. Abschnitt 4.7.2) (rechts)

9.1.2 Flux-Verteilung

Filtration

Das unbeladene Membranmodul wurde des Weiteren mit Reinstwasser bei mittleren Gesamtfluxen von 60 bis 120 L·m⁻²·h⁻¹ unter Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*) bzw. von oben (*top-down*) betrieben. Abbildung 9.3 zeigt die gemessenen Fluxverteilung über die normierte Kapillarlänge in den einzelnen Filtratsegmenten (Rauten). Dabei ist zu beachten, dass zur besseren Veranschaulichung, die Kapillarlänge immer auf den unteren Kapillareinlass normiert wurde, obwohl z. B. in Abbildung 9.3 (rechts) die Beschickung des Moduls von oben, also bei einer normierten Kapillarlänge von 1,0, erfolgte. Zudem sind die mit dem in Abschnitt 4.7.2 vorgestellten Modell, berechneten, theoretischen Fluxverteilung dargestellt (Linien). Die Unterbrechungen in den Verläufen der modellierten Fluxverteilungen sind der Tatsache geschuldet, dass die eingebrachten Verklebungen zur Segmentierung des Moduls im Modell als impermeable Rohrstücke implementiert wurden, in denen kein Flux vorliegt.

Im Modell zeigt die Beschickungsrichtung des Moduls (*bottom-up* vs. *top-down*) nur einen geringfügigen Einfluss auf die Fluxverteilung. Die gemessenen Fluxverteilungen stimmen sehr gut mit den

modellierten Daten überein. Der tatsächliche Flux in den Einzelsegmenten nimmt mit zunehmendem Abstand zum Einstromquerschnitt sukzessive ab, so dass sich ein ausgeprägter Fluxgradient über die Kapillarlänge einstellt, dessen Durchschnitt dem jeweiligen mittleren Gesamtflux entspricht. Die gemessene Fluxverteilung bestätigt demnach, dass, infolge des bei der Durchströmung auftretenden Reibungsverlustes, der Druck und somit auch die Triebkraft der Filtration entlang der Kapillare sinken, wodurch es zu einer inhomogenen Fluxverteilung kommt.

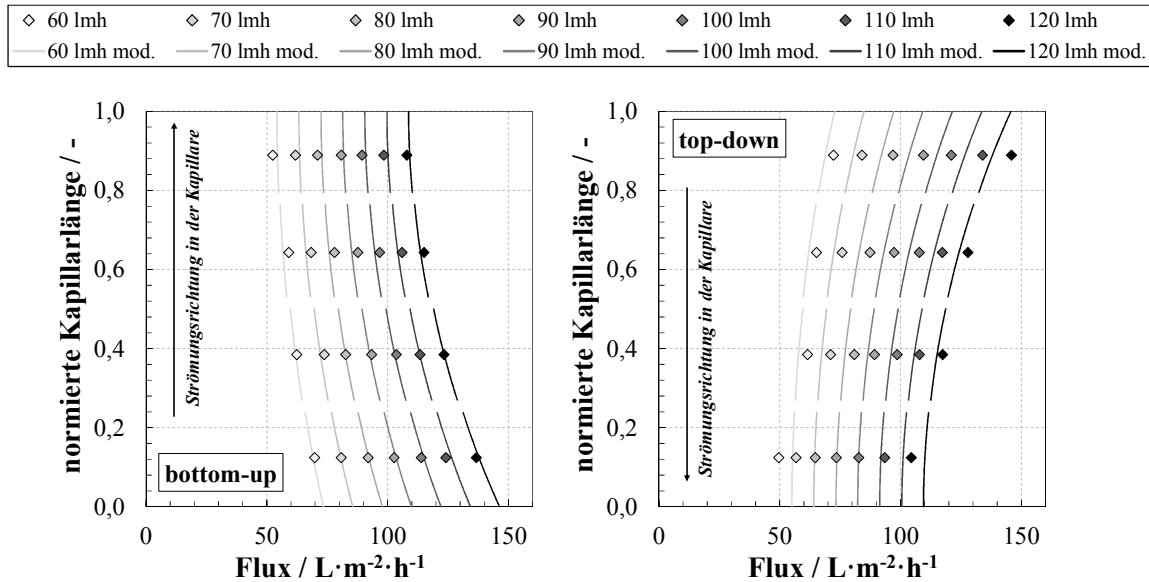


Abbildung 9.3: Gemessene (Rauten) und modellierte (Linien) Fluxverteilung über die Kapillarlänge in den Modulsegmenten unter variierendem Gesamtflux bei der Filtration mit Reinstwasser mit Beschickung des Moduls von unten (links: *bottom-up*) bzw. von oben (rechts: *top-down*)

Bei den gemessenen Werten zeigt die Fluxverteilung im top-down Modus eine etwas ausgeprägtere Neigung und größere Abweichung von den modellierten Werten, was möglicherweise den abweichenden hydrostatischen Gegendrücken bei der Beschickung des Moduls von oben geschuldet ist. Bei einem mittleren Gesamtflux von $90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ beträgt der Flux im bottom-up Modus im Segment nahe des Kapillareingang $103 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und sinkt über die Kapillarlänge bis auf $81 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ab. Im top-down Modus ist der Gradient noch ausgeprägter, so dass der Flux vom ersten zum letzten Segment von $109 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ auf $73 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ absinkt. Die relative Variation um den mittleren Gesamtflux zeigt sich unabhängig von dessen Betrag und weist bei allen untersuchten Fluxen etwa den gleichen Wert auf. So variiert der tatsächliche Flux in einzelnen Segmenten der hier verwendeten Kapillarmembranen um $\pm 15 \%$ im bottom-up Modus und um bis zu $\pm 22 \%$ im top-down Betrieb um den mittleren Gesamtflux. Das Modell ist in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Daten und wird im Folgenden zu theoretischen Überlegungen des Einflusses verschiedener Foulingmechanismen und zur qualitativen Bewertung der beobachteten Effekte bei der Filtration realer Wässer herangezogen.

Backwash

Analog zu den Beobachtungen bei der Filtration, ist auch bei der Rückspülung eine, dem Reibungsverlust bei der Durchströmung der Kapillare geschuldete, inhomogene Fluxverteilung über die Kapillarlänge zu erwarten. Bei der Rückspülung wird die Strömungsrichtung des Wassers umgekehrt und die Membranfaser durch filtratseitige Beaufschlagung mit Druck mit vorher produziertem Filtrat

von außen nach innen zurückgespült. Das Wasser tritt also über die gesamte Länge in die Kapillare ein und verlässt diese entweder am oberen (*top-out*) oder unteren (*bottom-out*) Kapillarende. Abhängig vom Eintrittspunkt in die Kapillare muss das Wasser demnach eine variierende Wegstrecke innerhalb der Kapillare bis zu ihrem Auslass zurücklegen. Auf dieser Wegstrecke erfährt es wiederum einen Reibungsdruckverlust, welcher bei der Rückspülung quasi zusätzlich aufgebracht beziehungsweise überwunden werden muss.

Der größte Flux ist somit nahe des Kapillarauslasses zu erwarten, was durch die gemessene Fluxverteilung in den Einzelsegmenten bei variierendem mittlerem Gesamtflux während der Rückspülung mit Reinstwasser unabhängig vom Rückspülmodus (*top-out* vs. *bottom-out*) bestätigt wird (Abbildung 9.4). Auch während der Rückspülung zeigt sich ein ausgeprägter Fluxgradient entlang der Kapillarlänge mit abnehmenden tatsächlichen Flux mit zunehmender Entfernung zum Kapillarauslass. Analog zu den Ergebnissen während der Filtration, zeigt sich auch bei der Rückspülung eine etwas stärkere Ausprägung des Fluxgradienten im *top-out* Modus.

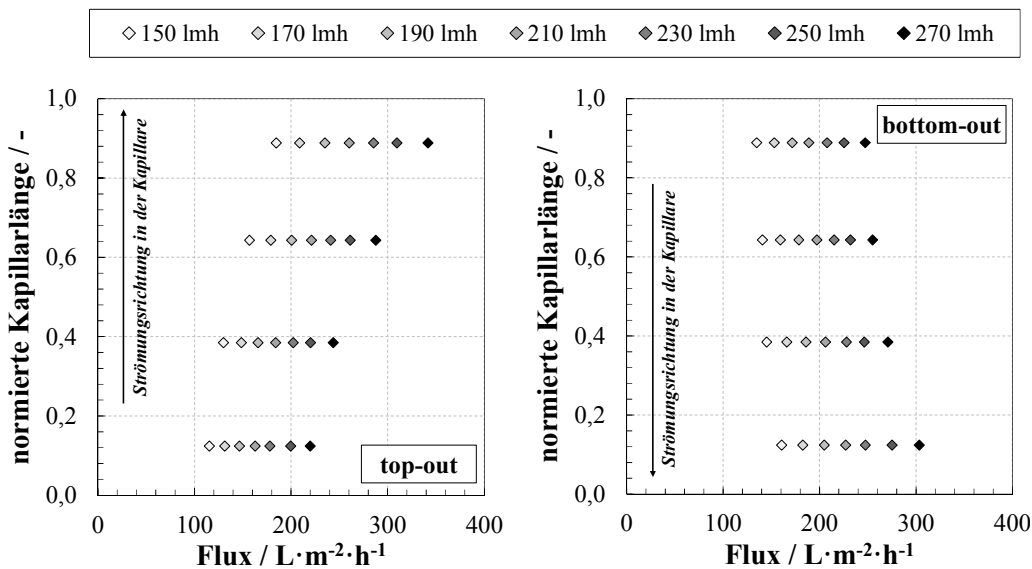


Abbildung 9.4: Gemessene tatsächliche Fluxverteilung über die Kapillarlänge in den Modulsegmenten unter variierendem mittlerem Gesamtflux bei der Rückspülung mit Reinstwasser nach oben (links: *top-out*) bzw. nach unten (rechts: *bottom-out*) aus dem Modul

Der Hersteller der hier verwendeten Membran empfiehlt für den Betrieb einen mittleren Rückspülflux von $230 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Damit ergibt sich beispielsweise im *top-out* Modus, welcher in der Praxis eine häufig verwendete Rückspülstrategie bei der vorherigen Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*) darstellt, im Segment nahe des Modulauslasses ein Flux von $285 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Im Segment mit der weitesten Entfernung zum Modulauslass hingegen beträgt dieser lediglich $178 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Eine effiziente Rückspülung der gesamten Membranfläche ist essentiell für einen nachhaltigen Betrieb von UF-Anlagen auf einem geringen Druckniveau. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass bereits bei einer unbeladenen Kapillarmembran zusätzliche Widerstände auftreten, die auf Reibungsverlusten innerhalb der Kapillare beruhen, und so der gleichmäßigen Rückspülung der gesamten Membranfläche entgegenstehen. Diese können sich, insbesondere bei ungünstig gewählter Rückspülstrategie, erheblich auf die hydraulische Reversibilität des auftretenden Foulings bei der Filtration realer Wässer auswirken, worauf in 9.4 näher eingegangen wird.

9.2 Foulingmechanismen bei der Filtration geflockter Wässer

Im Folgenden wird das Filtrationsverhalten realer Wässer mit und ohne vorherige Flockung in in-out betriebenen dead-end Kapillarmembranen untersucht. Im ersten Teil dieses Kapitels werden dafür zunächst theoretische Überlegungen zu möglichen Foulingmechanismen angestellt und deren Auswirkungen auf die Druck- und Fluxgradienten innerhalb der Kapillare anhand von Modellrechnungen quantifiziert. Im zweiten Teil werden diese den experimentell ermittelten Daten aus Versuchen mit ungeflockten und geflockten aufbereiteten Grundwässern gegenübergestellt, um so mögliche Rückschlüsse auf Flockentransport und Deckschichtverteilung innerhalb der Kapillare abzuleiten.

9.2.1 Theoretische Foulingmechanismen und deren Einfluss auf Flux- und Druckverteilung innerhalb der Kapillare

Als theoretische Grundlage für die Interpretation der experimentell bestimmten Druck- und Fluxverteilungen bei der Filtration realer Wässer, wurden drei hypothetische Foulingmechanismen betrachtet und mithilfe des Modells abgebildet, welche beim Einsatz der in-out betriebenen dead-end Kapillarmembranen auftreten können:

a) **Porenverengung/-verblockung durch organisches Fouling**

Ein gleichmäßiger Anstieg des radialen Filtrationswiderstandes, welcher z. B. durch Adsorption, Porenverengung oder -verblockung durch gelöste Wasserinhaltsstoffe, welche mit den Stromlinien transportiert werden, verursacht werden kann. Dieser wird als homogene Abnahme der Permeabilität der Membran im Modell implementiert.

b) **Partikel- bzw. Flockenablagerungen im Kapillarquerschnitt**

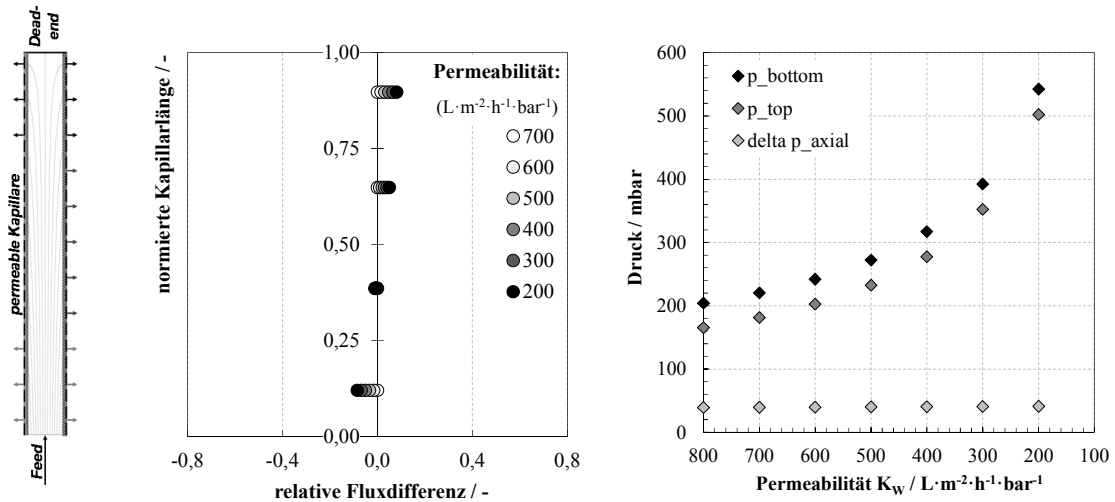
Ein gleichmäßiger Anstieg des axialen Strömungswiderstandes, welcher z. B. durch eine Verengung des Kapillardurchmessers durch abgelagerte Partikel oder Flocken verursacht wird. Dieser wird als Anstieg des axialen Druckverlustes bei der Durchströmung der Kapillare im Modell implementiert.

c) **Partikel- bzw. Flockenablagerung am „toten“ Kapillarende**

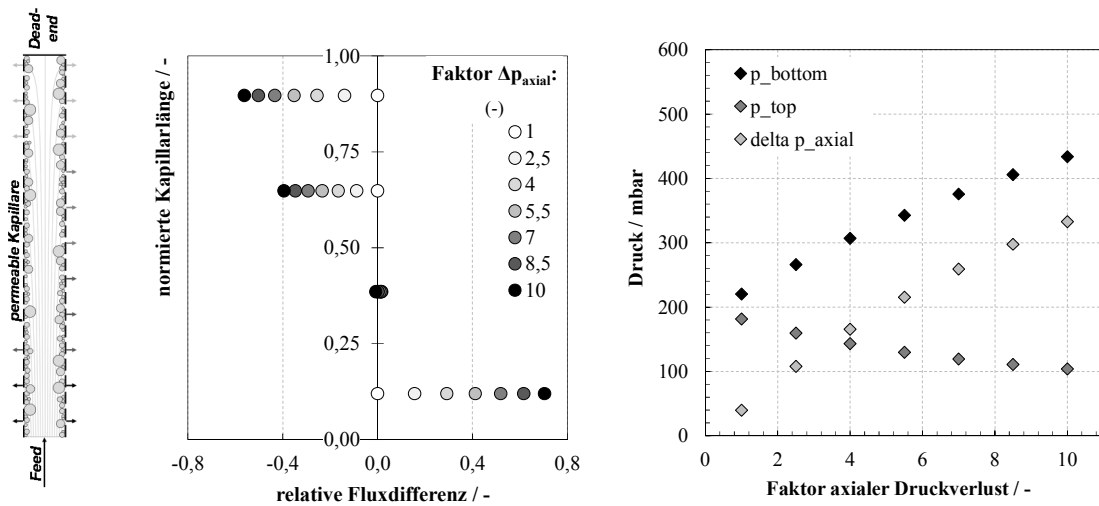
Eine Verkürzung der permeablen Kapillarlänge durch vermehrte Partikelablagerungen am toten Ende der Kapillare, wie sie in vorangegangenen Studien beschrieben wurde (z. B. Panglisch, 2003; Lerch, 2008; Heijman et al., 2005). Diese wurde als Verkürzung der Länge des letzten Membransegmentes im Modell implementiert.

Obwohl damit zu rechnen ist, dass diese hypothetischen Foulingmechanismen in der Realität selten getrennt voneinander auftreten, lassen sich durch den qualitativen Vergleich der separaten Modellierungen wichtige Erkenntnisse zur Auswirkung der einzelnen Foulingmechanismen auf die Druck- und Flussverteilung in permeablen Kapillaren ableiten. Basierend auf dem in Abschnitt 4.7.2 vorgestellten Modell wurden der Einfluss der jeweiligen hypothetischen Foulingmechanismen bei einem Gesamtflux von $90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und der Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*) berechnet. Als Basisszenario wurde dabei die hier eingesetzte inge multibore[®] Kapillarmembran mit einer Permeabilität von $700 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, einem Durchmesser von 0,9 mm, einer Länge von 1,5 m bzw. einer Länge des letzten Segmentes von ca. 0,3 m verwendet, von denen jeweils eine Größe variiert wurde. Eine schematische Darstellung des jeweiligen Foulingmechanismus (a-c), der modellierten Fluxdifferenzen der Membransegmente relativ zum Standardmodell sowie der Drücke am Kapillarein- und -ausgang und der daraus berechnete axiale Druckverlust sind in Abbildung 9.5 zusammengefasst.

a) Homogene Abnahme der Membranpermeabilität



b) Homogene Zunahme des axialen Druckverlustes



c) Zunehmende Pfropfenbildung am Kapillarende

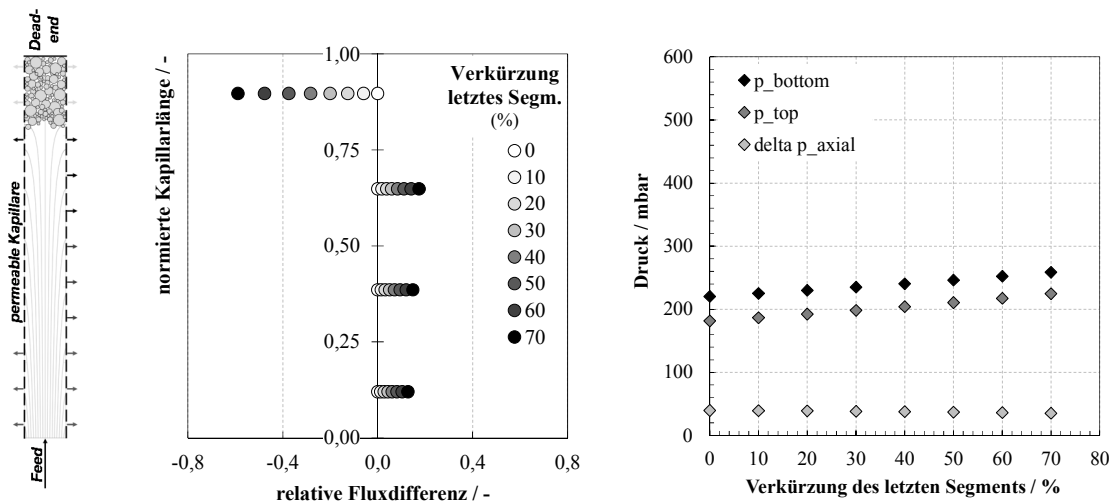


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung (links), modellierte relative Fluxdifferenzen (Mitte) (normiert auf das Standardmodell, vgl. Abschnitt 4.7.2) sowie Drücke am Kapillarein- und -ausgang zusammen mit dem axialen Druckverlust über die Kapillare (rechts) bei verschiedenen hypothetischen Foulingmechanismen (a-c)

Eine homogene Abnahme der Permeabilität (Zunahme des radialen Widerstandes) der Membrankapillare (Fall a) zieht im Vergleich zum Referenzmodell eine leichte Verringerung ($< 10\%$) des lokalen Fluxes in den Segmenten nahe des Kapillareinlasses und eine Zunahme des Fluxes in den Segmenten nahe des dead-end der Kapillare nach sich, während der Druck an Kapillarein- und -auslass gleichermaßen exponentiell ansteigt. Dies war zu erwarten, da die Permeation der gleichen Wassermenge bei verringerter Permeabilität naturgemäß eine Steigerung des TMP erfordert. Der axiale Druckverlust, welcher die Differenz dieser beiden Drücke darstellt, bleibt dabei nahezu konstant. Die leichte Verschiebung des Fluxes zum Kapillarende ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Verhältnis von TMP zum axialen Druckverlust deutlich zunimmt und so die relativen Unterschiede der Triebkraft für die Permeation zwischen Kapillareingang und -ausgang geringer sind als im Referenzszenario.

Die homogene Zunahme des axialen Druckverlustes entlang der Kapillare (Fall b), welche z. B. durch eine Verengung des frei-durchströmbareren Querschnitts durch Partikel- oder Flockenablagerung im Kapillarraum verursacht wird, führt zu einer deutlichen Erhöhung des Fluxes im Segment am Kapillareinlass und einer Abnahme des Fluxes in den beiden Segmenten nahe dem Kapillarende. Der nötige Druck am Kapillareinlass zur Aufrechterhaltung des mittleren Gesamtfluxes steigt zusammen mit dem axialen Druckverlust deutlich an. Interessanterweise sinkt der Druck am Kapillarauslass mit zunehmendem axialen Druckverlust. Die Verschiebung des Fluxprofils zum Kapillareingang erklärt sich somit dadurch, dass in den nahe des Auslasses gelegenen Segmenten im Vergleich zum Referenzfall, welcher der unbeladenen Kapillare entspricht, ein deutlich geringerer Druck vorliegt.

Eine Partikel- bzw. Flockenablagerung am „toten“ Kapillarende (Fall c) und die damit verbundene zunehmende Inaktivierung der Membranfläche des letzten Kapillarsegments, muss in einer Verteilung des mittleren Gesamtfluxes über die verbleibende Kapillarlänge resultieren. Daher nimmt der Flux in den drei Segmenten nahe des Kapillareinlasses zu, während er im letzten Segment abnimmt. Der Eingangsdruck der Kapillare steigt prozentual um die Verringerung der totalen Membranfläche an. Es kommt zu einer parallelen Verschiebung des Druckprofils in der Kapillare, während der axiale Druckverlust konstant bleibt. Bei der Interpretation der Versuchsdaten in den nächsten Kapiteln muss jedoch beachtet werden, dass der Drucksensor des Kapillarauslasses in der eingesetzten UF-Pilotanlage hinter dem Membranmodul installiert ist und sich somit anhand der Druckmessung nicht allein unterscheiden lässt, ob der axiale Druckverlust durch Ablagerungen entlang der Kapillare (Fall b) oder durch eine „Pfropfenbildung“ am Kapillarende (Fall c) verursacht wird.

In Anhang G sind für die gleichen Betriebsbedingungen ergänzend die modellierten relativen Fluxdifferenzen (Abbildung A.40) sowie die Drücke am Kapillareingang und -ausgang zusammen mit dem daraus resultierenden axialen Druckverlust (Abbildung A.41) bei gleichzeitigem Auftreten der hypothetischen Foulingmechanismen dargestellt.

Insgesamt verdeutlichen die Ergebnisse, dass bereits die Änderung der Permeabilität der Membran oder die Verengung des Kapillardurchmessers durch Ausbildung eines Filterkuchens zu einer nicht-einheitlichen örtlichen Veränderung des Fluxes in den Membrankapillaren führen. Lokalen Flussänderungen liegen somit nicht zwangsläufig dort befindlichen Ablagerungen in der Membrankapillare zugrunde, was eine wichtige Erkenntnis für die Interpretation von Filtrationsdaten darstellt.

9.2.2 Experimentelle Beobachtungen bei Filtration geflockter Wässer

Im Folgenden werden mögliche Mechanismen bei der UF realer Wässer und deren Beeinflussung durch den Einsatz einer inline-Flockung untersucht. Dabei wird in den Darstellungen die Entwicklung der Fluxverteilung während des jeweiligen Versuches stets auf die Fluxverteilung der unbeladenen Kapillare während der Filtration von Reinstwasser normiert, die unmittelbar vor jedem Versuch durchgeführt wurde. Zu beachten ist, dass auch während der Filtration von Reinstwasser schon ein Fluxgradient über die Kapillarlänge vorliegt (vgl. Kapitel 9.1.2) und eine relative Fluxdifferenz von 0 in der Darstellung keineswegs einem identischen Flux in allen Modulsegmenten entspricht.

Abbildung 9.6 zeigt zunächst beispielhaft die gemessenen, relativen Fluxdifferenzen über die Kapillarlänge zu verschiedenen Zeiten des ersten Filtrationszyklus (2-minütige Mittelwerte) in einem Versuch ohne (links) und mit Zugabe von $9,6 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ (rechts) bei einem mittleren Gesamtflux von $90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und sonst identischen Versuchsbedingungen. Abbildung 9.7 zeigt zudem für die gleichen Versuche die Entwicklung der gemessenen Drücke am Kapillarein- und -ausgang sowie den daraus berechneten axialen Druckverlust über das spezifische Filtratvolumen.

Im Versuch ohne Flockung verschiebt sich die Fluxverteilung über die Filtrationszeit leicht (ca. $\pm 5 \%$ nach 85 min) in Richtung des Kapillarauslasses, während sie im Segment am Kapillareinlass abnimmt. Die Drücke am Eingang und Auslass des Moduls steigen gleichermaßen leicht an, so dass der axiale Druckverlust über den Filtrationszyklus weitgehend konstant bei etwa 50 mbar bleibt. Vergleicht man diese Entwicklung mit den hypothetischen Foulingmechanismen (Abbildung 9.5), lässt sich dies vor allem auf einen Anstieg des radialen Druckverlustes, vermutlich durch Anlagerung von im Wasser enthaltenen organischen Stoffen, aufgrund von Größenausschluss oder Adsorption auf und in der Membranmatrix, zurückführen. Die NOM aus reduzierten Grundwässern sind vor allem durch die Anwesenheit von Fulvosäuren geprägt, welche mittlere Molmassen von 500 bis $750 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufweisen (vgl. Kapitel 5). Da diese als gelöste Moleküle mit den Stromlinien transportiert werden, ist die Abnahme der Permeabilität an Stellen hohen Filtratflusses, also am Kapillaranfang, plausibel, während sich aufgrund der Bedingung des konstanten mittleren Gesamtfluxes eine Zunahme in anderen Kapillarbereichen, im vorliegenden Fall also dem Kapillarende, ergeben muss.

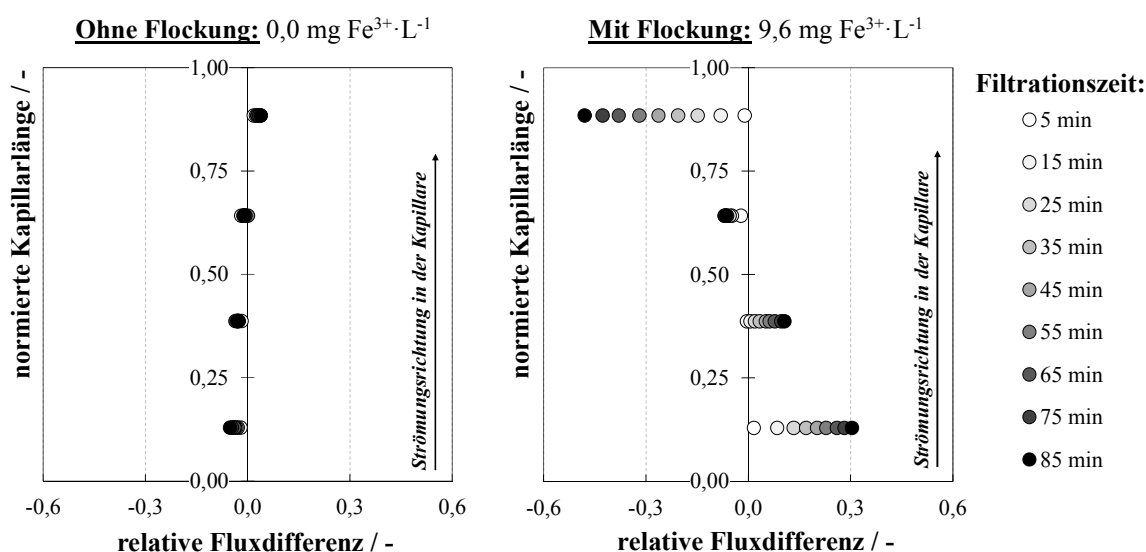


Abbildung 9.6: Gemessene relative Fluxdifferenzen in den Membransegmenten zu verschiedenen Zeitpunkten des Filtrationszyklus in Abhängigkeit zur normierten Kapillarlänge in einem Versuch ohne FM-Dosierung (links) und mit einer FM-Dosierung von $9,6 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,172 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) (rechts) (Versuchsbedingungen: GW6.4; 1. FZ; FM = FeCl_3 ; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; bottom-up)

Bei der Filtration mit vorgeschalteter inline-Flockung zeigt sich ein gegenteiliger Trend. Der relative Flux im ersten Segment, also dem Segment, durch welches bereits im unbeladenen Zustand deutlich mehr Wasser permeiert (vgl. Abbildung 9.3), steigt über den Verlauf der Filtration weiter stetig an und nimmt gegenüber der unbeladenen Kapillare über den Filtrationszyklus um ca. 30 % zu. So ergibt sich am Ende des Filtrationszyklus nach 85 min ein absoluter Flux von $120 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Auch das zweite Segment zeigt eine Fluxzunahme (ca. 10 % nach 85 min), während in den Segmenten mit größerer Entfernung zum Kapillareinlass, aufgrund des gleichbleibenden mittleren Gesamtflux, der Flux deutlich abnimmt. Insbesondere im letzten Segment verringert sich dieser um ca. 50 %, so dass sich dort am Ende des Filtrationszyklus ein absoluter Flux von lediglich $43 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ einstellt. Dies ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, dass so bis zu 50 % des Wassers durch das erste Viertel der Kapillare filtrierte wird, während das Segment nahe des Kapillarauslasses einen nur noch unerheblichen Beitrag zur Filtration leistet. Der Kapillareingangsdruck in diesem Versuch steigt merklich an, während der Druck am Kapillarauslass sogar etwas fällt (Abbildung 9.7, rechts). Der axiale Druckverlust über die Kapillare nimmt also kontinuierlich zu.

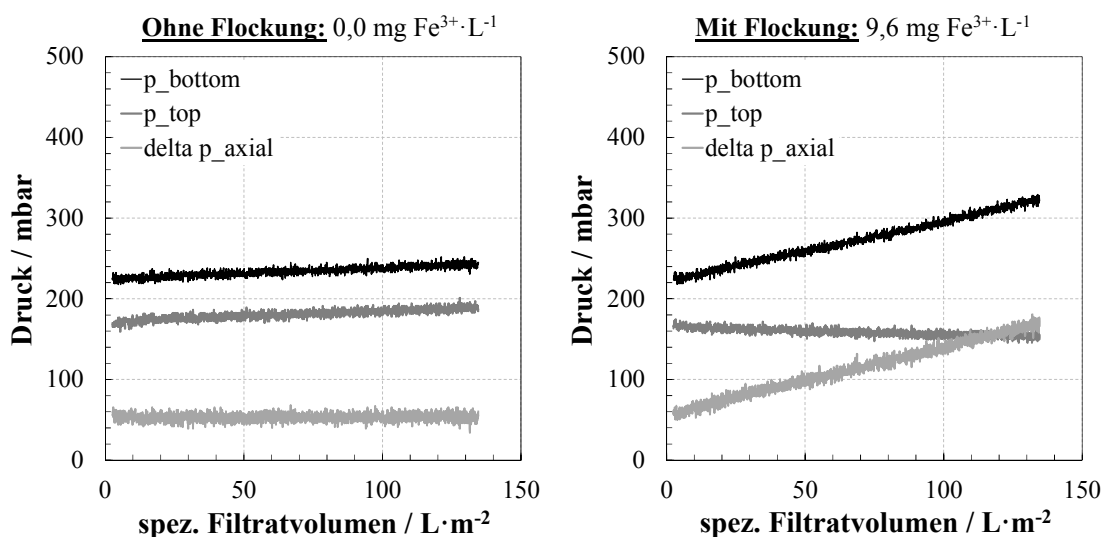


Abbildung 9.7: Gemessene Drücke am Kapillarein- und -ausgang zusammen mit dem axialen Druckverlust über die Kapillarlänge in Abhängigkeit zum spezifischen Filtratvolumen in einem Versuch ohne FM-Dosierung (links) und mit einer FM-Dosierung (rechts) von $9,6 \text{ mg Fe}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\approx 0,172 \text{ mmol Fe}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$) (Versuchsbedingungn: GW6.4; 1. FZ; FM = FeCl_3 ; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; bottom-up)

Obwohl auch organisches Fouling durch die nach der Flockung im Wasser verbliebenen NOM nicht ausgeschlossen werden kann, wird dieses augenscheinlich von anderen durch die Zugabe von Flockungsmittel induzierten Foulingmechanismen überlagert. Vergleicht man die experimentellen Daten des Versuches mit Flockung mit den modellierten Foulingmechanismen (Abbildung 9.5), zeigt sich, sowohl hinsichtlich der Fluxverteilung als auch des Druckverlaufes, zunächst die größte Ähnlichkeit zum Modell mit der homogenen Erhöhung des axialen Druckverlustes. Das Auftreten dieses Mechanismus erscheint plausibel, da im Versuch durch Flockenablagerungen entlang der Kapillare und dem damit einhergehenden zunehmenden Reibungsdruckverlust bei der Durchstömung, die Triebkraft für die Filtration mit zunehmender Kapillarlänge sinkt. Jedoch zeigt sich in den experimentellen Daten zudem eine deutlich stärkere Verringerung des Fluxes im Segment am Kapillarauslass zusammen mit einem höheren Anstieg des Fluxes im zweiten Segment. Demnach geschieht insgesamt eine Verschiebung des Gesamtfluxes hin zu den vorderen Segmenten, anders als es im Szenario der reinen Zunahme des axialen Druckverlustes vom Modell prognostiziert wurde.

Bei Zugabe von Flockungsmittel scheint somit ein simultanes Auftreten zweier Foulingmechanismen aufzutreten. Zum einen kommt es zu einer Erhöhung des axialen Druckverlustes und zum anderen zu einer vermehrten Flockenablagerung am Kapillarende (vgl. auch Modellierung der parallel auftretenden theoretischen Foulingmechanismen in Abbildung A.40 in Anhang G). Auch ein Anstieg des radialen Druckverlustes durch den spezifischen Widerstand der aus den Flocken gebildeten Deckschicht tritt sicher parallel auf (vgl. Kapitel 8.1). Dieser würde theoretisch die Effekte der anderen Foulingmechanismen auf die Fluxverschiebung etwas abmildern. Jedoch scheint dieser im Vergleich zu den anderen Mechanismen deutlich schwächer ausgeprägt zu sein.

Um die oben genannten Hypothesen zu validieren, wurden neun unabhängige Versuche mit GW6.4 unter Verwendung verschiedener im Rahmen dieser Arbeit gebauter segmentierter Membranmodule unter identischen Versuchsbedingungen bei einer FM-Dosierung von $6,0 \pm 0,6 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,107 \pm 0,011 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) durchgeführt. Dabei wurde zum einen die Fluxverteilung am Ende des Versuches (nach 85 min des 3. FZ) detektiert (Abbildung 9.8, links) und zum anderen, durch separate Rückspülung der einzelnen Modulsegmente und anschließender Analyse der Fe-Konzentration in den Rückspülwässern, die Masse der im jeweiligen Segment abgelagerten Flocken quantifiziert (Abbildung 9.8, rechts). Aufgrund der anlagenbedingten leichten Schwankungen der FM-Dosiermenge, ist für jeden Versuch die Fe-Masse in den Einzelsegmenten auf die gesamte Fe-Masse im Modul (Summe der Massen in den Einzelsegmenten) normiert.

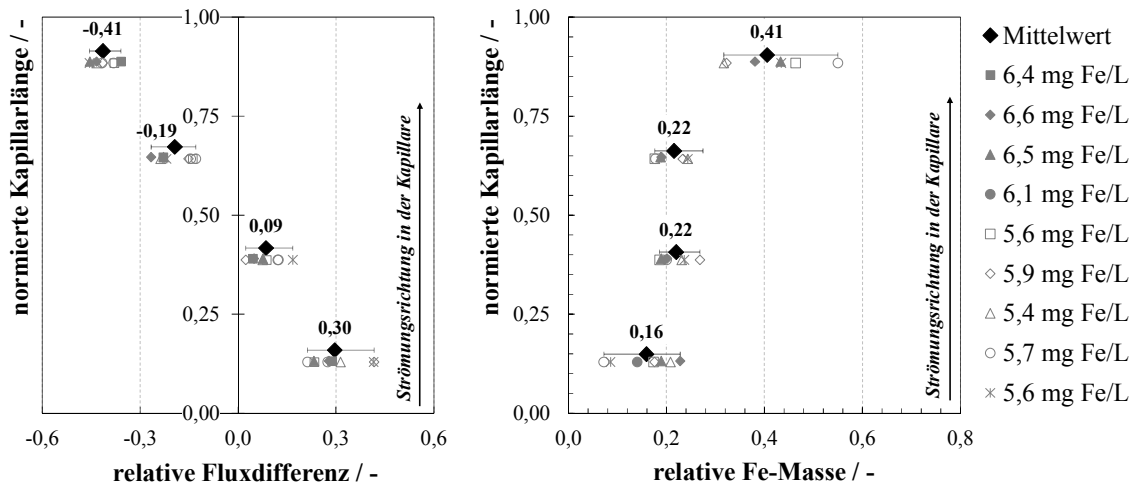


Abbildung 9.8: Gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) über die Kapillarlänge am Versuchsende in neun unabhängigen Versuchen bei einer FM-Dosierung von $6,0 \pm 0,6 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,107 \pm 0,011 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) und identischen Versuchsbedingungen (GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl_3 ; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; bottom-up) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 9$)

Analog dem Beispiel zuvor zeigen alle Versuche eine Zunahme des Fluxes in den ersten beiden Segmenten (im Mittel 30 % in Segment 1 bzw. 9 % in Segment 2), ein leichte Abnahme des Fluxes im 3. Segment und mit im Mittel 41 % die deutlichste Abnahme im Modulsegment mit der weitesten Entfernung zum Einströmquerschnitt der Kapillaren. Die relative Verteilung der Fe-Masse in den Modulsegmenten bestätigt zudem die formulierten Hypothesen. Mit im Mittel 41 % lagert sich der größte Anteil der Flocken in allen Versuchen am Kapillarende ab. In den beiden davor liegenden Segmenten zeigt sich eine relativ gleiche Flockenverteilung mit im Mittel 22 % der Gesamtmasse, während diese im Segment nahe des Kapillareinlasses etwas geringer ist (16 %). Neben der axialen Strömungsgeschwindigkeit und dem Gesamtflux, welche in allen hier gezeigten Versuchen konstant waren, wird der Ablagerungsort von Partikeln innerhalb einer permeablen Kapillare vor allem vom

Partikeldurchmesser beeinflusst (Rautenbach und Albrecht, 1981), sodass es zu einer Klassierung der Partikel entlang der Kapillarlänge kommen kann. Ab der Überschreitung eines Grenzdurchmessers, für den der theoretische Ablagerungspunkt hinter dem Kapillarausgang liegt, kommt es zur Ablagerung der Partikel am toten Ende der Kapillare (Panglisch, 2001). Für die gebildeten Flocken, deren Durchmesser neben den Flockungsbedingungen (z. B. FM-Art, FM-Konzentration) auch von der hydraulischen Beanspruchung auf dem Weg zur und innerhalb der Kapillare abhängt, ist mit einer breiten Größenverteilung zu rechnen. So scheinen sich in den hier vorgestellten Versuchen gleichermaßen ein Anteil kleinere Flocken, welcher sich über die gesamte Länge der Kapillare ablagert sowie ein Anteil größere Flocken, mit Durchmesser über dem theoretischen Grenzdurchmesser, zu bilden, welcher bis an das tote Ende der Kapillare transportiert wird.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass unter gegebenen Randbedingungen sowohl die Erhöhung des axialen Druckverlustes durch Flockenablagerungen über die gesamte Kapillarlänge als auch die vermehrte Ansammlung von Flocken am Kapillarende und die damit verbundene Verringerung der dort zur Verfügung stehenden Membranfläche die dominierenden Foulingmechanismen beim Einsatz einer inline-Flockung mit anschließender UF für aufbereitete Grundwässer darstellen. Dies ist in guter Übereinstimmung zu Modellrechnungen und Simulationen anderer Studien (Panglisch, 2001; Lerch, 2008; Arkhangelsky et al., 2011). Zu erwähnen sei jedoch, dass damit gerechnet werden kann, dass dieses Verhalten spezifisch für aufbereitete Grundwässer ist, welche durch sehr geringe Konzentrationen von Partikeln und die Abwesenheit sogenannter Biopolymeren gekennzeichnet sind. Dies bietet zwar den Vorteil, dass durch den damit verbundenen, sehr geringen hydraulischen Widerstand bei der alleinigen UF dieser Wässer (vgl. 6.2.2), beim Einsatz einer inline-Flockung das Verhalten der Flocken während der Filtration nahezu unbeeinflusst von dem organischen Fouling beobachtet werden kann, da dieses die Fluxverteilung nur unwesentlich beeinflusst (siehe Abbildung 9.6, links). Das Verhalten bei Filtration anderer Wässer, wie Oberflächenwasser oder gereinigtem Abwasser, wird dabei aber mit großer Sicherheit von dem der Grundwässer abweichen, wie die Ergebnisse einer Filtration von OW1 ohne (siehe Anhang G, Abbildung A.42) und bei einer FM-Dosierung von $4,1 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ (Abbildung A.43) verdeutlichen. Im Versuch ohne Flockung verschiebt sich die Fluxverteilung über die Filtrationszeit, ähnlich zu den Versuchen mit Grundwasser, in Richtung des Kapillarauslasses (S4), während sie im Segment am Kapillareinlass (S1) abnimmt, beides jedoch in deutlich größerem Ausmaß. Da in diesem Wasser auch Biopolymere enthalten sind, welche zwar genauso wie die Huminstoffe mit den Stromlinien transportiert und in den vorderen Segmenten aufgrund des anfänglich höheren Fluxes vermehrt abgeschieden werden, jedoch aufgrund ihrer Größe ein weitaus höheres Foulingpotential bei der hier verwendeten UF-Membran besitzen, ist dies zu auch erwarten. Die Drücke am Eingang und Auslass der Kapillare steigen gleichermaßen an, so dass der axiale Druckverlust über den Filtrationszyklus nahezu konstant bleibt. Bei Filtration mit Flockung wirkt das höhere organische Fouling in den vorderen Modulsegmenten (S1+S2) der Fluxverschiebung durch den zunehmenden axialen Druckverlust und der bevorzugten Flockenablagerung in den hinteren Segmenten entgegen. So wird die durch die Flocken induzierte Fluxverschiebung zu den vorderen Segmenten überlagert und es ergibt sich insgesamt eine deutlich geringere Änderung gegenüber den Beobachtungen mit Grundwasser.

9.3 Einfluss der Betriebsparameter auf Flockentransport und Foulingverhalten

Nachdem die prinzipiellen Auswirkungen einer inline-Flockung auf Filtration und Foulingmechanismen bei Einsatz von in-out betriebenen Kapillarmembranen dargestellt wurden, soll im Folgenden der Einfluss der Betriebsparameter und Flockungsbedingungen auf den Flockentransport und die Deckschichtverteilung untersucht werden. Dazu wurden in weiteren Versuchen die Beschickungsrichtung des Moduls, der mittlere Gesamtflux, das Flockungsmittel und die eingesetzte FM-Konzentration variiert. Eine detailliertere Darstellung der jeweiligen Ergebnisse sowie weiterführende Abbildungen finden sich in Anhang G, während sie an dieser Stelle nur zusammenfassend dargestellt werden. Tabelle 9.1 zeigt die gemessenen auf den Wert der unbeladenen Kapillare normierten Fluxdifferenzen (ΔJ_i) und die relative Flockenverteilung (w_{FL}) in den Modulsegmenten (S1-S4) am jeweiligen Versuchsende unter Variation der Betriebs- und Flockungsbedingungen.

Hinsichtlich der Beschickungsrichtung deuten die Flux- und Druckdaten darauf hin, dass es bei Speisung des Moduls von oben (top-down) verglichen mit dem, im vorangegangenen Abschnitt betrachteten bottom-up-Modus, zu einer stärkeren Ansammlung von Flocken am Kapillarende kommt, während die Zunahme des axialen Druckverlustes geringer ausfällt (vgl. auch Abbildung A.44 und Abbildung A.45 in Anhang G). Die Verteilung der Fe-Masse unterstützt diese These, da über die Hälfte der Gesamtmasse (im Mittel 54 %) am Ende des Versuches am Kapillarende detektiert wurden, während die restliche Fe-Masse eine relativ gleichmäßige Verteilung über die verbleibenden Segmente aufweist, welche sich mit 11 bis 17 % jedoch auf geringerem Niveau als bei der bottom-up-Filtration befindet. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei dieser Beschickungsrichtung die Gravitationskräfte in Richtung der Fluidströmung wirken und die Flocken, aufgrund ihrer im Vergleich zum Fluid höheren Dichte, somit zusätzlich Kräften in Richtung des Kapillarendes ausgesetzt sind. So ist vorstellbar, dass diese entweder bereits beim Anströmen der Kapillare in größerer Entfernung zum Kapillareinlass abgelagert werden oder erst nach der Abscheidung auf der Membranoberfläche sukzessive nach unten in Richtung des dead-end der Kapillare sedimentieren.

Die Versuche unter Variation des mittleren Gesamtfluxes wurden, durch Anpassung der Filtrationszeit, so durchgeführt, dass am Ende eines Filtrationszyklus die mittlere FM-Masse pro Membranfläche in den Kapillaren in allen Versuchen identisch war (ca. $780 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{m}^{-2}$). So können Änderungen in der gemessenen Fluxverteilung und FM-Anteilen in den Einzelsegmenten allein auf den unterschiedlichen mittleren Gesamtflux zurückgeführt werden. Dabei zeigte die relative Verteilung der FM-Masse (siehe auch Abbildung A.46 in Anhang G) mit steigendem mittleren Gesamtflux eine vermehrte Ansammlung von Flocken am Kapillarende, während der Anteil im ersten Modulsegment sukzessive abnimmt. Durch einen höheren mittleren Gesamtflux steigt die axiale Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillare, was einen vermehrten Transport der Flocken in Richtung Kapillarende nach sich zu ziehen scheint. Zudem ist, durch die höhere Turbulenz, auch eine Zunahme der Flockengröße bei höheren Strömungsgeschwindigkeit in der Reaktionsstrecke des FM bzw. im Kapillarraum denkbar (Duan und Gregory, 2003; Bartel, 2002), welche Transport entlang der Kapillare zusätzlich befördern würde. Mit zunehmendem Gesamtflux zeigt sich jedoch eine weniger starke Verschiebung des relativen Fluxes zum Kapillareingang (Abbildung A.46 bzw. für AlCl_3 in Abbildung A.47 in Anhang G). So scheint das höhere Druckniveau in der Kapillare bei höherem mittleren Gesamtflux zu einer Kompression der Deckschicht zu führen (vgl. Kapitel 8.1) und so einen zunehmenden radialen Druckverlust zu verursachen, welcher einem Kippen des Fluxprofils entgegenwirkt (vgl. Abbildung 9.5, Fall a und Abbildung A.40 in Anhang G).

Tabelle 9.1: Einfluss der Betriebs- und Flockungsbedingungen (Beschickungsrichtung; Flux; FM-Art; FM-Konzentration) auf die gemessenen relativen Fluxdifferenzen (ΔJ_i) und die relative Flockenverteilung (WFL) in den Kapillarsegmenten (S1-S4) am jeweiligen Versuchsende (\uparrow = Anstieg; \downarrow = Abnahme)

Beschickungsrichtung		(GW6.4; $FeCl_3$; $6,0 \pm 0,6 \text{ mg } Fe^{3+} \cdot L^{-1}$; 3 FZ; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)						
<i>bottom-up</i>			<i>top-down</i>					
	ΔJ_i	WFL		ΔJ_i	WFL			
S4	-41%	41%		+42%	15%	Simultanes Auftreten von <ul style="list-style-type: none"> Flockenablagerungen über gesamte Kapillarlänge ($\Delta p_{axial} \uparrow$) Vermehrte Flockenansammlung am dead-end ($l_{kap} \downarrow$) Gravitationskräfte wirken in Richtung der Fluidströmung: <ul style="list-style-type: none"> Flockenansammlung am dead-end nimmt zu ($l_{kap} \downarrow$) Flockenablagerungen über Kapillarlänge nimmt ab ($\Delta p_{axial} \downarrow$) 		
S3	-19%	22%		+17%	11%			
S2	+9%	22%		-10%	17%			
S1	+30%	16%		-57%	54%			
Flux		(GW6.4; $FeCl_3$; $5,8 \pm 0,3 \text{ mg } Fe^{3+} \cdot L^{-1}$; 3 FZ; $t_F = 90 \text{ min}$; <i>bottom-up</i>)						
	$60 \text{ L} \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$		$90 \text{ L} \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$		$120 \text{ L} \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$			
	ΔJ_i	WFL	ΔJ_i	WFL	ΔJ_i	WFL		
S4	-39%	27%		-36%	34%	Mit Flux steigt axiale Strömungsgeschwindigkeit in Kapillare: <ul style="list-style-type: none"> Flockentransport ans dead-end wird begünstigt ($\Delta p_{axial} \downarrow$; $l_{kap} \downarrow$) radialer Widerstand durch Deckschichtkompaktion wirkt inhomogener Segmentfluxverteilung entgegen ($\Delta p_{radial} \uparrow$) 		
S3	-20%	26%		-12%	27%		-4%	30%
S2	+7%	24%		+10%	24%		+6%	27%
S1	+36%	23%		+21%	14%		+10%	6%
FM-Art		(GW6.4; $5,8 \pm 0,8 \text{ mg } Me^{3+} \cdot L^{-1}$; 3 FZ; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; <i>bottom-up</i>)						
		$FeCl_3$		$AlCl_3$				
	ΔJ_i	WFL		ΔJ_i	WFL			
S4	-41%	41%		-36%	28%	Simultanes Auftreten von <ul style="list-style-type: none"> Flockenablagerungen über gesamte Kapillarlänge ($\Delta p_{axial} \uparrow$) Vermehrte Flockenansammlung am dead-end ($l_{kap} \downarrow$) Homogene Flockenablagerungen über gesamte Kapillarlänge, z.B. durch geringere Flockengröße/-dichte ($\Delta p_{axial} \uparrow$) <ul style="list-style-type: none"> Grenzdurchmesser, der den Transport ans dead-end begünstigt, erst bei höheren Al-Konzentrationen erreicht 		
S3	-19%	22%		-11%	24%			
S2	+9%	22%		+9%	21%			
S1	+30%	16%		+34%	26%			
FM-Konzentration		(GW6.4; $FeCl_3$; 3 FZ; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; <i>bottom-up</i>)						
	$0,054 \text{ mmol } Fe^{3+} \cdot L^{-1}$		$0,107 \text{ mmol } Fe^{3+} \cdot L^{-1}$		$0,215 \text{ mmol } Fe^{3+} \cdot L^{-1}$			
	ΔJ_i	WFL	ΔJ_i	WFL	ΔJ_i	WFL		
S4	-12%	22%		-41%	41%	Steigende FM-Konzentration: <ul style="list-style-type: none"> Höhere Beladung des Kapillarraumes Größere Flockendurchmesser durch höhere Kollisionswahrscheinlichkeit Vermehrter Flockentransport ans dead-end wird begünstigt ($l_{kap} \downarrow$) 		
S3	-9%	23%		-19%	22%		-8%	21%
S2	+3%	30%		+9%	22%		+14%	24%
S1	+17%	25%		+30%	16%		+32%	8%

Bei Verwendung von AlCl_3 als Flockungsmittel zeigen sich, bei guter Reproduzierbarkeit der Versuche, gleiche generelle Trends (Verschiebung des Fluxes hin zum Kapillareingang unter Abnahme des Fluxes am dead-end der Kapillare), die bereits beim Einsatz von FeCl_3 beobachtet wurden (vgl. Abbildung A.48 in Anhang G). Es lassen sich jedoch einige prinzipielle Unterschiede erkennen. Bei Einsatz von AlCl_3 zeigt sich im Vergleich zu FeCl_3 eine homogenere Verteilung der Fluxe. Dies deutet auf eine gleichmäßigere Verteilung der Deckschicht über die Kapillarlänge und einen größeren Beitrag des axialen Druckverlustes als die Ablagerung von Flocken am Kapillarende hin (siehe Modellierung der parallel auftretenden theoretischen Foulingmechanismen in Abbildung A.40 in Anhang G). Die relative Flockenverteilung über die Kapillarlänge zu Versuchsende (Abbildung A.48, rechts) bestätigt dies. Im Mittel wird zwar auch beim Einsatz von AlCl_3 mit 28 % im letzten Modulsegment die größte Masse an Feststoffen detektiert, jedoch zeigt sich eine wesentlich homogenere Verteilung über die gesamte Kapillarlänge. Da alle Betriebsbedingungen (Flux, Filtrationszeit, Beschickungsrichtung) und somit auch die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in axialer und radialer Richtung in der Kapillare identisch zu den Versuchen mit FeCl_3 sind, kommen als Gründe für das unterschiedliche Verhalten der Flockungsmittel nur Unterschiede in den Flockeneigenschaften in Frage. So scheint ein größerer mittlerer Durchmesser der Fe-Flocken (Lindqvist et al., 2004; Ratnaweera et al., 1999) zu einer späteren Abscheidung führen und für eine vermehrte Ansammlung am toten Ende der Kapillare verantwortlich sein (Rautenbach und Albrecht, 1981).

Hinsichtlich der FM-Konzentration, nimmt erwartungsgemäß mit dessen Steigerung das Ausmaß der Verschiebung der Fluxverteilung deutlich zu (siehe auch Abbildung A.49 und Abbildung A.50 in Anhang G). Für FeCl_3 zeigt sich bei der geringsten eingesetzten Konzentration von $0,054 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ jedoch nicht die bereits bei höherer FM-Dosierung beobachtete überproportionale Abnahme des Fluxes im letzten Segment, welche auf eine vermehrte Flockenablagerung am Kapillarende hindeuten würde. Die Fluxverschiebung ist relativ homogen, so dass hier die Zunahme des axialen Druckverlustes über die gesamte Kapillarlänge der bestimmende Foulingmechanismus ist, was durch gleichmäßig verteilte FM-Masse über die Kapillarlänge nach Ende dieses Versuches bestätigt wird. Mit zunehmender FM-Konzentration nimmt vor allem der relative Flux im Segment nahe des Modulauslasses ab. Mit ansteigender FM-Konzentration steigt die Kollisionswahrscheinlichkeit der Flocken in der Reaktionsstrecke und in der Kapillare, woraus ein gesteigertes Flockenwachstum und größere Flockendurchmesser resultieren können (Bratby, 2008; Duan und Gregory, 2003; Bartel, 2002). Mit zunehmendem Flockendurchmesser verschiebt sich der theoretische Ablagerungspunkt entlang der Kapillare, so dass größere Flocken bis ans Kapillarende transportiert werden können (Panglisch, 2001). So erscheint es plausibel, dass erst ab einer bestimmten FM-Konzentration der dazu nötige Flockendurchmesser erreicht wird und es zu einer vermehrten Flockenablagerung am Kapillarende kommt. Bei Verwendung von AlCl_3 scheint diese FM-Konzentration deutlich höher zu sein, als bei FeCl_3 , so dass erst bei der höchsten eingesetzten Konzentration ($0,430 \text{ mmol Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) eine höhere FM-Masse im letzten Segment detektiert wurde (siehe Abbildung A.50 in Anhang G).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Betriebs- und Flockungsbedingungen das Filtrationsverhalten und Deckschichtverteilung innerhalb der Kapillare wesentlich kontrollieren. Gleichermaßen lässt sich durch Anpassung dieser Parameter direkt auf das Filtrationsverhalten Einfluss nehmen. Eine Kenntnis des jeweiligen Zusammenhangs zwischen den gewählten Betriebs- und Flockungsbedingungen und der zu erwartenden Deckschichtdynamik stellt somit eine wichtige Grundlage für die Optimierung der Betriebs- und Rückspülbedingungen dar.

9.4 Einfluss der Deckschichtverteilung auf die hydraulische Reversibilität

Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich das Flocken-induzierte Fouling des Kapillarraumes auf die hydraulische Rückspülung auswirkt und wie reversibel die zumeist inhomogen verteilte Deckschicht ist, um daraus Empfehlungen für den Betrieb solcher Membranen, insbesondere hinsichtlich geeigneter Rückspülstrategien, abzuleiten.

9.4.1 Auswirkungen der Deckschichtverteilung auf die Fluxverteilung bei der Rückspülung

Bei der Rückspülung wird die Strömungsrichtung des Wassers umgekehrt und die Membranfaser durch filtratseitige Beaufschlagung mit Druck mit vorher produziertem Filtrat von außen nach innen gespült. Analog zur Filtration werden großtechnische UF-Anlagen in der kommunalen Trinkwasseraufbereitung fast ausschließlich bei konstantem Gesamtflux zurückgespült. Für eine effektive Spülung sollte die Spülgeschwindigkeit ausreichend hoch sein und in der Regel beim Doppelten bis Dreifachen Wert der zuvor verwendeten Filtrationsgeschwindigkeit liegen (Krause, 2012; Melin und Rautenbach, 2007). Der vom Hersteller der hier verwendeten Kapillarmembran (Inge multibore®) für den Betrieb empfohlene mittlere Rückspülflux beträgt $230 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ und wurde während aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit Realwasser auf diesen Wert eingestellt. Das Wasser tritt bei der Rückspülung über die gesamte Länge in die Kapillare ein und verlässt diese, abhängig vom zuvor gewählten Rückspülmodus, entweder am oberen (*top-out*) oder unteren (*bottom-out*) Kapillarende. Abhängig vom Eintrittspunkt in die Kapillare muss das Wasser demnach eine variierende Wegstrecke innerhalb der Kapillare bis zu ihrem Auslass zurücklegen, auf der es einen Reibungsdruckverlust erfährt, welcher bei der Spülung zusätzlich überwunden werden muss bzw. um dessen Betrag sich der Nettodruck auf die Foulingschicht im jeweiligen Kapillarabschnitt bei der Spülung verringert. Die in Kapitel 9.1.2 vorgestellten Ergebnisse aus Versuchen mit Reinstwasser zeigen, dass aufgrund dieser Tatsache bereits in der unbeladenen Membrankapillare, bei konstantem mittleren Gesamtflux, der größte tatsächliche Flux unabhängig vom Rückspülmodus (*top-out* vs. *bottom-out*) in den Segmenten nahe des Kapillarauslasses vorliegt (Abbildung 9.4) und sich ein ausgeprägter Fluxgradient entlang der Kapillarlänge mit abnehmendem Nettoflux mit zunehmender Entfernung zum Kapillarauslass einstellt. Eine in der Praxis gängige Rückspülstrategie bei der Beschickung des Membranmoduls von unten (*bottom-up* Filtration) ist die Rückspülung mit Abführung des Spülwassers nach oben aus den Kapillaren (*top-out*), da bisher davon ausgegangen wurde, dass vor allem die vermehrte Ansammlung von Flocken am Kapillarende („Pfropfenbildung“) langfristig zu Problemen beim Betrieb von UF-Anlagen führt (Panglisch, 2003; Lerch, 2008). Bei einem mittleren Rückspülflux von $230 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ergab sich bei dieser Rückspülstrategie in Versuchen mit Reinstwasser im Segment nahe des Modulauslasses ein Flux von $285 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, während dieser im Segment mit der weitesten Entfernung zum Modulauslass lediglich $178 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ betrug (vgl. Abbildung 9.4). Im Folgenden soll anhand der Referenzversuche aus Kapitel 9.2.2 mit GW6.4 (3 FZ; $t_F = 90 \text{ min}$; $J_F = 90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; *bottom-up* Filtration) unter Verwendung von FeCl_3 zunächst beispielhaft gezeigt werden, wie sich die Fluxverteilung bei dieser Rückspülstrategie über mehrere Zyklen entwickelt.

Abbildung 9.9 zeigt den Verlauf der auf den Startwert normierten Permeabilität und des absoluten TMP über das spezifische Filtratvolumen während eines Versuches mit drei Filtrationszyklen (oben). Des Weiteren sind für den gleichen Versuch die Verläufe der absoluten Fluxes in den vier Modulseg-

menten während der Filtration dargestellt (unten), wobei Segment 1 (S1) das Segment am Kapillareinlass (unten) darstellt und Segment 4 dementsprechend die größte Entfernung zum Einströmquerschnitt aufweist.

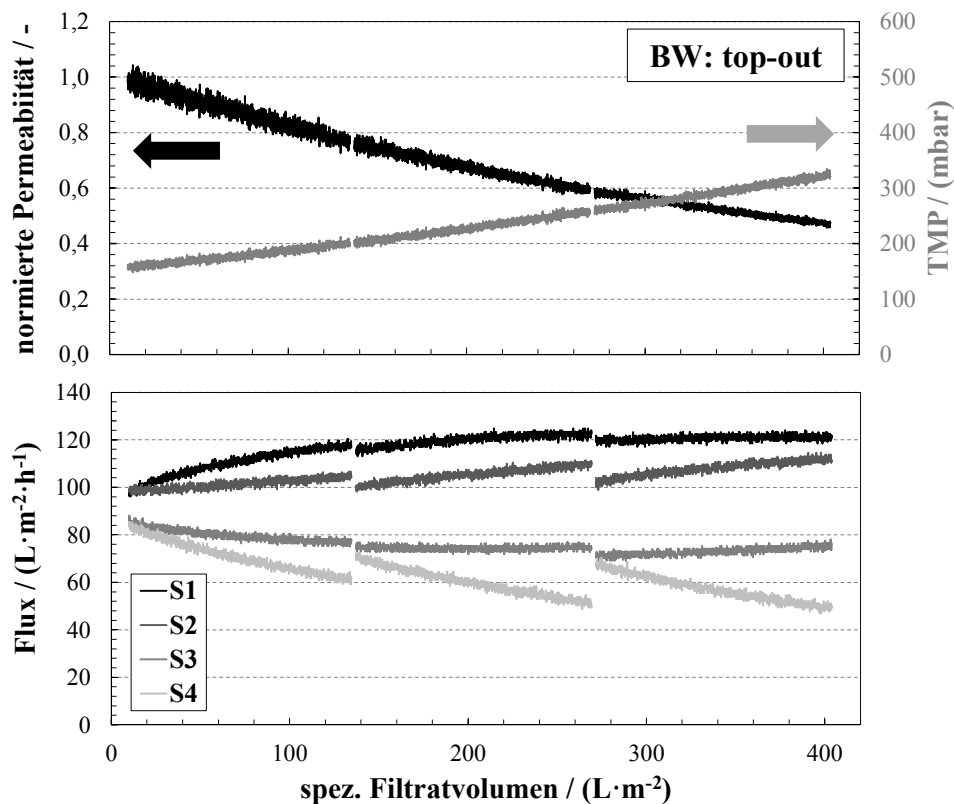


Abbildung 9.9: Normierte Permeabilität und trans-membrane Druckdifferenz (TMP) (oben) und Verlauf der absoluten Fluxes in den Einzelsegmenten (unten) in Abhängigkeit zum spezifischen Filtratvolumen während der Filtration in einem Versuch mit einer FM-Dosierung von $5,7 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,102 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) (Versuchsbedingungen: GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl₃; Filtration: $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; bottom-up; Rückspülung: $t_{BW} = 60 \text{ s}$; $J = 230 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; top-out)

Trotz regelmäßiger Rückspülung nach jeweils ca. $135 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ zeigen der Verlauf der normierten Permeabilität und des TMP eine kontinuierliche Ab- bzw. Zunahme. Die Rückspülungen zeigen nur eine unwesentliche Auswirkung auf die Permeabilität und nahezu das komplette Fouling scheint bei der vorliegenden Rückspülstrategie (*top-out*) hydraulisch irreversibel zu sein.

Die Verläufe des Fluxes in den Einzelsegmenten (Abbildung 9.9, unten) bestätigen zunächst die Beobachtungen aus den vorangegangenen Kapiteln. Die aufgrund des Reibungsverlustes innerhalb der Kapillaren ohnehin schon inhomogene Fluxverteilung der unbeladenen Membran zu Versuchsstart prägt sich im Laufe der Filtration durch zunehmende Flockenablagerungen entlang der Kapillare und die damit verbundene sukzessive Erhöhung des axialen Strömungswiderstandes sowie einer vermehrten Flockenansammlung am Kapillarende weiter aus. So permeiert am Ende des ersten Filtrationszyklus eine überproportional große Menge in den Bereichen nahe des Kapillareinlasses (ca. $118 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ in Segment 1), während der Flux im letzten Segment (S4) deutlich auf Werte von ca. $62 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ abnimmt. In den folgenden Filtrationszyklen lässt sich zudem erkennen, dass diese Fluxverschiebung bei verwendeter Rückspülstrategie, abhängig vom Modulsegment unterschiedlich stark reversibel ist. Im Segment am Kapillareinlass (S1) zeigt sich nur ein geringer Effekt der Rückspülung, so dass der Flux nach der zweiten Rückspülung auf konstant hohem Niveau verbleibt. In Segment 2 wird die bei der Filtration entstehende Fluxerhöhung gegenüber dem Startwert durch die

Rückspülung in höherem Ausmaß revidiert, steigt jedoch in jedem Zyklus mit steiler werdendem Gradienten wieder an. In Segment 3 lässt sich hingegen eine negative Reversibilität beobachten. Der Flux nach der Spülung startet jeweils auf geringerem Niveau als im Zyklus davor. Einzig im Segment am Modulauslass (S4) zeigt sich eine merkliche Erholung des Fluxes durch die hydraulischen Rückspülungen.

Zur besseren Interpretation dieses Verhaltens sind in Abbildung 9.10 die normierten Fluxverteilung während der einzelnen Rückspülungen (links) und der Verlauf der feed-seitigen Drücke am Kapillareinlass und -auslass (rechts) dargestellt. Die ohnehin schon inhomogene Fluxverteilung bei der Rückspülung der unbeladenen Kapillare, mit Abnahme des Fluxes mit zunehmender Entfernung zum Kapillarauslass (siehe Abbildung 9.4, S. 116), prägt sich mit jeder Rückspülung weiter aus. So liegt der Flux bei der dritten Rückspülung (3. BW) im 4. Segment 39 % über dem Flux bei der Spülung der unbeladenen Kapillare mit Reinstwasser vor dem Versuch und nimmt einen absoluten Wert von $397 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ an. Im 1. Segment, also dem mit der weitesten Entfernung zum Kapillarauslass bei der Rückspülung, liegt hingegen mit einem um 46 % verringerten Flux lediglich eine Spülgeschwindigkeit von $97 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ vor. Den Druckverläufen über den Versuchszeitraum (Abbildung 9.10, rechts) kann ferner entnommen werden, dass der Druck am Kapillarauslass (p_{top}) während des Versuches nahezu konstant bleibt und innerhalb eines Zyklus sogar leicht abnimmt. Der Druck am Einlass der Kapillare (p_{bottom}) hingegen nimmt kontinuierlich zu und zeigt sich unbeeinflusst von der Rückspülung. Somit steigt auch der axiale Druckverlust stetig über den Versuch an, was darauf hindeutet, dass die Deckschicht aus Flocken innerhalb der Kapillare bei der Rückspülung nur unzureichend gelöst bzw. abtransportiert wird.

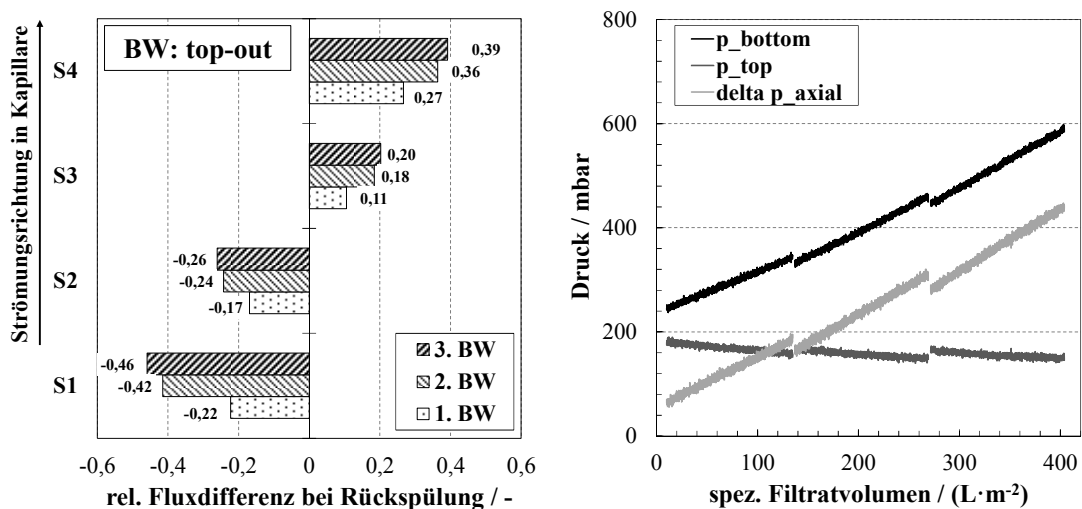


Abbildung 9.10: Gemessene, auf den Reinstwasserflux vor dem Versuch normierte Fluxdifferenzen in den Modulsegmenten bei der Rückspülung (BW) (links) und Drücke am Kapillarein- und -ausgang zusammen mit dem axialen Druckverlust über die Kapillarlänge in Abhängigkeit zum spezifischen Filtratvolumen (rechts) in einem Versuch mit einer FM-Dosierung von $5,7 \text{ mg Fe}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\approx 0,102 \text{ mmol Fe}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$) (Versuchsbedingungen: GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl_3 ; Filtration: $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; bottom-up; Rückspülung: $t_{\text{BW}} = 60 \text{ s}$; $J = 230 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; top-out) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 3$)

Durch den geringeren axialen Strömungswiderstand (kürzeste Strecke zum Kapillarauslass) und die, durch das geringere Druckniveau bei der Filtration, vermutlich weniger komprimierte Deckschicht in den oberen Segmenten (S3, S4), wird demnach bevorzugt dieser Teil der Kapillare bei erheblich

höherem Flux gespült, als der mittlere Gesamtflux bei der Rückspülung ($230 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Insbesondere im 4. Segment, welches bei der Filtration den weitesten Abstand zum Kapillareinlass aufweist, zeigte sich in vorangegangenen Betrachtungen zwar eine vermehrte Ansammlung von Flocken vermutlich größeren Durchmessers (vgl. Kapitel 9.2.2). Diese scheint jedoch, zumindest unter vorliegenden Bedingungen gut hydraulisch reversibel zu sein, womit sich die relativ gute Erholung des Fluxes in diesem Segment erklärt. In den unteren Kapillarbereichen (S1, S2), liegt, durch ihre nahe Lage zum Kapillareinlass bei der Filtration und dem damit verbundenen höheren Druck, eine deutlich komprimiertere Deckschicht vor. Bedenkt man zudem, dass während der Filtration im 1. Segment im Verlauf des Versuches der Flux im Mittel $120 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ betrug, die Spülgeschwindigkeit jedoch letztlich nur bei $97 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ lag, erklärt sich die schlechte hydraulische Reversibilität der Fluxverschiebung in diesem Bereich.

Generell ist zu bemerken, dass darüber hinaus die Beobachtungen hinsichtlich der Reversibilität der Fluxverschiebung in allen Segmenten immer eine Überlagerung verschiedener Effekte beinhalten kann. So lassen sich die Verläufe der absoluten Fluxe (Abbildung 9.9, unten) insbesondere in den mittleren Segmenten (S2, S3) nicht immer eindeutig interpretieren. So kann es hier bei der Rückspülung, neben dem unzureichenden Ablösen der Deckschicht, auch zu einem unvollständigen Austrag und einem Transport einiger Deckschichtfragmente in andere Segmente kommen, wo diese im darauffolgenden Filtrationszyklus zu einer Beeinflussung der Permeabilität beitragen. Zudem wird der Flux in jedem Segment auch immer von den nach der Rückspülung verbleibenden Flockenresten und dem damit verbundenen zusätzlichen axialen Druckverlust in den davor oder dahinter liegenden Segmenten beeinflusst, so dass eine geringe Reversibilität in einem bestimmten Bereich nicht immer dort befindliche Deckschichtreste zugrunde liegen müssen.

Die Betriebsbedingungen (z. B. FM-Art, FM-Konzentration, Flux) bei der Filtration können sowohl direkte, z. B. durch Beeinflussung der Transportwahrscheinlichkeit der Flocken in der Kapillare oder der Kompression der Deckschicht, als auch indirekte, z. B. durch Veränderung der Flockengröße und damit des möglichen Ablagerungsortes innerhalb der Kapillare, Auswirkungen auf die Deckschichtentwicklung in in-out betriebenen Kapillarmembranen haben (Kapitel 9.3). So ist damit zu rechnen, dass unterschiedlich ausgeprägte Deckschichten auch deren hydraulische Reversibilität beeinflussen.

In Abbildung 9.11 sind exemplarisch für Versuche bei variierenden FM-Konzentrationen für FeCl_3 (oben) und AlCl_3 (unten) der auf den Rückspülflux mit Reinstwasser vor dem jeweiligen Versuch normierte Rückspülflux während des Versuches dargestellt (links). Dabei stellen die Fehlerbalken die Schwankungen zwischen den einzelnen Rückspülungen eines Versuches dar. Des Weiteren sind zur Beurteilung der hydraulischen Reversibilität der bei der Filtration entstehenden Fluxverschiebung in den Einzelsegmenten durch die Rückspülung, die mittleren Startfluxe (nach Rückspülung) des jeweiligen Segmentes relativ zu dessen Reinstwasserflux vor Versuchsstart dargestellt.

Je höher die eingesetzte FM-Konzentration, desto stärker benachteiligt ist das Segment (S1) mit der größten Entfernung zum Kapillaraustritt bei der Rückspülung und desto unzureichender ist auch dessen zu erwartende Wirksamkeit in diesem Bereich. Dies ist zweifelsohne auf die höhere Flockenmasse in der Kapillare und den damit verbundenen axialen Gegendruck zurückzuführen. Der Versuch mit jeweils geringster FM-Dosierung zeigt erwartungsgemäß auch in den anderen Segmenten die geringste Beeinflussung des Rückspülverhaltens und der dabei vorliegenden Fluxverteilung.

Die geringe Rückspülintensität in einigen Bereichen der Kapillare spiegelt sich auch in der hydraulischen Reversibilität der bei der Filtration entstehenden Fluxverschiebung in den Einzelsegmenten durch die Rückspülung (Abbildung 9.11, rechts) wieder. Es zeigt sich, dass ein großer Teil dieser

Fluxverschiebung bei vorliegender Rückspülstrategie auch nach der Rückspülung verbleibt. Dieser Anteil ist erwartungsgemäß umso größer, je höher die zugegebene FM-Masse im jeweiligen Versuch ist, je höher also auch die Beladung der Kapillare mit Flocken ist. Das potentielle Ausmaß dieses Effektes insbesondere für den langfristigen Betrieb solcher Anlagen, lässt sich mit den absoluten Zahlen sehr gut veranschaulichen. Am Ende des dritten Zyklus des Versuches mit höchster Fe-Dosierung lag der mittlere Flux im 1. Segment bei $121 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, während dieser im 4. Segment lediglich $37 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ betrug. Während der Rückspülung lag der Flux im 1. Segment wiederum bei $106 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ und im 4. Segment bei $360 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Das erste Viertel der Kapillare, welches den mit Abstand höchsten Flux bei der Filtration bewältigt und fast 40 % des Filtrates produziert, wird lediglich mit 13 % des gesamten Rückspülwassers und bei der geringsten Geschwindigkeit gespült.

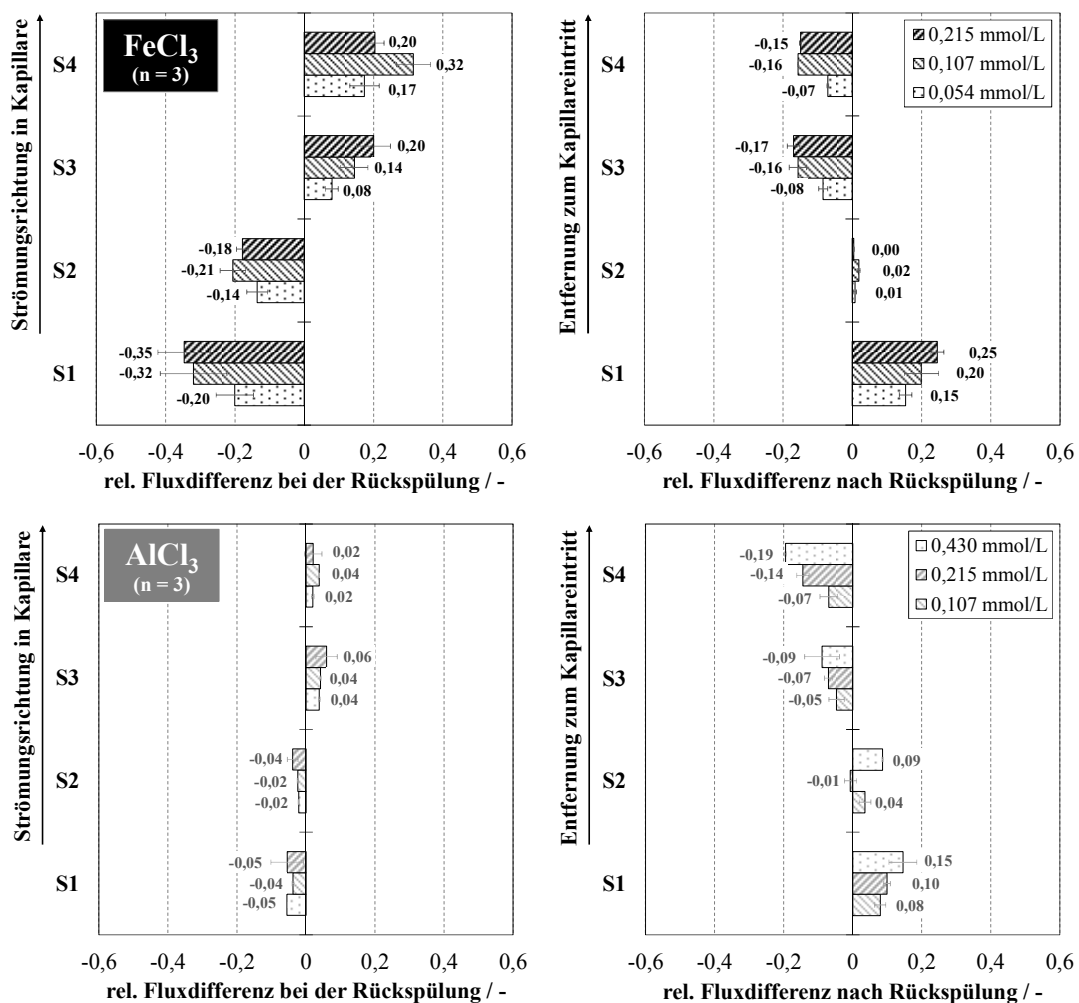


Abbildung 9.11: Gemessene relative Fluxdifferenzen während der Rückspülung (links) und nach der Rückspülung zum Start eines Filtrationszyklus (rechts) in den vier Modulsegmenten (S1 - S4) (jeweils normiert auf den gemessenen Reinstwasserflux bei Rückspülung bzw. Filtration vor dem Experiment) bei Einsatz von FeCl_3 (oben) bzw. AlCl_3 (unten) in unterschiedlichen Konzentrationen (Versuchsbedingungen: GW6.4; 3 FZ; Filtration: $t_f = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; bottom-up; Rückspülung: $t_{\text{bw}} = 60 \text{ s}$; $J = 230 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; top-out) (Mittelwerte \pm Min/Max; n = 3)

Bei Vergleich der Versuche mit FeCl_3 und AlCl_3 stimmen die generellen Tendenzen zwar überein, das Ausmaß der Beeinflussung des Fluxes bei der Rückspülung zur Reinstwasserreferenz ist bei Verwendung von AlCl_3 jedoch wesentlich geringer ausgeprägt und der Einfluss variierender FM-

Konzentrationen zeigt keinen eindeutigen Trend bzw. könnte dieser aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den Versuchen, von eventuell auftretenden Messwertschwankungen überlagert sein. Sowohl die Deckschicht auf der Membranoberfläche als auch die Ablagerungen im Kapillarraum scheinen bei Einsatz von Al als Flockungsmittel demnach wesentlich besser reversibel zu sein, wobei die möglichen Gründe dafür vielfältig sind. Zum einen könnte dies auf eine geringere Kompressibilität und eine damit verbundene lockerere Deckschicht zurückzuführen sein, wodurch bei der Rückspülung auch in den unteren Segmenten ein geringer radialer Widerstand zu überwinden wäre. Zum anderen könnte dies an schwächeren Wechselwirkungen der Flocken mit dem Membranmaterial der hier verwendeten PES-Membran liegen, was den Transport der Flocken aus der Kapillare bei der Spülung begünstigen würde. Einen weiteren Einfluss könnte die etwas höhere NOM-Entfernungsleistung durch $AlCl_3$ (Kapitel 7.2.2) haben, womit auch ein höheres Potential zur Verringerung des irreversiblen organischen Foulings einhergeht. Darüber hinaus beeinflussen auch andere Faktoren, wie Flockengröße und -struktur sowie die Flockungsbedingungen und der pH-Wert das Ausmaß des hydraulisch irreversiblen Foulings, so dass eine abschließende Erklärung mit den vorliegenden Daten nicht möglich ist.

In Abbildung A.51 in Anhang G sind analoge Abbildungen für Versuche bei variierenden mittleren Gesamtfluxen für $FeCl_3$ (oben) und $AlCl_3$ (unten) dargestellt, wobei sich auch dabei zeigt, dass die zuvor stärkere Kompression der Deckschicht bei höheren Gesamtfluxen, die Inhomogenität der Rückspülfluxverteilung befördert. Für $AlCl_3$ zeigt sich, unabhängig vom mittleren Gesamtflux, verglichen mit den Versuchen mit $FeCl_3$ wiederum eine deutlich höhere Reversibilität der Fluxverschiebungen.

Die Ergebnisse unterstreichen, dass eine effiziente Rückspülung der gesamten Membranfläche essentiell für den nachhaltigen Betrieb von UF-Anlagen ist. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass, neben der eigentlichen Verblockung der Membranporen, bereits in unbeladenen in-out betriebenen Kapillarmembranen zusätzliche Reibungsverluste auftreten. Diese können durch Deckschichten und Ablagerungen im Kapillarraum bei Filtration geflockter Wässer erheblich verstärkt werden und so einer gleichmäßigen Rückspülung der gesamten Membranfläche entgegenstehen. So kann es vorkommen, dass insbesondere Kapillarsegmente, welche ohnehin ein großes Ausmaß an Fouling, z. B. durch eine stark komprimierte Deckschicht, aufweisen, nur unzureichend für die Rückspülung zugänglich sind und die mittlere Permeabilität drastisch abnimmt. Der Wahl einer geeigneten Rückspülstrategie kommt daher bei dieser Membrangeometrie eine besondere Bedeutung zu.

9.4.2 Einfluss der Rückspülstrategie

Da die horizontal angeordneten Membrankapillaren in beide Richtungen offen sind, ist bei der Rückspülung ein Ableiten des Spülwassers sowohl durch das obere (*top-out*), als auch das untere (*bottom-out*) Kapillarende sowie eine Kombination aus beidem möglich. Abhängig vom Eintrittspunkt, muss das Wasser, je nach gewähltem Rückspülmodus, eine variierende Wegstrecke innerhalb der Kapillare bis ihrem Auslass zurücklegen, auf der es wiederum einen Reibungsdruckverlust erfährt, welcher, neben dem bei Permeation von Membran und Deckschicht auftretenden Druck, den Rückspüldruck zusätzlich verringert.

Zur Untersuchung der Auswirkung verschiedener Rückspülstrategien auf die Reversibilität des Foulings und die während der Filtration entstehenden Fluxverschiebung wurden Versuche mit GW6.4 unter Variation der Ausspülrichtung durchgeführt. Die Filtration beinhaltete jeweils 3 Filtrationszyklen bei einem mittleren Gesamtflux von $90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und einem spezifischen Filtratvolumen von

135 L·m⁻² pro Zyklus und wurde in allen Versuchen im bottom-up Modus durchgeführt. Als Flockungsmittel wurden sowohl FeCl₃ als auch AlCl₃ bei konstanter Dosierung ($0,097 \pm 0,005$ mmol Fe³⁺·L⁻¹ bzw. $0,199 \pm 0,011$ mmol Al³⁺·L⁻¹) verwendet, deren exakt eingesetzte Konzentrationen in den Versuchen jeweils separat vermerkt sind. Die Rückspülung erfolgte bei konstantem mittleren Gesamtflux von 230 L·m⁻²·h⁻¹ bei einer Gesamtpüldauer von 60 s, so dass in allen Versuchen das gleiche Spülwasservolumen verwendet wurde, diese also bei gleicher Ausbeute (97,2 %) durchgeführt wurden, so dass Änderungen in der Reversibilität und Fluxverteilung in den Einzelsegmenten allein auf die unterschiedliche Rückspülstrategie zurückgeführt werden können. Die untersuchten Rückspülstrategien beinhalten die alleinige Ausspülung nach oben (Fall a: 60 s *top-out*), die alleinige Ausspülung nach unten (Fall b: 60 s *bottom-out*), sowie kombinierten Varianten mit Rückspülung zuerst nach oben und anschließend nach unten aus dem Modul (Fall c: 30 s *top-out* + 30 s *bottom-out*) und umgekehrt (Fall d: 30 s *bottom-out* + 30 s *top-out*).

Die Filtrationsbedingungen entsprechen somit dem Referenzversuch aus Kapitel 9.2.2. Dabei zeigte sich während der Filtration, dass die Fluxverteilung der unbeladenen Membran zu Versuchsstart sich im Laufe der Filtration durch zunehmende Flockenablagerungen entlang der Kapillare und die damit verbundene sukzessive Erhöhung des axialen Strömungswiderstandes einerseits sowie einer vermehrten Flockenansammlung am Kapillarende andererseits deutlich verschiebt. So permeierte am Ende des ersten Filtrationszyklus eine überproportional große Menge im unteren Bereich nahe des Kapillareinlasses, während der Flux im oberen Segment (S4) deutlich abnahm.

Die Ergebnisse der Versuche zu variierenden Rückspülregimen mit FeCl₃ sind in Abbildung 9.12, die mit AlCl₃ in Anhang C in Abbildung A.52 zusammengefasst. Zur Beurteilung der Rückspülung sind für alle Versuche zum einen der auf den Rückspülflux mit Reinstwasser vor dem jeweiligen Versuch normierte Rückspülflux während des Versuches dargestellt (links), wobei die Fehlerbalken die Schwankungen zwischen den einzelnen Rückspülungen eines Versuches darstellen. Zur Beurteilung der hydraulischen Reversibilität der bei der Filtration entstehenden Fluxverschiebung in den Einzelsegmenten durch die jeweilige Rückspülstrategie ist ferner der Startflux des jeweiligen Segmentes relativ zu dessen Reinstwasserflux vor Versuchsstart gezeigt (Mitte). Auch hier sind durch die Fehlerbalken wiederum die Unterschieden zwischen den einzelnen Filtrationszyklen kenntlich gemacht. Zudem ist für alle Versuche der Verlauf der auf den Startwert normierten Permeabilität über das spezifische Filtratvolumen während eines Versuches gezeigt (rechts).

Der erste Fall (Abbildung 9.12, Fall a), also die alleinige Ausspülung nach oben aus der Kapillare (*top-out*), entspricht der Rückspülstrategie der Versuche in den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels, dessen Effekte auf Fluxverteilung während und nach der Rückspülung sowie auf die Permeabilität bereits ausführlich diskutiert wurden. In Kürze: Aufgrund der Ablagerungen im gesamten Kapillarraum einerseits, welche einen erhöhten axialen Druckverlust bei der Durchströmung der Kapillare durch das Rückspülwasser verursachen, und dem im unteren Kapillarbereich höheren radialen Druckverlust durch die komprimiertere Deckschicht, permeiert der größte Anteil des Wassers bei der Rückspülung im oberen Segment. Die dort befindlichen vermehrten Ablagerungen werden vermutlich zwar wirksam entfernt, die axialen Ablagerungen im Rest der Kapillare werden durch die geringe Spülgeschwindigkeit jedoch nur unzureichend gelöst, weshalb sich sowohl eine geringe Reversibilität der im Laufe der Filtration entstehenden Fluxverschiebung als auch eine starke Abnahme der Gesamtpermeabilität der Membran über den Versuch einstellt.

Bei alleiniger Rückspülung nach unten aus dem Modul (*bottom-out*) (Abbildung 9.12, Fall b) zeigt sich hinsichtlich der Fluxverteilung während der Rückspülung qualitativ erwartungsgemäß ein umgekehrtes Bild. Da sich in diesem Fall die unteren Modulsegmente näher am Kapillarauslass befinden, stellt sich dort relativ zum Reinstwasserflux eine Zunahme um 13 % (S1) bzw. 3 % (S2) ein, während der Flux in den oberen beiden Segmenten um 7 % (S3) bzw. 16 % (S4) abnimmt. Die Ab- bzw. Zunahme in den Einzelsegmenten relativ zu ihrer Entfernung zum Kapillarauslass ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, wie bei der *top-out* Rückspülung. Da in den Segmenten nahe des Moduleinlasses bei der Filtration, also den unteren Segmenten, Flux sowie TMP bei der Aufbringung der Deckschicht deutlich größer sind, ist dort auch eine stärker komprimierte Deckschicht mit höherem axialen Widerstand zu erwarten, welche bei der Rückspülung somit auch einen höheren Widerstand verursacht und daher für dieses Verhalten verantwortlich sein könnte.

Obwohl die Rückspülfluxe bei dieser Spülstrategie (Fall b) immer noch ungleich verteilt sind und absolute Werte von $280 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ in Segment 1 und $175 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ in Segment 4 betragen, sind sie jedoch wesentlich gleichmäßiger über die Kapillarsegmente verteilt, als es bei der *top-out* Spülung der Fall ist. Hinzu kommt, dass die oberen Segmenten, insbesondere Segment 4, auch während der Filtration den geringsten Flux zu bewältigen haben (ca. $50 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ am Ende des 3. Filtrationszyklus), so dass die Spülgeschwindigkeit immer noch mehr als das Dreifache der Filtrationsgeschwindigkeit beträgt und somit ausreichend hoch für eine effektive Spülung ist (Krause, 2012; Melin und Rautenbach, 2007). So zeigt sich bezüglich der Startfluxdifferenz in den Einzelsegmenten nach der Rückspülung eine nur geringe Abweichung ($< 11 \%$) von unbeladenen Kapillaren und ein nahezu vollständiger Permeabilitätsrückgewinn durch die Rückspülung.

Für die kombinierte Variante mit Austrag des Spülwassers zuerst nach oben und anschließend nach unten aus dem Modul (Abbildung 9.12, Fall c) ist die relative Fluxdifferenz bei der Rückspülung für beide Spülschritte getrennt aufgetragen, da sich, je nach Ausspülrichtung, auch für die Referenzspülung mit Reinstwasser eine unterschiedliche Fluxverteilung einstellt (vgl. Abbildung 9.4). Der erste Schritt der Rückspülung (*top-out*) entspricht, abgesehen von der kürzeren Spülzeit, dem Fall a und liefert eine nahezu identische relative Verteilung der Rückspülfluxe, was eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche schließen lässt. Aufgrund des hohen Fluxes nahe des Kapillarauslasses kommt es bei diesem Schritt vor allem zu einer Entfernung der Flockenablagerungen in den oberen Segmenten, während, aufgrund bereits geschilderter Effekte, in den unteren Segmenten mit einem unvollständigen Austrag zu rechnen ist. Im zweiten Schritt der Rückspülung nach unten aus dem Modul (*bottom-out*), welcher Fall b entspricht, wäre demnach eine weniger ausgeprägter Fluxgradient als bei Fall b zu erwarten, da, durch die hohe Spülgeschwindigkeit in den oberen Segmenten im ersten Schritt, der radiale Druckverlust in diesen Segmenten und auch der axiale Druckverlust der gesamten Kapillare geringer sein müsste. Die Fluxverteilung im zweiten Teil der Rückspülung ist jedoch noch stärker ausgeprägt als bei alleiniger Rückspülung nach unten. In den unteren Segmenten permeiert deutlich mehr, während der Flux in den oberen Segmenten geringer ist. So scheint es im ersten Spülschritt, neben dem Austrag aus dem Modul, auch zu einer Verlagerung von Flocken oder Deckschichtfragmenten innerhalb der Kapillare von den unteren Segmenten in die oberen Segmente zu kommen, welche dort im zweiten Teil der Rückspülung einen zusätzlichen Widerstand erzeugen. Ob dieser radialer oder axialer Natur ist, lässt sich nicht klären, da beide die gleichen Auswirkungen auf das Fluxprofil bei der Rückspülung hätten. Die Startfluxdifferenzen nach der Rückspülung und die normierte Permeabilität bestätigen diese Hypothese. Sie zeigen zwar eine höhere Reversibilität bei dieser Kombination der Spülrichtungen als bei alleiniger Rückspülung nach oben (Fall a), jedoch wesentlich geringere Werte als es bei der alleinigen Spülung nach unten aus dem Modul der Fall ist.

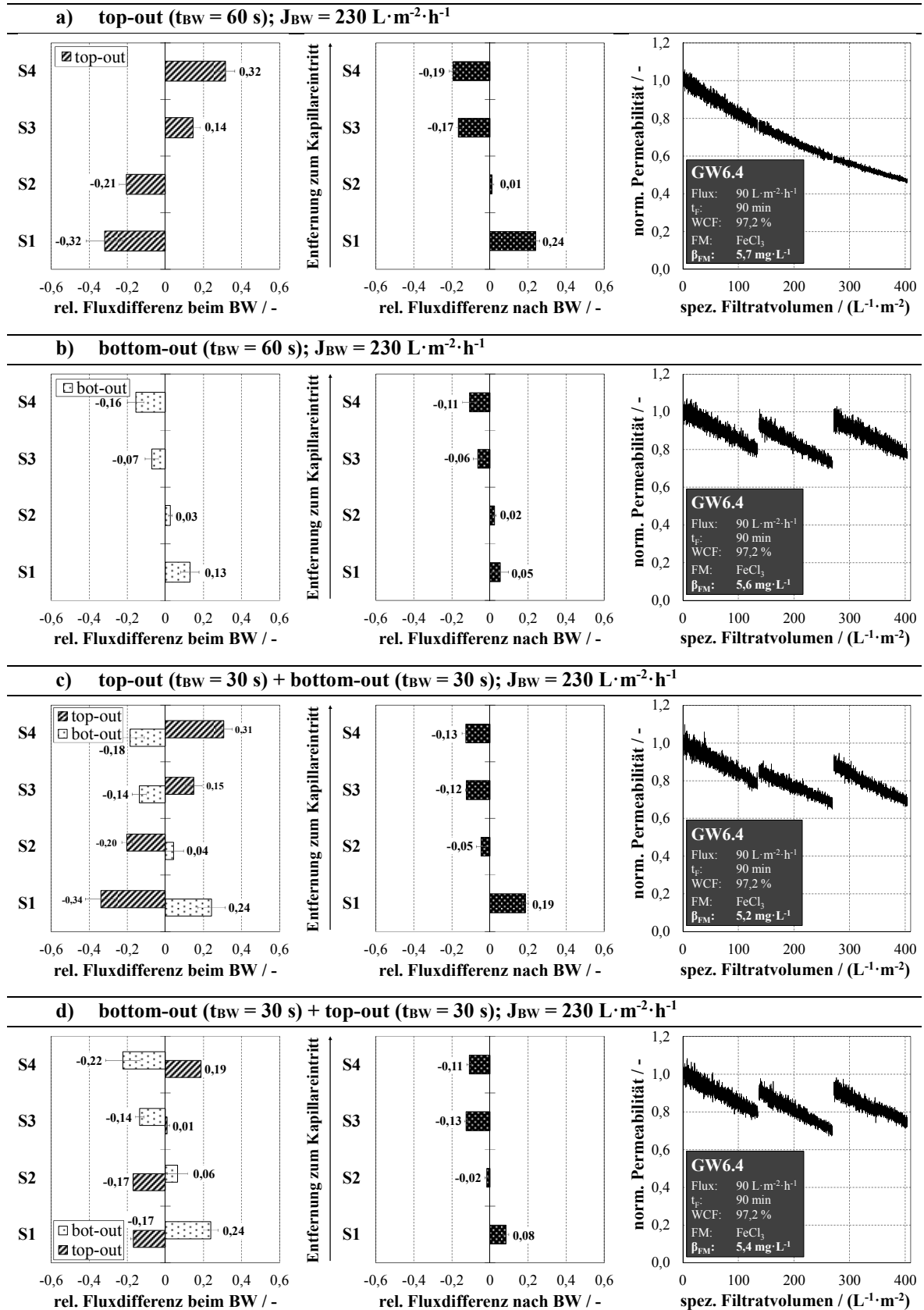


Abbildung 9.12: Einfluss verschiedener Rückspülstrategien auf die relativen Fluxdifferenzen bei der Rückspülung (links) und die relative Startfluxdifferenz im darauffolgenden Filtrationszyklus (Mitte) in einzelnen Modulsegmenten (jeweils normiert auf den Reinstwasserflux bei Rückspülung bzw. Filtration vor dem Versuch) sowie die normierte Permeabilität (rechts) (GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl_3 ; $\beta_{FM} = 5,45 \pm 0,25 \text{ mg Fe}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$; $t_F = 90$ min; $J = 90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bottom-up) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 3$)

Die umgekehrte Kombination beider Rückspülstrategien (Fall d), also zunächst für 30 s die Spülung nach unten aus dem Modul (*bottom-out*) und anschließend für 30 s nach oben (*top-out*), zeigt erwartungsgemäß für den ersten Schritt eine ähnliche Rückspülfluxverteilung wie Fall b. Dabei werden, wie bereits erläutert, die Modulsegmente gleichmäßiger als bei der Spülung nach oben und gemäß der zuvor dort vorliegenden Fluxe und Druckverhältnisse mit Spülwasser beaufschlagt. Im zweiten Schritt der Spülung ergibt sich somit auch eine wesentlich gleichmäßigere Fluxverteilung als bei alleiniger Spülung nach oben aus dem Modul, was die Entfernung eines großen Teils der Deckschichten und Ablagerungen im Kapillarraum durch den ersten Rückspülschritt bestätigt. Jedoch scheint im ersten Schritt der Rückspülung nicht das komplette Fouling entfernt worden zu sein, da der zweite Spülschritt hinsichtlich der Fluxverteilung noch Differenzen zur Reinstwasserreferenz (unbeladene Membran) aufweist. Die relativen Startfluxdifferenzen der Filtration unmittelbar nach der Rückspülung weisen vergleichsweise geringe Abweichungen ($< 14\%$) vom Zustand der unbeladenen Membran und somit ähnliche Werte wie die alleinige Spülung nach unten (Fall b) auf. Auch der Verlauf der normierten Permeabilität bleibt während der drei durchgeführten Filtrationszyklen auf konstant hohem Niveau mit Startpermeabilitäten nach der Rückspülung $> 90\%$.

Bei Einsatz von $AlCl_3$ zeigen sich weitestgehend vergleichbare Tendenzen, mit der höchsten Wirksamkeit bei der kombinierten Rückspülung, welche zunächst für 30 s die Spülung nach unten aus dem Modul (*bottom-out*) und anschließend für 30 s nach oben (*top-out*) beinhaltet (Anhang C, Abbildung A.52). Aufgrund der deutlich höheren hydraulischen Reversibilität, sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Rückspülstrategien jedoch weniger deutlich ausgeprägt.

Alles in allem zeigt sich, dass die hydraulische Reversibilität des Foulings bei Einsatz von innen nach außen betriebener *dead-end* Kapillarmembranen, neben der Spülgeschwindigkeit und der Spüldauer, entscheidend von Rückspülstrategie, insbesondere der Ausspülrichtung, beeinflusst wird, da diese einen direkten Einfluss auf die Spülgeschwindigkeit und somit die Wirksamkeit der Spülung in verschiedenen Kapillarbereichen hat. Ziel einer effektiven Rückspülung sollte es dabei sein, alle Membranbereiche bei ausreichend hohem Flux zu spülen. Da insbesondere in Segmenten nahe des Kapillareinlasses während der Filtration der größte Flux und das höchste Druckniveau vorherrscht, sollte, durch Wahl einer geeigneten Rückspülstrategie, auf ausreichend hohe Spülgeschwindigkeiten in diesen Bereichen besonderes Augenmerk gerichtet werden. Auf Grundlage der vorliegenden Untersuchungen erscheint eine Kombination beider Ausspülrichtungen empfehlenswert, da nur so auch die durch ihre Lage zum Kapillarauslass oder durch auftretendes Fouling, hydraulisch benachteiligte Membranbereiche ausreichend hohe Spülgeschwindigkeiten erfahren und mit der besten Bewältigung des Foulings zu rechnen ist, auch wenn dieses stärker ausgeprägt ist, als in den hier vorgestellten Versuchen. Zudem ist auch die Reihenfolge der Ausspülrichtungen von Bedeutung. So zeigte sich eine Rückspülung, die zunächst die Bereiche mit stärker komprimierter Deckschicht durch hohen Flux bevorteilt, und somit auch auf kurzem Weg aus dem Modul austrägt, mit anschließendem Wechsel der Ausspülrichtung, besser geeignet als die umgekehrte Reihenfolge. Dies ist vermutlich der Tatsache geschuldet, dass die anfängliche Spülung von stärker gefaulten Bereichen bei unzureichender Spülgeschwindigkeit zu einem unvollständigen Abtransport der Ablagerungen im Kapillarraum führt, so dass diese lediglich in anderen Kapillarbereiche transportiert werden und dort im darauffolgenden Spülschritt nicht mehr vollständig beseitigt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für verschiedene kommunale Trinkwasserversorger Pilotversuche der Verfahrenskombination Flockung-UF vorgenommen, in deren Fokus, neben der Entfernung von NOM, eine Optimierung der Betriebs- und Spülbedingungen stand. Dabei zeigte auch bei langfristigem Filtrationsbetrieb unter Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up* Filtration) die Rückspülstrategie, bei

der zunächst nach unten und im nächsten Schritt nach oben ausgespült wurde, in allen Fällen den stabilsten Betrieb. In Anhang G sind beispielhaft für Versuche mit GW6.4 (FM: FeCl_3 ; Abbildung A.53) und GW3 (FM: AlCl_3 ; Abbildung A.54) unter gleichen Filtrationsbedingungen, der Verlauf der normierten Permeabilität, des TMP, des axialen Druckverlustes und der auf den Startwert normierten Fluxdifferenzen der Membransegmente über 11 bzw. 14 Filtrationszyklen dargestellt. Dabei kam es in beiden Fällen in jedem Filtrationszyklus zwar zum Anstieg des axialen Druckverlustes und zu einer Verschiebung des Fluxprofils durch Ablagerungen im Kapillarraum, jedoch erwiesen diese sich mit der gewählten Rückspülstrategie als weitestgehend reversibel, so dass durch die einzelnen Rückspülungen die Fluxverteilung nahezu auf den initialen Zustand der unbeladenen Membran zurückgeführt werden konnte. Zu bemerken ist, dass die Rückspülzeit in die jeweilige Richtung, im Unterschied zu den hier gezeigten Versuchen, nur bei 20 s lag, was einer Ausbeute von > 98 % entspricht. Dabei konnte mit der hier identifizierten Spülstrategie ein langfristiger Betrieb bei hoher Permeabilität auf geringem TMP-Niveau gewährleistet und die Anlage letztlich einen Zeitraum von mehreren Tagen auf konstantem Niveau ohne die Notwendigkeit für eine chemische Reinigung betrieben werden.

Schlussfolgerungen aus Kapitel 9:

Ziel dieses Kapitels war die Charakterisierung der hydrodynamischen Bedingungen und der daraus resultierenden Deckschichtverteilung in in-out betriebenen Kapillarmembranen bei Filtration geflockter Grundwässer unter verschiedenen die Flockungs- und Filtrationsbedingungen sowie deren Auswirkungen auf die hydraulische Foulingreversibilität. Dabei konnten folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- *Bei der Filtration liegt über die gesamte Kapillarlänge eine Überströmung vor, welche erst am Kapillarende eine Geschwindigkeit von 0 annimmt*
- *Bereits in unbeladenen Kapillarmembranen treten daher bei der Durchströmung Reibungsverluste auf, so dass der Druck entlang der Kapillare variiert und sich sowohl bei Filtration als auch Rückspülung eine inhomogene Fluxverteilung einstellt*
- *Durch die Entwicklung eines filtratseitig segmentierten Membranmoduls ist die Detektion der Fluxverteilung über die Kapillarlänge bei Filtration und Rückspülung möglich; die gemessenen Fluxverläufe bei der Filtration können mithilfe eines Modells interpretiert und hypothetischen Foulingmechanismen zugeordnet werden*
- *Das Fouling ohne Flockung beruht auf der Anlagerung organischer Stoffe auf bzw. in der Membranmatrix und verursacht, durch Erhöhung des radialen Widerstandes, eine Fluxabnahme in Bereichen hohen Filtratflusses (Kapillareintritt)*
- *Mit Flockung bildet sich eine kompressible Deckschicht entlang der Kapillare und, ab einem bestimmten Flockendurchmesser, vermehrte Ablagerungen am toten Ende; beides führt, durch Erhöhung des axialen Druckverlustes bzw. Verkürzung der Kapillarlänge, zur Verstärkung der inhomogenen Fluxverteilung und Fluxzunahme am Kapillareintritt*
- *Eine höhere Flockungsmitteldosierung, ein höherer Flux und die Filtration von oben nach unten führen zu einer ungleichmäßigeren Verteilung der Flocken*
- *Reibungsverluste durch Ablagerungen im Kapillarraum stehen der gleichmäßigen Rückspülung der Membran entgegen; insbesondere Segmente nahe des Kapillareinlasses bei der Filtration weisen komprimierte Deckschichten hohen hydraulischen Widerstandes auf*
- *Die hydraulische Reversibilität des Foulings wird entscheidend von der Rückspülstrategie beeinflusst; durch Kombination der Ausspülrichtungen können in allen Membranbereichen eine ausreichend hohe Spülgeschwindigkeit und ein langfristig nachhaltiger UF-Betrieb gewährleistet werden*

10 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

In Norddeutschland werden vorwiegend reduzierte Grundwässer als Trinkwasserressource genutzt. Aufgrund regional vorkommender Einlagerungen von Torf- bzw. Braunkohlesanden oder der Beeinflussung durch Uferfiltrat weisen diese häufig hohe Konzentrationen an natürlichen organischen Stoffen auf, die bei der konventionellen Aufbereitung durch Belüftung und Schnellfiltration nur unzureichend zurückgehalten werden. Zur sicheren Einhaltung des TrinkwV-Grenzwertes für den SAK₄₃₆ einerseits oder zur Minimierung der unerwünschten Auswirkungen hoher NOM-Konzentrationen andererseits besteht für zahlreiche Wasserversorger Handlungsdruck, die bestehende Aufbereitungstechnik durch zusätzliche Verfahren zu ergänzen.

Eine vielversprechende Möglichkeit zur Entfernung gelöster organischer Stoffe besteht in der Verfahrenskombination aus inline-Flockung und anschließender Flockenabtrennung durch eine Ultrafiltrationsmembran. Durch Flockungs- und Filtrationsversuche mit insgesamt neun aufbereiteten Grundwässern aus dem norddeutschen Raum, einem Oberflächenwasser sowie verschiedenen Modellwässern wurde die Verfahrenskombination Flockung-Ultrafiltration auf ihre Leistungsfähigkeit, hin untersucht, die Konzentration der NOM bei der Aufbereitung reduzierter, huminstoffreicher Grundwässer zu verringern. Die dabei gewonnen Erkenntnisse und deren Relevanz für die praktische Umsetzung sollen im Folgenden diskutiert werden.

10.1 Natürliche organische Stoffe in reduzierten Grundwässern

Die NOM der reduzierten Grundwässer werden durch die Fraktion der Huminstoffe dominiert. Diese machen einen Anteil von 70 bis 86 % des DOC in den untersuchten Wässern aus und bestimmen somit die Eigenschaften der NOM. Aufgrund der durch Fraktionierungsversuche ermittelten, mittleren Molekülgröße von 500 bis 750 g·mol⁻¹ wird davon ausgegangen, dass es sich dabei vor allem um Fulvinsäuren handelt. Die aufbereiteten Grundwässer weisen durch die lange Bodenpassage und die anschließende Filtration bei der Trinkwasseraufbereitung erwartungsgemäß nur äußerst geringe Partikelkonzentrationen auf. Zudem zeigte sich, dass, aufgrund der langen Aufenthaltszeiten des Wassers im Untergrund und der guten biologischen Abbaubarkeit, die Gruppe der Biopolymere nicht oder nur in sehr geringen Konzentrationen analytisch nachzuweisen ist.

Die NOM der untersuchten Grundwässer zeigten sich sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht äußerst divers. So variierte die TOC-Konzentration zwischen 3,4 mg C·L⁻¹ und 10,6 mg C·L⁻¹, der SAK₂₅₄ zwischen 13,0 m⁻¹ und 27,7 m⁻¹ und der SAK₄₃₆ zwischen 0,39 m⁻¹ und 1,30 m⁻¹. Fünf der neun untersuchten aufbereiteten Grundwässer überschritten den Grenzwert der TrinkwV (2018) für den SAK₄₃₆ von 0,5 m⁻¹. Für den SAK₂₅₄ und insbesondere der SAK₄₃₆ zeigte sich, dass diese von Stoffen hoher Molekülmasse verursacht werden und teilweise nur ein relativ kleiner Anteil des TOC überproportional zur UV-Absorption und Gelbfärbung des Wassers beiträgt. Die Aromatizität und die spektrale Sensitivität (SUVA, SSAK₄₃₆) der Wässer korreliert dabei linear positiv mit der mittleren Molekülgröße der enthaltenen NOM.

Als Gründe für die Unterschiede in der Zusammensetzung werden vor allem das Ausgangsmaterial beziehungsweise die Genesebedingungen der NOM vermutet. Die Grundwässer aus unbedeckten Grundwasserleitern, in deren Geologie Torf- und Braunkohleeinlagerungen festgestellt wurden aus denen die NOM vermutlich mobilisiert werden und somit vorwiegend pedogener Natur sind, wiesen höhere mittlere Molekülgrößen und eine deutlich breitere Größenverteilungen auf. Diese Wässer

zeigten zudem die höchste spezifische UV-Absorption und Färbung. Die NOM der Grundwässer, deren Herkunft zumindest teilweise durch die Uferfiltration geprägt ist, sowie die NOM des Oberflächenwassers lassen hingegen vorwiegend aquagene Huminstoffe vermuten, welche deutlich kleinere mittlere Molekülgrößen und geringe Werte der SUVA und des SSAK₄₃₆ zeigten.

In Übereinstimmung zu dieser These wiesen die parallel untersuchten NOM-Extrakte, welche durch Extraktion aus Bodenmaterial oder Braunkohle gewonnen wurden, verglichen mit Huminstoffen natürlicher Wässer, erheblich höhere Molmassen und Aromatizitäten auf. Die Verwendung dieser kommerziell erhältlichen Substanzen bietet zwar den Vorteil, dass die Zusammensetzung des Feeds genau definiert ist und jederzeit reproduziert werden kann. So können diese zur qualitativen Untersuchung des Einflusses bestimmter Randbedingungen herangezogen werden. Die Übertragbarkeit ihres Verhaltens auf die natürlichen Grundwässer, insbesondere hinsichtlich des hier betrachteten Membranhybridverfahrens, ist jedoch nur eingeschränkt möglich, da diese im Gegensatz zu den natürlichen Wässern z. B. schon bei der alleinigen UF einen wesentlich höheren Rückhalt erfahren.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse sollten durch Analyse weiterer Wässer geprüft werden. Dabei sollte insbesondere die vorliegende Geologie des Grundwasserleiters in Hinblick auf mögliche Genesebedingungen der enthaltenen NOM analysiert werden und in die Beurteilung der Auswahl möglicher Verfahrenstechniken zu ihrer Entfernung einbezogen werden. Neuere Analysetechniken, wie beispielsweise die Fluoreszenzspektroskopie mit anschließender Quantifizierung einzelner NOM-Fractionen durch die parallele Faktorenanalyse (PARAFAC, engl. *parallel factor analysis*) oder Werkzeuge der multivariaten Datenauswertung, z. B. die Hauptkomponentenanalyse, könnten weitere Erkenntnisse über Herkunft und Zusammensetzung der NOM reduzierter Grundwässer liefern. Eine Fraktionierung der NOM durch Verwendung von nicht-ionischen XAD-Adsorberharzen könnte zudem zusätzliche Informationen zur Hydrophobizität des NOM und deren Verhalten bei verschiedenen Aufbereitungsprozessen, z. B. der Flockung, liefern.

10.2 Potential des Hybridverfahrens Flockung-UF zur NOM-Entfernung

Aufgrund der geringen mittleren Molekülgrößen der NOM reduzierter Grundwässer ($d_{50\text{DOC}} = 500$ bis $750 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), erfahren diese durch eine alleinige UF, selbst bei der Wahl eines kleinen MWCO, nur einen unwesentlichen Rückhalt ($R_{\text{TOC}} < 8 \%$). Durch die vorgeschaltete inline-Flockung lässt sich der Rückhalt für die NOM, vor allem für die Fraktion der Huminstoffe, durch deren Einbindung in die Flocken deutlich erhöhen. Durch die hochmolekulare Struktur, die große Anzahl an dissoziationsfähigen Gruppen und die hohe negative Ladungsdichte werden die HS schon bei vergleichsweise geringen FM-Konzentrationen, vor allem durch Adsorption-Ladungsneutralisation, destabilisiert und bevorzugt entfernt ($R_{\text{TOC}} < R_{\text{SAK254}} < R_{\text{SAK436}}$). Die Zusammensetzung der NOM verschiebt sich durch die Flockung hin zu Stoffen kleinerer Molekülgröße, geringerer Aromatizität und Hydrophobizität. Die niedermolekularen organischen Komponenten hingegen werden erst bei höheren FM-Konzentrationen gebunden, was vermutlich auf die dann stattfindende Adsorption an die Flockenoberfläche zurückgeführt werden kann. Durch bevorteilte Entfernung der Huminstoffe, stellt die Verfahrenskombination Flockung-UF eine vielversprechende Möglichkeit zur Behandlung huminstoffreicher Grundwässer dar, da für viele Versorger die Verringerung der UV-Absorption und der Gelbfärbung der Hauptgrund für Implementierung eines zusätzlichen Verfahrensschrittes zur NOM-Entfernung ist.

Der Rückhalt für die betrachteten organischen Summenparameter steigt erwartungsgemäß mit zunehmender FM-Dosierung und unterscheidet sich nur unwesentlich zwischen den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flockungsmitteln (FeCl_3 , AlCl_3). Auch die Betriebsbedingungen der UF (Flux, Rückspüldauer und –frequenz) zeigten im untersuchten Bereich nur einen geringen Einfluss auf den Rückhalt der organischen Summenparameter. Im Vergleich zu anderen Flockenabtrennungsverfahren (z. B. Tiefenfiltration, Sedimentation) werden durch die UF bereits kleinste Mikrofloccen und somit auch die darin gebundenen NOM vollständig zurückgehalten, so dass die Flockencharakteristika (z. B. Dichte, Volumen, Scherfestigkeit) sich nur unwesentlich auf den Rückhalt auswirken.

Hinsichtlich der Flockbarkeit der NOM zeigte sich, dass diese positiv-proportional zu deren SUVA ist. Die relative Entfernungsleistung der organischen Summenparameter nimmt dabei mit zunehmender TOC-Konzentration des Ausgangswassers und dem Flockungs-pH-Wert ab. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein empirisches Modell entwickelt, mit dem sich die Entfernungsleistung des Verfahrens bezüglich des TOC, des SAK_{254} und des SAK_{436} für alle verwendeten Grundwässer mit nur einem Parametersatz für das jeweilige FM und den betrachteten Parameter vorhersagen lässt. Es beruht auf der Verwendung einer spezifischen FM-Dosierung, welche die SUVA und den TOC-Gehalt des Ausgangswassers beinhaltet und die nicht-flockbaren NOM-Anteile berücksichtigt. Durch Berechnung des nach der Flockung vorliegenden pH-Wertes, anhand der Säure- und Basekapazität des Wassers, der Konzentration des FM und der eventuell zugegebenen Säuremenge sowie der elektrischen Leitfähigkeit, konnte das Modell auf die saure Flockung erweitert werden, so dass sich im pH-Bereich von 5,5 bis 8,0 die Entfernungsleistung für die organischen Summenparameter mit hoher Bestimmtheit vorhersagen lässt. Der geringe mittlere Fehler der Vorhersage ($\text{RMSE} < 9\%$) mit diesem relativ einfachen Modellansatz ist bemerkenswert, in Anbetracht der Unterschiede in der Zusammensetzung und Quantität der NOM in den einzelnen Wässern, der Unterschiede der Membrananlagen, der verwendeten Membranen und der gewählten Betriebsbedingungen sowie der generellen Komplexität der Einflüsse auf den Flockungsprozess.

Die Übertragbarkeit des Modells auf andere Grundwässer und die Gültigkeit der ermittelten Werte der Modellparameter sollten in zukünftigen Studien durch Berechnung unabhängiger Datensätze geprüft werden. Durch die im Rahmen dieser Arbeit erlangten Erkenntnisse über den mathematischen Zusammenhang der Einflussgrößen können die Modellparameter jedoch leicht auf andere Datensätze angepasst werden und den Umfang und die Zeit für die nötigen Versuche zur Anpassung auf ein spezifisches Wasser auf ein Minimum reduzieren. Auch ist die Gültigkeit des Modells nur für einen begrenzten pH-Wert Bereich (pH 5,5–8,0) geprüft, so dass die Erweiterung auf z. B. noch geringere pH-Werte durch Versuche geprüft werden muss. Für die Praxis ist dies weniger relevant, da eine pH-Wert-Absenkung der Grundwässer aufgrund der meist guten Pufferung und der großen Volumina häufig keine wirtschaftliche Variante darstellt.

10.3 Einfluss der Flockung auf den Betrieb von UF-Anlagen bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer

Bei der alleinigen UF der Grundwässer zeigte sich, dass die NOM aufgrund der kleinen Molekülgröße und des damit verbundenen geringen Rückhalts, einen vergleichsweise geringen Permeabilitätsverlust hervorrufen. Dieser ist aufgrund der Porengängigkeit und durch die Adsorptionsneigung hydrophober NOM-Bestandteile an das Membranmaterial jedoch zu großen Teilen hydraulisch

irreversibel. Die Reversibilität des auftretenden Foulings sinkt mit der Größe und der Aromatizität/Hydrophobizität der NOM, da damit sowohl der Rückhalt als auch die Affinität zur Anlagerung auf und in der Membranmatrix zunimmt. Da Stoffe mit diesen Eigenschaften bevorzugt durch die Flockung entfernt werden, wird das hydraulisch irreversible Fouling durch die inline-Flockung deutlich verringert. Mit zunehmender FM-Konzentration nimmt der irreversible Permeabilitätsverlust sukzessive ab. Dabei konnte gezeigt werden, dass das verbleibende hydraulisch irreversible Fouling bei der UF geflockter Wässer direkt vom Restgehalt der makromolekularen NOM abhängt.

Die vorgeschaltete inline-Flockung führt im Vergleich zur UF ungeflockter Grundwässer jedoch zu einer deutlichen Steigerung des Gesamtfiltrationswiderstandes, da das zugegebene FM den Feststoffgehalt und die Deckschicht auf der Membran dominiert. So konnte gezeigt werden, dass das Ausmaß des Filtrationswiderstandes linear von der sich aus FM-Konzentration, Flux und Filtrationszeit zuzüglich der geflockten Wasserinhaltsstoffe ergebenden Feststoffmasse auf der Membranoberfläche abhängt. Für die verwendeten FM wurde ein massenbezogener Deckschichtwiderstand ermittelt (FeCl_3 : 0,89 bis $0,93 \cdot 10^{14} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$; AlCl_3 : 0,49 bis $0,71 \cdot 10^{14} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$) mit dem sich, bei Kenntnis der o. g. Parameter, das Druckniveau bei der Filtration und somit auch die daraus resultierenden Energiekosten des Hybridverfahrens abschätzen lassen. Der spezifische Widerstand der Deckschicht wird im untersuchten Bereich nur unwesentlich von den Flockungsbedingungen, den nach der Flockung noch vorhandenen organischen Wasserinhaltsstoffen sowie den Betriebsbedingungen der Membrananlage beeinflusst. Die Deckschicht ist jedoch kompressibel und verliert mit zunehmenden TMP ihre Durchlässigkeit, wodurch ihr spezifischer Widerstand ansteigt. In Realanwendungen könnte diesem Effekt, durch eine Filtration auf möglichst geringem Druckniveau begegnet werden. In konkreten Anwendungsfällen ist zu prüfen, ab wann sich diese Eigenschaft auf die Reversibilität der Deckschicht auswirkt. Darauf könnte mit einem Grenzwiderstand bis zur Rückspülung reagiert werden. Weiterführende Untersuchungen könnten zudem prüfen, ob sich durch Optimierung der Flockungs- und Einmischbedingungen oder des pH-Wertes bei der Flockung der spezifische Widerstand der Deckschicht minimieren lässt. Dies würde sich positiv auf die Stabilität der Filtration, das Druckniveau und somit auch die Betriebskosten auswirken.

Beim Einsatz von den in der Trinkwasseraufbereitung überwiegend verwendeten in-out Kapillarmembranen, insbesondere bei Verwendung einer vorgeschaltete inline-Flockung, kann es neben diesen klassischen Foulingmechanismen poröser Membranen, also der Verringerung der hydraulischen Durchlässigkeit durch Porenverengung und -verblockung durch im Wasser enthaltene organische Stoffe sowie der Deckschichtbildung aus zugegebenem FM, zu zusätzlichen Beeinflussungen der Filtrationseigenschaften durch inhomogenen verteilte Deckschichten und Ablagerungen im Kapillarraum kommen. Grund dafür ist, dass bei der Filtration über die gesamte Kapillarlänge eine Überströmung vorliegt, welche erst am Kapillarende eine Geschwindigkeit von null annimmt. Bereits in unbeladenen Kapillarmembranen treten daher bei der Durchströmung Reibungsverluste auf, so dass der Druck entlang der Kapillare sinkt und sich sowohl bei Filtration als auch Rückspülung eine inhomogene Fluxverteilung über die Kapillarlänge einstellt. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte filtratseitig segmentierte Membranmodul, welches in eine voll-automatische UF-Pilotanlage integriert wurde, ermöglichte reproduzierbar die Detektion der Fluxverteilung über die Kapillarlänge bei Filtration und Rückspülung. Mithilfe eines Modells konnten die gemessenen Fluxverläufe bei der Filtration interpretiert und hypothetischen Foulingmechanismen zugeordnet werden.

Das Fouling ohne Flockung konnte erwartungsgemäß auf die Anlagerung organischer Stoffe auf beziehungsweise in der Membranmatrix zurückgeführt werden. Durch eine Erhöhung des radialen Widerstandes zieht dies eine Fluxabnahme in Bereichen hohen Filtratflusses (Kapillareintritt) nach sich. Mit Flockung bildet sich eine kompressible Deckschicht entlang der Kapillare und, ab einem bestimmten Flockendurchmesser, eine vermehrte Ablagerung von Flocken am toten Kapillarende. Beides führt, durch Erhöhung des axialen Druckverlustes oder eine Verkürzung der effektiven Kapillarlänge, zur Verstärkung der inhomogenen Fluxverteilung und einer Fluxzunahme am Kapillareintritt. Eine höhere Flockungsmitteldosierung, ein höherer Flux und die Filtration von oben nach unten führen zu einer ungleichmäßigeren Verteilung der Flocken. Eine genaue Kenntnis der, in Abhängigkeit zu Flockungs- und Betriebsbedingungen, erzeugten Flockendurchmesser und -dichte sowie deren Entwicklung bei der Durchströmung der Kapillare wäre hilfreich, um den Ablagerungsort zu validieren oder sogar gezielt zu kontrollieren und könnte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Eine effiziente Rückspülung der gesamten Membranfläche ist unabdingbar für den nachhaltigen Betrieb von UF-Anlagen. Die im Rahmen dieser Arbeit erlangten Ergebnisse zeigen jedoch, dass die gebildeten Deckschichten und Ablagerungen im Kapillarraum bei Filtration geflockter Wässer einer gleichmäßigen Rückspülung der gesamten Membranfläche entgegenstehen. So kann es vorkommen, dass insbesondere Kapillarsegmente, in denen eine komprimierte Deckschicht hohen hydraulischen Widerstandes vorliegt, nur unzureichend für die Rückspülung zugänglich sind und die mittlere Permeabilität des Gesamtmoduls drastisch abnimmt. Die hydraulische Reversibilität des Foulings bei Einsatz von innen nach außen betriebener dead-end Kapillarmembranen wird daher neben der Spülgeschwindigkeit und der Spüldauer entscheidend von Rückspülstrategie, insbesondere der Ausspülrichtung, beeinflusst. Denn diese hat einen direkten Einfluss auf die Spülgeschwindigkeit und somit die Wirksamkeit der Spülung in verschiedenen Kapillarbereichen. Im Gegensatz zu der in der Praxis weit verbreiteten Annahme, dass vor allem die Ablagerungen am Kapillarende („Pfropfenbildung“) zu Einschränkungen im Betrieb führen, zeigen die vorliegenden Ergebnisse, dass genau diese Ablagerungen, vermutlich aufgrund der weniger starken Kompaktierung durch das geringere Druckniveau am Kapillarauslass bei der Filtration, sehr gut reversibel sind. Ziel einer effektiven Rückspülung sollte es jedoch sein, alle Membranbereiche bei ausreichend hohem Flux zu spülen. Auf Grundlage der vorliegenden Untersuchungen erscheint eine Kombination beider Ausspülrichtungen empfehlenswert, da nur so auch die durch ihre relative Lage zum Kapillarauslass oder durch auftretendes Fouling, hydraulisch benachteiligte Membranbereiche ausreichend hohe Spülgeschwindigkeiten erfahren.

Zu beachten ist jedoch, dass sich die nötige Spülstrategie, der Spülflux und die Spüldauer abhängig von Feedwasserzusammensetzung, dem eingesetzten Flockungsmittel, der Flockungsmittelkonzentration und den Filtrationsbedingungen erheblich unterscheiden können und individuell auf die Rahmenbedingungen angepasst werden müssen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse liefern dabei dennoch wichtige Erkenntnisse zum Verständnis der ablaufenden Prozesse und der hydrodynamischen Bedingungen bei Einsatz solcher Kapillarmembranen. Eine Pilotierung des Verfahrens und eine Optimierung der Betriebs- und Rückspülbedingungen sind im Einzelfall jedoch unumgänglich.

Weitergehende Untersuchungen könnten insbesondere bei hoher FM-Dosierung prüfen, inwieweit sich die Ablagerungen durch eine kurze feedseitige Spülung der Kapillare mit Feedwasser (Forward-Flush) während der Filtration oder vor der eigentlichen Rückspülung, bereits aus dem Kapillarraum austragen lassen. Somit ließe sich die Verwendung vorher generierten Filtrats für die eigentliche

Rückspülung minimieren. Auch die Anpassung der zeitlichen Verteilung der Spülzeiten (top vs. bottom) in Abhängigkeit zum vorliegenden Foulingmechanismus bietet Potential, den Spülwasserbedarf zu minimieren. Bezüglich der Filtration bietet eine alternierende Beschickung des Moduls die Chance, die Verteilung der Deckschicht innerhalb der Kapillare zu vergleichmäßigen.

Hinsichtlich des Designs zukünftiger Kapillarmembranmodule, könnte, sofern dies herstellungstechnisch zu realisieren ist, eine filtratseitige Segmentierung enorme Vorteile bieten und eine deutliche Verringerung des Spülwasserbedarfes bewirken. So könnten einzelne Kapillarsegmente gezielt, abhängig vom vorliegenden Fouling, gespült werden. Dabei muss jedoch geprüft werden, ob diese Vorteile den damit verbundene Mehraufwand während des Herstellungsprozesses und die Erhöhung der Komplexität des Anlagenbetriebs rechtfertigen können. Alternativ könnten auch mehrere in Reihe geschaltete kürzere Module eingesetzt werden, welche sich einzeln zurückspülen lassen. Voraussetzung dafür ist, dass die Deckschichtausbildung sich in axiale Richtung entlang mehrerer Module analog zu der eines einzigen langen Moduls verhält. Des Weiteren könnte die Einflussnahme auf die Deckschichtverteilung durch Anpassung des Kapillardurchmessers geprüft werden.

10.4 Empfehlungen für die Interpretation von Filtrationsdaten

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass bereits die Änderung der Permeabilität der Membran oder die Verengung des Kapillardurchmessers durch Ausbildung eines Filterkuchens zu einer nicht-einheitlichen örtlichen Veränderung des Fluxes in den Membrankapillaren führen. Lokalen Flussänderungen in bestimmten Teilen der Membrankapillare liegen somit nicht zwangsläufig dort befindliche Ablagerungen zugrunde, was eine wichtige Erkenntnis für die Interpretation von Filtrationsdaten darstellt.

Die Beurteilung und Quantifizierung des Foulings von UF-Membranen wird gemeinhin auf Grundlage des TMP, als Differenz zwischen dem filtratseitigen Druck und dem arithmetischen Mittel aus Kapillareingangs- und -ausgangsdruck und dessen Veränderungen während der Filtration vorgenommen. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass für Kapillarmembranen wichtige Informationen über Natur und Ausmaß des Foulings verloren gehen, wenn bei der Beurteilung von Filtrationsdaten der axiale Druckverlust keine Beachtung findet. Die alleinige Betrachtung des TMP erlaubt es nicht, zwischen der tatsächlichen Abnahme der Membranpermeabilität (Anstieg des radialen Druckverlustes) und einem Anstieg des axialen Druckverlustes, z. B. durch Ablagerungen oder totale Verblockung des Kapillarquerschnitts, zu unterscheiden. Eine Aussage über den tatsächlichen Zustand Membran ist so nicht möglich. Ferner eignet sich der TMP, wie in der Praxis beim Einsatz von Kapillarmembranen weit verbreitet, wenig zur Abschätzung des Energieverbrauches des UF-Prozesses, da durch die Mittelung des Ein- und Ausgangsdruckes der Kapillare eine erhebliche Unterschätzung des tatsächlich durch die Feedpumpe aufzubringenden Druckes möglich ist. Nur eine Verwendung des Eingangsdruckes der Kapillare kann dabei realistische Ergebnisse liefern.

Auch hinsichtlich der hydraulischen Reversibilität von Foulingvorgängen in in-out Kapillarmembranen zeigte sich, dass für dessen Beurteilung die alleinige Betrachtung von TMP- bzw. Permeabilitätsverläufen nur unzureichende Informationen liefern kann. So lässt sich nicht zwischen tatsächlich hydraulisch irreversibler Verblockungen, z. B. durch Adsorption organischer Stoffe oder anorganischer Ausfällungen in der Membranstruktur, und lediglich unzureichender Zugänglichkeit einzelner Membrankompartimente für den Rückspülstrom unterscheiden. Jene könnte auch durch Ablagerungen im Kapillarraum verursacht sein und durch Wahl einer geeigneten Rückspülstrategie behoben werden.

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Messaufbau liefert daher wichtige und bisher unbekannte Erkenntnisse für den Betrieb von UF-Anlagen mit in-out Kapillarmembranen und die Interpretation der erhaltenen Prozessdaten. Für den Betrieb von Großanlagen in der Praxis sollte bei der Beurteilung von Filtrationsdaten unbedingt der axiale Druckverlust Beachtung finden. Denn bereits dadurch kann Fouling in Folge von Ablagerungen im Kapillarraum oder totale Verblockung des Kapillarquerschnitts erkannt und darauf durch Anpassung der Betriebs- und Spülbedingungen reagiert werden.

10.5 Bewertung des Potentials des Membranhybridverfahrens zum Einsatz in der kommunalen Trinkwasseraufbereitung

Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die der klassischen Aufbereitung nachgeschaltete Verfahrenskombination inline-Flockung-UF auf ihre Leistungsfähigkeit, zur Verringerung der Konzentration der NOM bei der Aufbereitung reduzierter, huminstoffreicher Grundwässer zu untersuchen. Die erlangten Erkenntnisse zeigen, dass das Hybridverfahren ein hohes Potential zur Entfernung makromolekularer NOM-Bestandteile, wie den Huminstoffen, aufweist. So kann diese Verfahrenskombination eine vielversprechende Lösung für Anwendungen bieten, welche die Verringerung der UV-Absorption des Wassers, z. B. zur Vorbehandlung vor einer UV-Desinfektion oder einer Adsorptionsstufe, oder der Gelbfärbung, z. B. aufgrund von Grenzwertüberschreitungen für den SAK₄₃₆ oder Kundenbeschwerden, zum Ziel haben.

Die Kombination einer inline-Flockung mit einer nachgeschalteten UF zeigt diverse Synergien: Durch die Vorbehandlung des Wassers werden die gelösten organischen Stoffe spezifisch in den Flocken gebunden und in eine mit der porösen Membran abtrennbare Form überführt, womit sich der Rückhalt des Membranverfahrens für diese Stoffe erhöht. Gleichzeitig weisen die Huminstoffe auch das größte Foulingpotential innerhalb der NOM reduzierter Grundwässer auf, weshalb sich durch die vorhergehende Flockung das irreversible Membranfouling erheblich verringern lässt und einen nachhaltigen Betrieb begünstigt. Die Separation der Flocken durch eine poröse Membran zeichnet sich im Vergleich zu anderen Verfahren zur Flockenabtrennung zudem durch einen vergleichsweise geringen Flächenbedarf aus. Da es sich um ein der klassischen Aufbereitung nachgeschaltetes Verfahren handelt, werden die bestehenden Anlagen nicht beeinflusst. Zusätzlich stellen UF-Membranen eine Barriere für hygienische Kontaminationen dar.

So kann die Verfahrenskombination Flockung-UF im Vergleich zu Alternativverfahren (z. B. Nanofiltration, Aktivkohleadsorption, Ionenaustausch, Oxidation) einige Vorteile bieten: Im Gegensatz zu dichten Membranen kommt die UF mit Betriebsdrücken deutlich < 1 bar aus und erzeugt somit wesentlich geringere Energieverbräuche. Da bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer bereits Eisenschlamm anfällt, existiert bei vielen Versorgern, zumindest bei Einsatz von FeCl_3 , bereits ein Entsorgungsweg, über den der zusätzlich anfallende FM-Schlamm beseitigt werden kann. Im Gegensatz zu Adsorbentien, wie Aktivkohle, ist, auch aufgrund der vergleichsweise geringen nötigen Dosierung, mit wesentlich geringeren Betriebsmittelkosten zu rechnen. Mithilfe des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modells kann zudem die zum Erreichen einer bestimmten Ablaufkonzentration benötigte FM-Dosierung berechnet und relativ einfach in die Prozesssteuerung integriert werden. So kann mit der entsprechenden online-Messtechnik im Zulauf der Anlage oder dem Hinterlegen der Analysewerte von Einzelbrunnen eine frachtproportionale Dosierung des Flockungsmittels realisiert und so der Betriebsmitteleinsatz und der Schlammanfall minimiert werden. Durch die bei allen untersuchten Wässern nur geringfügigen Unterschiede in der NOM-Entfernung zwischen den

untersuchten Flockungsmittel (FeCl_3 , AlCl_3), können bei der Auswahl des FM in der Praxis andere Aspekte wie Temperatursensitivität, öffentliche Akzeptanz, Möglichkeiten der Schlamm Entsorgung oder auch die Beeinflussung des Filtrationsverhaltens bei der UF einbezogen werden.

Im Rahmen von Pilotversuchen mit verschiedenen aufbereiteten Grundwässern konnte gezeigt werden, dass sich, bei optimierten Betriebs- und Rückspülbedingungen, Filtratausbeuten von 97 bis 98 % realisieren lassen. So sind auch eine Kapazitätserweiterung der Wassergewinnung und ein Mehraufwand für die zusätzliche Förderung des benötigten Spülwassers in den meisten Fällen zu vernachlässigen. Trotz der hohen Ausbeute konnte mit allen betrachteten Wässern ein langfristiger Betrieb bei hoher Permeabilität auf geringem TMP-Niveau gewährleistet und die Anlage für einen Zeitraum von mehreren Tagen auf konstantem Niveau ohne die Notwendigkeit für eine chemische Reinigung betrieben werden. Die Entfernungsleistung zeigte sich dabei weitgehend unabhängig von den Betriebsbedingungen, so dass eine dauerhafte und stabile Ablaufqualität erreicht wurde. Durch Berechnung der Entfernungsleistung mit Hilfe des Modells konnte in Pilotversuchen, auch bei schwankender Beschaffenheit des Zulaufwassers, eine konstante Ablaufqualität unter Einhaltung des jeweils vorher definierten Zielwerts erreicht werden.

Zu bemerken ist, dass das Wasser durch die saure Wirkung des Flockungsmittels fast immer in den Calcit-lösenden Bereich verschoben wird und damit zwangsläufig eine Nachentsäuerung vor der Abgabe ins Netz erfolgen muss. Grenzen des Verfahrens bestehen zudem im Vorhandensein eines nicht-flockbaren Anteils einerseits, welcher im neutralen pH-Bereich 37 - 47 % für den TOC, 36–39 % für den SAK_{254} und bei 21–26 % für den SAK_{436} beträgt. Es konnte zwar gezeigt werden, dass dieser Anteil pH-abhängig ist und sich durch Absenken des pH-Wertes bei der Flockung auf deutlich kleinere Werte verringern lässt. Ob der Betriebsmitteleinsatz für die pH-Wert-Absenkung der zumeist enormen Wasservolumina, welche zudem häufig eine hohe Pufferkapazität aufweisen, sowie der steigende Aufwand für die Nachentsäuerung des Wassers durch die erhöhte NOM-Entfernung ökonomisch und ökologisch gerechtfertigt werden kann, muss Bestandteil einer Einzelfallbetrachtung unter den jeweiligen Randbedingungen des Versorgungsunternehmens sein.

Zur Entfernung mittlerer und niedermolekularer organischer Stoffe geringer Ladungsdichten zeigt die hier untersuchte Verfahrenskombination nur ein geringes Potential. Für die Entfernung dieser Substanzklassen sind andere Verfahren, wie z. B. die Adsorption an Aktivkohle oder die Nanofiltration erforderlich.

Anhang

Abkürzungen und Einheiten

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i>)	Lf	Leitfähigkeit
AHS	Aldrich Huminsäuren	MF	Mikrofiltration
AOC	Assimilierbarer organischer Kohlenstoff	MW	Modellwasser
AOP	<i>Advanced Oxidation Process</i> (Weitergehende Oxidationsverfahren)	MWCO	Molekulare Ausschlussgrenze (engl. <i>molecular weight cut-off</i>)
BDOC	Bioverfügbarer gelöster organischer Kohlenstoff (engl. <i>biodegradable dissolved organic carbon</i>)	n.b.	Nicht bestimmt
BW	Hydraulische Rückspülung (engl. <i>backwash</i>)	NF	Nanofiltration
CA	Celluloseacetat	NOM	Natürliche organische Stoffe (engl. <i>natural organic matter</i>)
CEB	Chemisch-unterstützte Rückspülung (engl. <i>chemical enhanced backwash</i>)	OCD	Detektion des organischen Kohlenstoffes (engl. <i>organic carbon detection</i>)
CIP	Intensive chemische Membranreinigung (engl. <i>cleaning in place</i>)	OW	Oberflächenwasser
DBP	Desinfektionsnebenprodukt (engl. <i>disinfection by-product</i>)	PACl	Polyaluminiumchlorid
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (engl. <i>dissolved organic carbon</i>)	PAK	Pulverförmige Aktivkohle
EPS	Extra-zelluläre polymere Substanzen (engl. <i>extracellular polymeric substances</i>)	PARAFAC	Parallele Faktorenanalyse (engl. <i>parallel factor analysis</i>)
FA	Fulvinsäure (engl. <i>fulvic acid</i>)	PES	Polyethersulfon
FEEM	Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Matrix (engl. <i>fluorescence excitation emission matrix</i>)	PP	Polypropylen
FHM	Flockungshilfsmittel	PS	Polysulfon
FM	Flockungsmittel	PVDF	Polyvinylidenfluorid
FZ	Filtrationszyklus/-zyklen	REM	Rasterelektronenmikroskopie
GAK	Granulierte Aktivkohle	RHS	Roth Huminsäuren
GW	Grundwasser	RMSE	Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (engl. <i>root mean squared error</i>)
HA	Huminsäure (engl. <i>humic acid</i>)	RSM	Response Surface Methode
HPI	Hydrophiler organischer Kohlenstoff (engl. <i>hydrophilic organic carbon</i>)	RO	Umkehrosmose (engl. <i>reverse osmosis</i>)
HPO	Hydrophober organischer Kohlenstoff (engl. <i>hydrophobic organic carbon</i>)	SEC	Größenausschlusschromatographie (engl. <i>size exclusion chromatography</i>)
HS	Huminstoffe	SMP	Gelöste mikrobielle Ausscheidungsprodukte (engl. <i>soluble microbial products</i>)
IEP	Isoelektrischer Punkt	SRNOM	Suwannee River NOM
IHSS	International Humic Substances Society	TPI	Transphiler organischer Kohlenstoff (engl. <i>transphilic organic carbon</i>)
LC-OCD	Größenausschlusschromatographie mit Kohlenstoffdetektion (engl. <i>liquid chromatography – organic carbon detection</i>)	TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (engl. <i>total organic carbon</i>)
		UF	Ultrafiltration
		UMFI	Unified Membrane Fouling Index
		UVD	UV-Detektion
		z. B.	Zum Beispiel

Formelzeichen

Lateinische Symbole

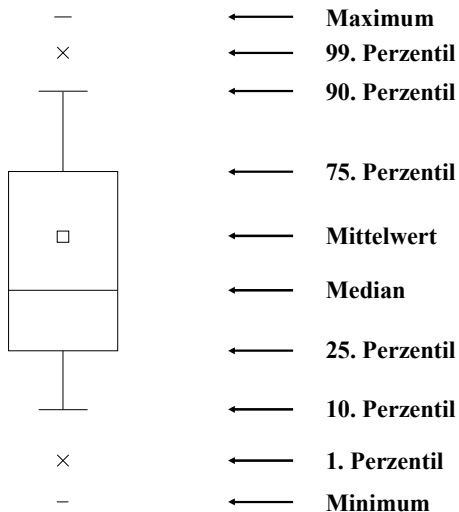
a_i	-	Nicht flockbarer Anteil Parameter i	m_i	pH ⁻¹	Relative Abnahme Parameter i im pH-Modell in Abhängigkeit zu pH _R
A_M	m ²	Membranfläche	n	-	Anzahl (Datenpaare)
b_i	mg TOC · mmol(Fe ³⁺) ⁻¹ · L ⁻¹ · mg · m	Flockungsrate Parameter i	n_i	-	y-Achsenabschnitt Parameter i im pH-Modell
c_i	mol · L ⁻¹	Stoffmengenkonzentration Stoff i	p	N · m ⁻² = Pa = 10 ⁵ bar	Druck
c_{F,i}	mol · L ⁻¹	Stoffmengenkonzentration Stoff i im Feed	Δp_{DS}	N · m ⁻²	Druckverlust Deckschicht
c_{FM,spez}	mmol · L · mg ⁻² · m ⁻¹	Spezifische FM-Dosierung	pH_R	-	pH-Wert nach Flockung
c_{P,i}	mol · L ⁻¹	Stoffmengenkonzentration Stoff i im Filtrat	q	mg · m ⁻²	TOC-Beladung der Membranoberfläche
d	m	Durchmesser	q_{max}	mg · m ⁻²	TOC-Maximalbeladung in Langmuir Isothermengleichung
d_{25i}	kDa = kg · mol ⁻¹	Molekülgröße Parameter i, welche von 25 % des Gesamtgehaltes i unterschritten wird	R_d	m ⁻¹	Foulingwiderstand
d_{50i}	kDa = kg · mol ⁻¹	Mittlere Molekülgröße bzgl. Parameter i	R_i	-	Rückhalt einer Membran für einen Stoff/Parameter i
d_{75i}	kDa = kg · mol ⁻¹	Molekülgröße Parameter i, welche von 75 % des Gesamtgehaltes i unterschritten wird	R_{irr}	m ⁻¹	Irreversibler Foulingwiderstand
d_p	m	Porendurchmesser	R_f	m ⁻¹	Filtrationswiderstand
H	m	Deckschichthöhe	R_m	m ⁻¹	Membranwiderstand
I	mmol · L ⁻¹	Ionenstärke	R_{rev}	m ⁻¹	Reversibler Foulingwiderstand
J	L · m ⁻² · h ⁻¹	Flussrate/Filtratflux	R_P	-	Pearson Korrelationskoeffizient
J₀	L · m ⁻² · h ⁻¹	Reinstwasserflux	R_S	-	Spearman Korrelationskoeffizient
J_S	L · m ⁻² · h ⁻¹	Filtratflux bei Standardtemperatur (meist 20 °C)	SAK₂₅₄	m ⁻¹	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (UV-Absorption)
K_{B 8,2}	mmol · L ⁻¹	Basekapazität bis pH 8,2	SAK₄₃₆	m ⁻¹	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm (wahre Färbung)
K_L	L · mg ⁻¹	Langmuir Koeffizient	SSAK₄₃₆	L · mg ⁻¹ · m ⁻¹	Spezifische Färbung (SAK ₄₃₆ /DOC)
K_{S 4,3}	mmol · L ⁻¹	Säurekapazität bis pH 4,3	SSK₂₅₄	m ⁻¹	Spektraler Schwächungskoeffizient bei 254 nm (unfiltriert)
K_w	L · m ⁻² · h ⁻¹ · bar ⁻¹	(Membran-) Permeabilität	SSK₄₃₆	m ⁻¹	Spektraler Schwächungskoeffizient bei 436 nm (unfiltriert)
K_{w,0}	L · m ⁻² · h ⁻¹ · bar ⁻¹	Reinstwasserpermeabilität			
M	g · mol ⁻¹	Molmasse			

SUVA	$L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$	Spezifische UV-Absorption	\dot{V}_F	$m^3 \cdot h^{-1}$	Feedvolumenstrom
TMP	bar	Transmembrane Druckdifferenz (engl. <i>trans-membrane pressure</i>)	\dot{V}_P	$m^3 \cdot h^{-1}$	Filtratvolumenstrom
			\dot{V}_R	$m^3 \cdot h^{-1}$	Retentatvolumenstrom
T	°C	Temperatur	V	m^3	Volumen
T_S	°C	Standardtemperatur (meist 20 °C)	V_F	m^3	Feedvolumen
tbw	s	Rückspülzeit	V_{FS}	$m^3 \cdot g(Me^{3+})^{-1}$	Spezifisches Feststoffvolumen
t_F	min	Filtrationszeit	V_{f,spez}	$L \cdot m^{-2}$	Spezifisches Filtratvolumen
t_R	min	Retentionszeit	V_P	m^3	Filtratvolumen
u	$m \cdot s^{-1}$	Leerrohrgeschwindigkeit	V_R	m^3	Retentatvolumen
UMFI_{ges}	$m^2 \cdot L^{-1}$	Unified Membrane Fouling Index des Gesamtfoulings	w	%	Massenanteil
UMFI_{hi}	$m^2 \cdot L^{-1}$	Unified Membrane Fouling Index des hydraulisch irreversiblen Foulings	WCF	%	Filtratausbeute (engl. <i>water conversion factor</i>)
\dot{V}	$m^3 \cdot h^{-1}$	Volumenstrom	z_i	-	Rangplatz Datenpaar in Spearman Korrelationsanalyse

Griechische Symbole

α	m^{-2}	Spezifischer Deckschichtwiderstand	$\beta_{P,i}$	$mg \cdot L^{-1}$	Massenkonzentration Stoff i im Filtrat
α'	$m \cdot kg^{-1}$	Massenbezogener Deckschichtwiderstand	η	$N \cdot s \cdot m^{-2} = Pa \cdot s$	Dynamische Viskosität
β_i	$mg \cdot L^{-1}$	Massenkonzentration Stoff i	Θ	°	Kontaktwinkel
$\beta_{F,i}$	$mg \cdot L^{-1}$	Massenkonzentration Stoff I im Feed	κ_{25°	$\mu S \cdot cm^{-1}$	Elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C
			ϕ	-	Äquivalenzfaktor (normierte Pufferkapazität)

Bedeutung der Symbole der Box-Whisker-Plots



Abbildungen

Abbildung 2.1: Schematische Abbildung der Trinkwassergewinnung aus reduziertem Grundwasser mit möglichen Eintragswegen natürlicher organischer Stoffe	3
Abbildung 2.2: Gleichgewichtskonzentrationen verschiedener Eisen- (links) bzw. Aluminiumspezies (rechts) gegen amorphes FeOOH bzw. Al(OH) ₃ als feste Phase (T = 25 °C; I = 0 mmol·L ⁻¹) (Gleichgewichtskonstanten aus Bratby, 2008; Dittmann, 1990; Duan und Gregory, 2003; Edzwald und Tobiasson, 1999; Grohmann und Nissing, 1985; Martell und Motekaitis, 1992; Morel und Hering, 1993; Stumm und Morgan, 1996; Fehlerbalken zeigen Schwankungsbreiten der Literaturdaten).....	12
Abbildung 2.3: Mögliche Mechanismen der Flockung von NOM durch dreiwertige Metallsalze (nach Dittmann, 1990; Duan und Gregory, 2003; Matilainen et al., 2010; Jarvis et al., 2004).....	13
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Membranprozesses und der auftretenden Teilströme.....	19
Abbildung 2.5: Dimensionen und Definitionen ausgewählter gelöster und partikulärer Wasserinhaltsstoffe sowie Arbeitsbereiche verschiedener Filtrationsverfahren (nach Crittenden (2012), Hoffmann und Kammer (2010), Lead und Wilkinson (2006), Melin und Rautenbach (2007) zusammengestellt von Schulz (2012))	20
Abbildung 2.6: Mögliche Strömungsmilieus beim Betrieb von UF-Membranen: a) dead-end-Modus, b) cross-flow-Modus	23
Abbildung 2.7: Typischer Verlauf der Permeabilität über das Filtratvolumen einer dead-end betriebenen Membrananlage mit Rückspülungen (BW) und chemischer Reinigung (CEB) sowie dem korrespondierenden hydraulisch/chemisch reversiblen und irreversiblen Fouling	26
Abbildung 2.8: Mögliche Foulingmechanismen poröser Membranen (nach Melin und Rautenbach, 2007).....	28
Abbildung 2.9: Schematische Abbildung der Auswirkungen einer inline-Flockung auf das Fouling von porösen Membranen (verändert nach Wiesner und Lainé, 1996).....	35
Abbildung 4.1: Art, ungefähre regionale Herkunft und mittlere Konzentration der organische Summenparameter der untersuchten Wässer (GW – Grundwasser; OW – Oberflächenwasser, MW – Modellwasser; RHS – Roth Huminsäure; SRNOM – Suwannee River NOM; AHS – Aldrich Huminsäure)	39
Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Amicon®-Membranfiltrationsanlage im Labormaßstab	43
Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der vollautomatischen Ultrafiltrationspilotanlage.....	46
Abbildung 5.1: In Fraktionierungsversuchen ermittelte Größenverteilung der organischen Summenparameter (DOC, DOC _{HS} , SAK ₂₅₄ und SAK ₄₃₆) in ausgewählten Wässern (* DOC der Huminstofffraktion nach Huber et al. (2011) quantifiziert mittels ChromCalc-Software)	57
Abbildung 5.2: Exemplarische LC-OCD-UVD-Chromatogramm jeweils eines in dieser Arbeit verwendeten aufbereiteten Grundwassers (GW5), Oberflächenwassers (OW1) und Modellwassers (MW3) mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011)...	60
Abbildung 5.3: Exemplarische Darstellung der Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Matrizen (FEEM) verschiedener in dieser Arbeit verwendeter Wässer: a) Grundwasser (GW5); b) Oberflächenwasser (OW1); c) Modellwasser (MW3) (jeweils normiert auf die Maximale Intensität).....	61
Abbildung 5.4: Korrelationsanalyse (Spearman) ausgewählter Parameter aller in dieser Arbeit verwendeter natürlicher Wässer (ohne Modellwässer); die Hintergrundfarbe des jeweiligen Diagrammes indiziert die Größe des Rangkorrelationskoeffizienten nach	

Spearman (R_s), welcher als R zusammen mit dem Signifikanzniveau (p-Wert) in jedem Diagramm angegeben ist (SColor = SSAK ₄₃₆)	62
Abbildung 6.1: Rückhalt der organischen Summenparameter DOC, SAK ₂₅₄ und SAK ₄₃₆ verschiedener Wässer bei der alleinigen Ultrafiltration mit Membranen verschiedener MWCO: 150 kDa (oben), 20 kDa (mitte) und 100 kDa (unten) (Mittelwerte \pm Min/Max; n = 1-20; n.B. = nicht bestimmt)	66
Abbildung 6.2: In statischen Adsorptionstests (pH = 7,0 \pm 0,1; T = 20 °C) ermittelte Gleichgewichtsbelastungen aller verwendeten Membranen mit Modellhuminsäuren in Reinstwasser (HS) und vor einem ionischen Hintergrund aus 2,4 mmol·L ⁻¹ NaCl und 1,6 mmol·L ⁻¹ CaCl ₂ (HS + Ca ²⁺) zusammen mit, an die experimentellen Daten angepassten, Langmuir-Isothermen (\pm Min/Max)	68
Abbildung 6.3: Einfluss der statischen Adsorption (pH = 7,0 \pm 0,1; T = 20 \pm 2 °C) von Huminsäuren (RHS) in Reinstwasser (HS) und vor einem ionischen Hintergrund aus 2,4 mmol·L ⁻¹ NaCl und 1,6 mmol·L ⁻¹ CaCl ₂ (HS + Ca ²⁺) nach Gleichgewichtseinstellung bei verschiedenen Startkonzentrationen ($\beta_{DOC,0}$) auf die Permeabilität ausgewählter Membranen (\pm Min/Max)	70
Abbildung 6.4: Gesamtfouling (oben: UMFI _{ges}) und hydraulisch irreversibles Fouling (unten: UMFI _{hi}) aller verwendeter Wässer bei der Ultrafiltration mit PES-Membranen unterschiedlichen MWCOs. Linke Balken: 150 kDa; mittlere Balken: 20 kDa; rechte Balken: 100 kDa (Mittelwerte; n = 1-5)	71
Abbildung 6.5: Streudiagrammmatrix der Korrelationen (Pearson) des UMFI _{ges} und des UMFI _{hi} mit ausgewählten Parametern der in dieser Arbeit verwendeten Grundwässer bei der UF mit Membranen verschiedenen MWCOs; die Hintergrundfarbe des jeweiligen Diagrammes indiziert die Höhe des Korrelationskoeffizienten nach Pearson (R_p), welcher als R zusammen mit dem Signifikanzniveau (p-Wert) in jedem Diagramm angegeben ist	73
Abbildung 7.1: LC-OCD-UVD-Chromatogramme (links) und -Differenzchromatogramme (rechts) von GW3 bei variierenden Fe ³⁺ -Konzentrationen und anschließender UF mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011) (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,spez} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; T = 20 \pm 2 °C) (\pm Min/Max) (1 mg Fe ³⁺ ·L ⁻¹ = 0,018 mmol Fe ³⁺ ·L ⁻¹)	77
Abbildung 7.2: Verhältnis des TOC-Rückhaltes zum Rückhalt der UV-Absorption (SAK ₂₅₄ , links) bzw. der Färbung (SAK ₄₃₆ , rechts) durch das Membranhybridverfahren unter Einbeziehung aller Laborversuche, aller verwendeten Wässer sowie FeCl ₃ und AlCl ₃ als FM bei variierenden Konzentrationen zwischen 0,00 und 1,07 mmol Me ³⁺ ·L ⁻¹ (n = 128; Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,spez} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; T = 20 \pm 2 °C) (\pm Min/Max)	79
Abbildung 7.3: Einfluss der FM-Dosierung bei Verwendung von FeCl ₃ auf die relative Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK ₂₅₄ (Mitte) und SAK ₄₃₆ (rechts) verschiedener Wässer während der Verfahrenskombination Flockung-UF (1 mg Fe ³⁺ ·L ⁻¹ = 0,018 mmol Fe ³⁺ ·L ⁻¹)	80
Abbildung 7.4: Vergleich des Rückhalts der Flockungsmittel FeCl ₃ und AlCl ₃ für die organischen Summenparameter TOC (links), SAK ₂₅₄ (Mitte) und SAK ₄₃₆ (rechts) bei jeweils gleicher molarer Dosierkonzentration während der Verfahrenskombination Flockung-UF (n = 67; $c_{FM} = 0,018 - 1,074 \text{ mmol Me}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$; Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,spez} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; T = 20 \pm 2 °C) (\pm Min/Max)	82
Abbildung 7.5: Einfluss des pH-Wertes auf die relative Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK ₂₅₄ (Mitte) und SAK ₄₃₆ (rechts) bei Flockung von GW3 mit FeCl ₃ (oben) und AlCl ₃ unten bei variierenden FM-Konzentrationen während des Membranhybridverfahrens Flockung-UF (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,spez} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; T = 20 \pm 2 °C) (\pm Min/Max)	83

- Abbildung 7.6: Relative Steigerung der Entfernungsleistung (Referenz: Versuch bei gleicher FM-Konzentration ohne pH-Wert-Absenkung) der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) verschiedener Wässer in Abhängigkeit zum resultierenden pH-Wert nach der Flockung bei der Verfahrenskombination Flockung-UF (n = 50; Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f, \text{spez}} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) (\pm Min/Max) (schwarz: FeCl₃; weiß: AlCl₃)..... 85
- Abbildung 7.7: Modellierte und gemessene normierte Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) in Abhängigkeit zur spezifischen, nach der SUVA gewichteten Flockungsmitteldosierung in Labor- und Pilotversuchen unter Verwendung von FeCl₃ mit verschiedenen aufbereiteten Grundwässern und einem Oberflächenwasser bei der Verfahrenskombination Flockung-UF (n = 172-188; pH \geq 7,0) (Einheit $\text{SUVA}_0 = \text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) 87
- Abbildung 7.8: Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) im Zulaufwasser (Feed) und Filtrat (Filtr.) bei kontinuierlichen UF-Pilotbetrieb und auf die Zulaufqualität des Wassers angepasster FM-Dosierung (Membran: inge multibore®; 100 kDa; Versuchsbedingungen: 10-53 FZ; FM = FeCl₃; Filtration: $t_F = 90-120 \text{ min}$; $J = 80-120 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; bottom-up; Rückspülung: $t_{BW} = 20-40 \text{ s}$; $J = 230 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; top-out) 90
- Abbildung 7.9: Vergleich der gemessenen und berechneten pH-Werte aller unbehandelten Wässer sowie nach Flockung mit FeCl₃ (links) bzw. AlCl₃ (rechts) und anschließender UF in Laborversuchen ohne und mit vorheriger Absenkung des pH-Wertes ($C_{FM} = 0,00-0,65 \text{ mmol Me}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_{HCl} = 0,00-1,83 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) (\pm Min/Max). 92
- Abbildung 7.10: Vergleich der gemessenen und modellierten normierten Konzentrationen der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) in Labor- und Pilotversuchen unter Verwendung von FeCl₃ als Flockungsmittel mit allen in dieser Arbeit verwendeten, aufbereiteten Grundwässern bei der Verfahrenskombination Flockung-UF (n = 256-327; $\text{pH}_R \geq 5,5$)..... 93
- Abbildung 8.1: Verlauf der auf die Anfangspermeabilität des Versuches bezogenen Permeabilität über das spezifische Filtratvolumen bei der UF von GW6.4 ohne Dosierung von Flockungsmittel (links) und bei Dosierung von $7,0 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ (rechts) in Versuchen mit jeweils 14 Filtrationszyklen 97
- Abbildung 8.2: Gesamtfoulingwiderstand R_d in Abhängigkeit zur spezifischen, flächenbezogenen Feststoffmasse auf der Membranoberfläche bei Einsatz von FeCl₃ (links) und AlCl₃ (rechts) als Flockungsmittel unter Verwendung zwei verschiedener UF-Membranen: Nadir UP150 (MWCO: 150 kDa) (oben) und inge multibore® 0.9 (MWCO: 100 kDa) (unten). Die Steigung der linearen Regression (ohne eingekreiste Datenpunkte) entspricht dem massenbezogenen Deckschichtwiderstand α' in $10^{14} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 100
- Abbildung 8.3: Links - Gesamtfoulingwiderstand R_d in Abhängigkeit zur flächenbezogenen Feststoffmasse in Pilotversuchen (Membran: inge multibore® 0.9; FM: FeCl₃) differenziert nach dem Niveau des mittleren TMP; Rechts - Massenbezogener Deckschichtwiderstand α' in Abhängigkeit zum mittleren Druckniveau (TMP) bei der UF (Membran: inge multibore® 0.9; FM: FeCl₃) in 13 unabhängigen Versuchen mit GW6.4 bei ähnlichen Betriebs- und Flockungsbedingungen 103
- Abbildung 8.4: Exemplarischer Verlauf des massenbezogenen Deckschichtwiderstandes α' und des Transmembrandruckes in Abhängigkeit zum spezifischen Filtratvolumen innerhalb eines Filtrationszyklus in Pilotversuchen (Membran: inge multibore® 0.9) bei Einsatz von FeCl₃ (links) und AlCl₃ (rechts)..... 104
- Abbildung 8.5: Hydraulisch irreversibles Fouling (UMFI_{hi}) ausgewählter Wässer (links: GW2; Mitte: GW4; rechts: MW2) bei der UF ohne FM-Dosierung und bei Dosierung verschiedener Konzentrationen von FeCl₃ bzw. AlCl₃ (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$;) (\pm Min/Max)..... 105

- Abbildung 8.6: Auf das hydraulisch irreversible Fouling des unbehandelten Wassers ($UMFI_{hi,0}$) bezogener $UMFI_{hi}$ der Wässer nach Flockung bei der UF (Amicon[®]-Membranfiltrationsanlage; Membran: Nadir UP150) in Abhängigkeit zur spezifischen auf den Feed-TOC bezogenen und nach der $SUVA_0$ gewichteten molaren FM-Dosierung unter Einsatz von $FeCl_3$ (links) bzw. $AlCl_3$ (rechts) ($T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$) (\pm Min/Max) 106
- Abbildung 8.7: Korrelation des $UMFI_{hi}$ mit TOC-Konzentration (links oben), SAK_{254} (rechts oben), SAK_{436} (unten links) und $SUVA$ (unten rechts) verschiedener Wässer nach der inline-Flockung (FM: $FeCl_3$ bzw. $AlCl_3$; $c_{FM} = 0,00\text{--}0,22 \text{ mmol Me}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$) bei der UF (Amicon[®]-Membranfiltrationsanlage; Membran: Nadir UP150; $T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 3$) 108
- Abbildung 9.1: Modellierung der Strömungsbedingungen in einer permeablen Kapillare; Links: Mittlere axiale Überströmgeschwindigkeit und Filtratflux über die Kapillarlänge bei einem Gesamtflux von $90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; Rechts: Stromlinien eines reinen Fluides innerhalb der Membrankapillare ($d = 0,9 \text{ mm}$; $J = 90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) (nach Pohl, 2016) 112
- Abbildung 9.2: Axialer Druckverlust (abzüglich hydrostatischer Druckdifferenzen) bei Durchströmung der inge multibore[®] 0.9 Kapillarmembran mit Reinstwasser bei Betrieb ohne (*forward-flush*) (links) und mit Filtration (rechts) bei verschiedenen Volumenströmen sowie der theoretische Druckverlust nach Hagen-Poiseuille (links) bzw. modelliert (vgl. Abschnitt 4.7.2) (rechts)..... 114
- Abbildung 9.3: Gemessene (Rauten) und modellierte (Linien) Fluxverteilung über die Kapillarlänge in den Modulsegmenten unter variierendem Gesamtflux bei der Filtration mit Reinstwasser mit Beschickung des Moduls von unten (links: *bottom-up*) bzw. von oben (rechts: *top-down*) 115
- Abbildung 9.4: Gemessene tatsächliche Fluxverteilung über die Kapillarlänge in den Modulsegmenten unter variierendem mittlerem Gesamtflux bei der Rückspülung mit Reinstwasser nach oben (links: *top-out*) bzw. nach unten (rechts: *bottom-out*) aus dem Modul 116
- Abbildung 9.5: Schematische Darstellung (links), modellierte relative Fluxdifferenzen (Mitte) (normiert auf das Standardmodell, vgl. Abschnitt 4.7.2) sowie Drücke am Kapillarein- und -ausgang zusammen mit dem axialen Druckverlust über die Kapillare (rechts) bei verschiedenen hypothetischen Foulingmechanismen (a-c) 118
- Abbildung 9.6: Gemessene relative Fluxdifferenzen in den Membransegmenten zu verschiedenen Zeitpunkten des Filtrationszyklus in Abhängigkeit zur normierten Kapillarlänge in einem Versuch ohne FM-Dosierung (links) und mit einer FM-Dosierung von $9,6 \text{ mg Fe}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\approx 0,172 \text{ mmol Fe}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$) (rechts) (Versuchsbedingungen: GW6.4; 1. FZ; FM = $FeCl_3$; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; *bottom-up*) 120
- Abbildung 9.7: Gemessene Drücke am Kapillarein- und -ausgang zusammen mit dem axialen Druckverlust über die Kapillarlänge in Abhängigkeit zum spezifischen Filtratvolumen in einem Versuch ohne FM-Dosierung (links) und mit einer FM-Dosierung (rechts) von $9,6 \text{ mg Fe}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\approx 0,172 \text{ mmol Fe}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$) (Versuchsbedingungen: GW6.4; 1. FZ; FM = $FeCl_3$; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; *bottom-up*)..... 121
- Abbildung 9.8: Gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) über die Kapillarlänge am Versuchsende in neun unabhängigen Versuchen bei einer FM-Dosierung von $6,0 \pm 0,6 \text{ mg Fe}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\approx 0,107 \pm 0,011 \text{ mmol Fe}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$) und identischen Versuchsbedingungen (GW6.4; 3 FZ; FM = $FeCl_3$; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; *bottom-up*) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 9$) 122
- Abbildung 9.9: Normierte Permeabilität und trans-membrane Druckdifferenz (TMP) (oben) und Verlauf der absoluten Fluxe in den Einzelsegmenten (unten) in Abhängigkeit zum spezifischen Filtratvolumen während der Filtration in einem Versuch mit einer FM-

- Dosierung von $5,7 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,102 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) (Versuchsbedingungen: GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl_3 ; Filtration: $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; bottom-up; Rückspülung: $t_{BW} = 60 \text{ s}$; $J = 230 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; top-out)..... 128
- Abbildung 9.10: Gemessene, auf den Reinstwasserflux vor dem Versuch normierte Fluxdifferenzen in den Modulsegmenten bei der Rückspülung (BW) (links) und Drücke am Kapillarein- und -ausgang zusammen mit dem axialen Druckverlust über die Kapillarlänge in Abhängigkeit zum spezifischen Filtratvolumen (rechts) in einem Versuch mit einer FM-Dosierung von $5,7 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,102 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) (Versuchsbedingungen: GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl_3 ; Filtration: $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; bottom-up; Rückspülung: $t_{BW} = 60 \text{ s}$; $J = 230 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; top-out) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 3$) 129
- Abbildung 9.11: Gemessene relative Fluxdifferenzen während der Rückspülung (links) und nach der Rückspülung zum Start eines Filtrationszyklus (rechts) in den vier Modulsegmenten (S1 - S4) (jeweils normiert auf den gemessenen Reinstwasserflux bei Rückspülung bzw. Filtration vor dem Experiment) bei Einsatz von FeCl_3 (oben) bzw. AlCl_3 (unten) in unterschiedlichen Konzentrationen (Versuchsbedingungen: GW6.4; 3 FZ; Filtration: $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; bottom-up; Rückspülung: $t_{BW} = 60 \text{ s}$; $J = 230 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; top-out) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 3$) 131
- Abbildung 9.12: Einfluss verschiedener Rückspülstrategien auf die relativen Fluxdifferenzen bei der Rückspülung (links) und die relative Startfluxdifferenz im darauffolgenden Filtrationszyklus (Mitte) in einzelnen Modulsegmenten (jeweils normiert auf den Reinstwasserflux bei Rückspülung bzw. Filtration vor dem Versuch) sowie die normierte Permeabilität (rechts) (GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl_3 ; $\beta_{FM} = 5,45 \pm 0,25 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bottom-up) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 3$) 135
- Abbildung A.1: Gleichgewichtskonzentrationen verschiedener Eisen- (links) bzw. Aluminiumspezies (rechts) gegen amorphes $\text{FeOOH}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{Al}(\text{OH})_3$ als feste Phase bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $I = 0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (oben) sowie bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $I = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (unten links) bzw. $T = 4 \text{ }^\circ\text{C}$ und $I = 0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (unten rechts) (Gleichgewichtskonstanten aus Bratby, 2008; Dittmann, 1990; Duan und Gregory, 2003; Edzwald und Tobiasson, 1999; Grohmann und Nissing, 1985; Martell und Motekaitis, 1992; Morel und Hering, 1993; Stumm und Morgan, 1996; Fehlerbalken zeigen Schwankungsbreiten der Literaturdaten) 168
- Abbildung A.2: Zeitliche Entwicklung der Anzahl der Publikationen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften zur Ultrafiltration zwischen 1987 und 2017 und der Anteil an Beiträgen, welche zusätzlich die Schlagwörter „Flockung“ (engl. *coagulation*), „Flockung und Fouling“ bzw. „Flockung und NOM“ im Titel, Abstract oder Keywords enthalten (ScienceDirect-Datenbank Suchanfrage durchgeführt im November 2017)..... 169
- Abbildung A.3: Mittels Rasterelektronenmikroskopie erzeugte Bilder der in dieser Arbeit verwendeten UF-Membranen: oben) Nadir UP150; Mitte) Nadir UP020; unten) Nadir UV150 bei einer Vergrößerung von 10 000x (links) und 50 000x (rechts) 171
- Abbildung A.4: Mittels Rasterelektronenmikroskopie erzeugte Bilder der in dieser Arbeit verwendeten MF-Membranen: oben) Nadir MV020; unten) Membrana Micro PES 2F bei einer Vergrößerung von 10 k (links) und 50 k (rechts) 172
- Abbildung A.5: R&I-Schema der Ultrafiltrationspilotanlage mit segmentiertem Membranmodul 175
- Abbildung A.6: Schematische Darstellung des Algorithmus der Modellierung der Flüsse und Drücke über die Länge einer vertikal betriebenen dead-end Kapillarmembran (aus Pohl, 2016) 180
- Abbildung A.7: In Fraktionierungsversuchen ermittelte relative Größenverteilung der organischen Summenparameter (DOC, DOC HS, SAK_{254} und SAK_{436}) in den im

Rahmen dieser Arbeit untersuchten Grundwässern (* DOC der Huminstofffraktion nach Huber et al. (2011) quantifiziert mittels ChromCalc-Software; n.b. = nicht bestimmt).....	182
Abbildung A.8: In Fraktionierungsversuchen ermittelte relative Größenverteilung der organischen Summenparameter (DOC, DOC HS, SAK ₂₅₄ und SAK ₄₃₆) in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Modellwässern (* DOC der Huminstofffraktion nach Huber et al. (2011) quantifiziert mittels ChromCalc-Software; n.b. = nicht bestimmt).....	183
Abbildung A.9: In Fraktionierungsversuchen ermittelte relative Größenverteilung der organischen Summenparameter (DOC, DOC HS, SAK ₂₅₄ und SAK ₄₃₆) in dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächenwasser (* DOC der Huminstofffraktion nach Huber et al. (2011) quantifiziert mittels ChromCalc-Software; n.b. = nicht bestimmt)	183
Abbildung A.10: Summenkurven der organischen Summenparameter (DOC, SAK ₂₅₄ und SAK ₄₃₆) aller untersuchter Wässer und dazugehörige Gompertz-Funktionen mit an die experimentellen Daten angepasste Konstanten	184
Abbildung A.11: LC-OCD-UVD-Chromatogramme aller in dieser Arbeit verwendeten aufbereiteten Grundwässer mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011) (bei dem Peak bei > 50 min Retentionszeit im OC-Signal bei GW6.1-GW6.4 handelt es sich um ein Artefakt durch unvollständig ausgegasten anorganischen Kohlenstoff bei der Messung)	185
Abbildung A.12: LC-OCD-UVD-Chromatogramme aller in dieser Arbeit verwendeten Modellwässer mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011) (bei dem Peak bei > 50 min Retentionszeit im OC-Signal bei MW1 handelt es sich um ein Artefakt durch unvollständig ausgegasten anorganischen Kohlenstoff bei der Messung)	186
Abbildung A.13: LC-OCD-UVD-Chromatogramm des in dieser Arbeit verwendeten Oberflächenwassers mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011).....	186
Abbildung A.14: Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Matrizen (FEEM) aller in dieser Arbeit verwendeter aufbereiteter Grundwässer: a) GW1, b) GW2, c) GW3, d) GW4, e) GW5, f) GW6.1, g) GW6.2, h) GW6.3, i) GW6.4.....	187
Abbildung A.15: Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Matrizen (FEEM) aller in dieser Arbeit verwendeter Modellwässer: a) MW1, b) MW2, c) MW3	188
Abbildung A.16: Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Matrix (FEEM) des in dieser Arbeit verwendeten Oberflächenwassers (OW1)	188
Abbildung A.17: Korrelationsanalyse (Pearson) (vgl. Abschnitt 4.7.1) ausgewählter Parameter aller in dieser Arbeit verwendeter natürlicher Wässer (ohne Modellwässer); die Hintergrundfarbe des jeweiligen Diagrammes indiziert die Größe des Korrelationskoeffizienten nach Pearson (r_p), welcher als R zusammen mit dem Signifikanzniveau (p-Wert) in jedem Diagramm angegeben ist	189
Abbildung A.18: Korrelationsanalyse (Spearman) (vgl. Abschnitt 4.7.1) ausgewählter Parameter aller in dieser Arbeit verwendeter natürlicher Wässer (ohne Modellwässer); die Hintergrundfarbe des jeweiligen Diagrammes indiziert die Größe des Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman (r_s), welcher als R zusammen mit dem Signifikanzniveau (p-Wert) in jedem Diagramm angegeben ist	190
Abbildung A.19: Verlauf der normierten Permeabilität über das flächenbezogene Filtratvolumen bei der Ultrafiltration ausgewählter Wässer mit PES-Membranen unterschiedlichen MWCOs. Links: 150 kDa; Mitte: 20 kDa; Rechts: 100 kDa (T = 20 ± 2 °C) (± Min/Max) (Hinweis: Der letzte Punkt jeder Datenreihe repräsentiert die Permeabilität nach hydraulische Rückspülung der Membran).....	191
Abbildung A.20: Korrelationen (Pearson) (vgl. Abschnitt 4.7.1) des $UMFI_{ges}$ und des $UMFI_{hi}$ mit ausgewählten Parametern der in dieser Arbeit verwendeten Wässer (ohne OW1,	

- MW1, MW3) bei der Ultrafiltration mit Membranen verschiedenen MWCOs; die Hintergrundfarbe des jeweiligen Diagrammes indiziert die Größe des Korrelationskoeffizienten nach Pearson (r_p), welcher als R zusammen mit dem Signifikanzniveau (p-Wert) in jedem Diagramm angegeben ist 192
- Abbildung A.21: Korrelationen (Spearman) (vgl. Abschnitt 4.7.1) des $UMFI_{ges}$ und des $UMFI_{hi}$ mit ausgewählten Parametern der in dieser Arbeit verwendeten Wässer (ohne OW1, MW1, MW3) bei der Ultrafiltration mit Membranen verschiedenen MWCOs; die Hintergrundfarbe des jeweiligen Diagrammes indiziert die Größe des Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman (r_s), welcher als R zusammen mit dem Signifikanzniveau (p-Wert) in jedem Diagramm angegeben ist 193
- Abbildung A.22: LC-OCD-UVD-Chromatogramme von GW1 (oben), GW2 (Mitte) und GW3 (unten) bei variierenden Konzentrationen von $FeCl_3$ (links) bzw. $AlCl_3$ (rechts) und anschließender UF mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011) (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,spez} = 70 L \cdot m^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ C$) ($1 \text{ mg } Fe^{3+} \cdot L^{-1} = 0,018 \text{ mmol } Fe^{3+} \cdot L^{-1}$)..... 195
- Abbildung A.23: LC-OCD-UVD-Chromatogramme von GW4 (oben), GW5 (Mitte) und GW6.1 (unten) bei variierenden Konzentrationen von $FeCl_3$ (links) bzw. $AlCl_3$ (rechts) und anschließender UF mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011) (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,spez} = 70 L \cdot m^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ C$) (\pm Min/Max) ($1 \text{ mg } Fe^{3+} \cdot L^{-1} = 0,018 \text{ mmol } Fe^{3+} \cdot L^{-1}$) 196
- Abbildung A.24: LC-OCD-UVD-Chromatogramme von MW1 (oben), MW2 (Mitte) und OW1 (unten) bei variierenden Konzentrationen von $FeCl_3$ (links) bzw. $AlCl_3$ (rechts) und anschließender UF mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011) (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,spez} = 70 L \cdot m^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ C$) (\pm Min/Max) ($1 \text{ mg } Fe^{3+} \cdot L^{-1} = 0,018 \text{ mmol } Fe^{3+} \cdot L^{-1}$)..... 197
- Abbildung A.25: Differenz-Fluoreszenz-Matrizen (FEEM) zwischen einem Grundwasser (GW5) vor und nach Flockung bei variierenden Fe^{3+} -Konzentrationen und anschließender UF: a) $0,129 \text{ mmol } Fe^{3+} \cdot L^{-1}$; b) $0,215 \text{ mmol } Fe^{3+} \cdot L^{-1}$; c) $0,430 \text{ mmol } Fe^{3+} \cdot L^{-1}$ (jeweils normiert auf die maximale Intensität des unbehandelten GW5 (siehe Abbildung 5.3a)) (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,spez} = 70 L \cdot m^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ C$) (\pm Min/Max) ($1 \text{ mg } Fe^{3+} \cdot L^{-1} = 0,018 \text{ mmol } Fe^{3+} \cdot L^{-1}$)..... 198
- Abbildung A.26: Einfluss der FM-Dosierung bei Verwendung von $AlCl_3$ auf die relative Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK_{254} (Mitte) und SAK_{436} (rechts) verschiedener Wässer während des Membranhybridverfahrens Flockung-UF ($1 \text{ mg } Al^{3+} \cdot L^{-1} = 0,037 \text{ mmol } Al^{3+} \cdot L^{-1}$) 198
- Abbildung A.27: Einfluss des pH-Wertes auf die relative Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK_{254} (Mitte) und SAK_{436} (rechts) bei Flockung von GW2 mit $FeCl_3$ (oben) und $AlCl_3$ (unten) bei variierenden FM-Konzentrationen während des Membranhybridverfahrens Flockung-UF (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,spez} = 70 L \cdot m^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ C$)..... 199
- Abbildung A.28: Einfluss des pH-Wertes auf die relative Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK_{254} (Mitte) und SAK_{436} (rechts) bei Flockung von GW5 mit $FeCl_3$ (oben) und $AlCl_3$ unten bei variierenden FM-Konzentrationen während des Membranhybridverfahrens Flockung-UF (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,spez} = 70 L \cdot m^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ C$)..... 199
- Abbildung A.29: Einfluss des pH-Wertes auf die relative Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK_{254} (Mitte) und SAK_{436} (rechts) bei Flockung von GW6.3 mit $FeCl_3$ (oben) und $AlCl_3$ unten bei variierenden FM-Konzentrationen während des Membranhybridverfahrens Flockung-UF (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,spez} = 70 L \cdot m^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ C$)..... 200

- Abbildung A.30: Modellerte und gemessene normierte Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) in Abhängigkeit zur spezifischen, nach der SUVA gewichteten Flockungsmitteldosierung in Labor- und Pilotversuchen unter Verwendung von AlCl₃ mit verschiedenen aufbereiteten Grundwässern und einem Oberflächenwasser bei der Verfahrenskombination Flockung-UF (n = 77-92; pH ≥ 7,2) (Einheit SUVA₀ = L · mg⁻¹ · m⁻¹)200
- Abbildung A.31: Inverse Titrationskurve im pH-Bereich von 5,5 bis 8,5 und daran angepasstes Polynom 6. Grades zur Berechnung des pH-Wertes (pH₀) bei T = 0 °C und I = 0,0 mmol · L⁻¹ in Abhängigkeit zum Äquivalenzfaktor φ201
- Abbildung A.32: Abhängigkeit des pH- Korrekturfaktors von der Temperatur T (links) und der Ionenstärke I (rechts) des Wassers bei verschiedenen Äquivalenzfaktoren φ (nach DVGW W 214-1)201
- Abbildung A.33: Vergleich der gemessenen und modellierten normierten Konzentrationen der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) in Labor- und Pilotversuchen unter Verwendung von AlCl₃ als Flockungsmittel mit allen in dieser Arbeit verwendeten, aufbereiteten Grundwässern bei der Verfahrenskombination Flockung-UF (n = 131-144; pH ≥ 5,5)202
- Abbildung A.34: Vergleich der gemessenen und mit dem Modell von Edwards (1997) (*General low DOC Model* für DOC < 10 mg · L⁻¹) berechneten, normierten Konzentrationen des TOC in Labor- und Pilotversuchen unter Verwendung von FeCl₃ (links) bzw. AlCl₃ (rechts) mit allen in dieser Arbeit verwendeten, aufbereiteten Grundwässern bei der Verfahrenskombination Flockung-UF203
- Abbildung A.35: Modellrechnung zum Einfluss des TOC₀ (oben links), der SUVA₀ (oben rechts), der Säurekapazität (unten links) und des Flockungs-pH-Wertes (unten rechts) auf die relative TOC-Konzentration nach der Flockung bei verschiedenen Dosierkonzentrationen von FeCl₃ (angegeben als mmol Fe³⁺ · L⁻¹) bei sonst gleicher Wasserqualität (TOC₀ = 5 mg · L⁻¹; SUVA = 3 L · mg⁻¹ · m⁻¹; k_{S4,3} = 3 mmol · L⁻¹; k_{B8,2} = 0,7 mmol · L⁻¹; pH₀ = 7,0; var. = Parameter wurde im Modell variiert)203
- Abbildung A.36: Auf den Wert des jeweiligen Wassers ohne Flockung (UMFI_{ges,0}) normierter UMFI_{ges} aller in dieser Arbeit verwendeter natürlichen Wässer bei der UF im Labormaßstab in Abhängigkeit zur FM-Konzentration unter Verwendung von FeCl₃ (links) und AlCl₃ (rechts) (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; V_{f,spez} = 520 L · m⁻²; T = 20 ± 2 °C) (± Min/Max).....205
- Abbildung A.37: Gesamtfoulingwiderstand R_d in Abhängigkeit zur spezifischen, flächenbezogenen Feststoffmasse in Labor- und Pilotversuchen (Membranen: Nadir UP150; Inge multibore® 0.9) bei Einsatz von FeCl₃ als Flockungsmittel, differenziert nach Wässern bzw. deren Zusammensetzung (von links oben nach rechts unten: Wasser, SAK₄₃₆ im Filtrat, SUVA im Filtrat, pH-Wert im Filtrat)206
- Abbildung A.38: Gesamtfoulingwiderstand R_d in Abhängigkeit zur spezifischen, flächenbezogenen Feststoffmasse in Pilotversuchen (Membran: Inge multibore® 0.9) bei Einsatz von FeCl₃ als Flockungsmittel, differenziert nach verschiedenen Betriebs- und Flockungsbedingungen (von links oben nach rechts unten: Konzentration der FM-Dosierlösung, Filtrationszeit, Flux, mittlerer TMP)207
- Abbildung A.39: Exemplarischer Verlauf des massenbezogenen Deckschichtwiderstandes α' und des Transmembrandruckes in Abhängigkeit zum spezifischen Filtratvolumen innerhalb eines Filtrationszyklus in Pilotversuchen (Membran: Inge multibore® 0.9) bei Einsatz von FeCl₃ (oben) und AlCl₃ (unten) und verschiedenen Druckniveaus (links: geringer mittlerer TMP; recht: höherer mittlerer TMP)208
- Abbildung A.40: Modellerte relative Fluxdifferenzen bei einem Gesamtflux von 90 L · m⁻² · h⁻¹ und der Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*) (jeweils normiert auf das Standardmodell der unbeladenen Kapillare: K_w = 700 L · m⁻² · h⁻¹ · bar⁻¹; Faktor Δp_{axial} = 1; Länge des letzten Membransegments 100 %; vgl. Abschnitt 4.7.2) bei

- gleichzeitig auftretenden hypothetischen Foulingmechanismen (vgl. Abbildung 9.5: a) Abnahme der Membranpermeabilität (von links nach rechts); b) Homogene Zunahme des axialen Druckverlustes (Füllung der Symbole im Diagramm von hell nach dunkel) ; c) Verkürzung der Länge des letzten Kapillarsegments (von oben nach unten))..... 209
- Abbildung A.41: Modellierete Drücke am Kapillareingang (p_{bottom}) und -ausgang (p_{top}) zusammen mit dem daraus resultierenden axialen Druckverlust (Δp_{axial}) bei einem Gesamtflux von $90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und der Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*) bei gleichzeitig auftretenden hypothetischen Foulingmechanismen (vgl. Abbildung 9.5: a) Abnahme der Membranpermeabilität (von links nach rechts); b) Homogene Zunahme des axialen Druckverlustes (x-Achse) ; c) Verkürzung der Länge des letzten Kapillarsegments (von oben nach unten))..... 210
- Abbildung A.42: Verlauf der normierten Permeabilität, des TMP, des axialen Druckverlustes und der relativen (auf den Startwert normierten) Fluxdifferenzen der Membransegmente über 4 Filtrationszyklen in einem Versuch mit OW1 ohne FM-Dosierung (Versuchsbedingungen: Filtration: $t_{\text{F}} = 60 \text{ min}$; $J = 110 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; *bottom-up*; Rückspülung: $t_{\text{BW}} = 40 \text{ s}$; $J = 230 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 20 s *bottom-out* + 20 s *top-out*) 211
- Abbildung A.43: Verlauf der normierten Permeabilität, des TMP, des axialen Druckverlustes und der relativen (auf den Startwert normierten) Fluxdifferenzen der Einzelsegmente über 4 Filtrationszyklen in einem Versuch mit OW1 bei einer FM-Dosierung von $4,1 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,073 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) (Versuchsbedingungen: Filtration: $t_{\text{F}} = 60 \text{ min}$; $J = 110 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; *bottom-up*; Rückspülung: $t_{\text{BW}} = 40 \text{ s}$; $J = 230 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 20 s *bottom-out* + 20 s *top-out*) 212
- Abbildung A.44: Mittlere gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) über die Kapillarlänge am Versuchsende bei Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*; $n = 9$) und von oben (*top-down*; $n = 4$) bei einer FM-Dosierung von $6,0 \pm 0,6 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,107 \pm 0,011 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) und identischen Versuchsbedingungen (GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl_3 ; $t_{\text{F}} = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 4-9$) 213
- Abbildung A.45: Vergleich des axialer Druckverlustes über die Kapillarlänge bei Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*)(links) und von oben (*top-down*)(rechts) und identischen Versuchsbedingungen (GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl_3 ; $t_{\text{F}} = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) 213
- Abbildung A.46: Gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) in den vier Modulsegmenten (S1 - S4) am jeweiligen Versuchsende unter Variation des mittleren Gesamtfluxes und Einsatz von FeCl_3 (GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl_3 ; $\beta_{\text{FM}} = 5,8 \pm 0,3 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$; $t_{\text{F}} = 90 \text{ min}$; *bottom-up*) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 3$) 214
- Abbildung A.47: Gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) in den vier Modulsegmenten (S1 - S4) am jeweiligen Versuchsende unter Variation des mittleren Gesamtfluxes und Einsatz von AlCl_3 als Flockungsmittel (GW6.4; 3 FZ; FM = AlCl_3 ; $\beta_{\text{FM}} = 5,6 \pm 0,3 \text{ mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$; $t_{\text{F}} = 90 \text{ min}$; *bottom-up*) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 3$) 214
- Abbildung A.48: Gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) über die Kapillarlänge am Versuchsende in fünf unabhängigen Versuchen bei einer FM-Dosierung von $5,5 \pm 0,4 \text{ mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,204 \pm 0,015 \text{ mmol Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) und identischen Versuchsbedingungen (GW6.4; 3 FZ; FM = AlCl_3 ; $t_{\text{F}} = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; *bottom-up*) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 5$) 215
- Abbildung A.49: Gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) in den vier Modulsegmenten (S1 - S4) am jeweiligen Versuchsende unter Verwendung von GW6.4 ($\text{TOC}_0 = 5,5 \pm 0,2 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{SAK}_{254,0} = 16,6 \pm 0,5 \text{ m}^{-1}$; $\text{SAK}_{436,0} = 0,60 \pm 0,04 \text{ m}^{-1}$) bei Einsatz von FeCl_3 in unterschiedlichen Konzentrationen (3 FZ; $t_{\text{F}} = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; *bottom-up*) (Legende zeigt

neben der FM-Konzentration den jeweiligen SAK ₄₃₆ im Filtrat) (Mittelwerte ± Min/Max; n = 3)	215
Abbildung A.50: Gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) in den vier Modulsegmenten (S1 - S4) am jeweiligen Versuchsende unter Verwendung von GW6.4 (TOC ₀ = 5,5 ± 0,2 mg C·L ⁻¹ ; SAK _{254,0} = 16,6 ± 0,5 m ⁻¹ ; SAK _{436,0} = 0,60 ± 0,04 m ⁻¹) bei Einsatz von AlCl ₃ in unterschiedlichen Konzentrationen (3 FZ; t _F = 90 min; J = 90 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; bottom-up) (Legende zeigt neben der FM-Konzentration den jeweiligen SAK ₄₃₆ im Filtrat) (Mittelwerte ± Min/Max; n = 3)	216
Abbildung A.51: Gemessene relative Fluxdifferenzen während der Rückspülung (links) und nach der Rückspülung zum Start eines Filtrationszyklus (rechts) in den vier Modulsegmenten (S1 - S4) (jeweils normiert auf den gemessenen Reinstwasserflux bei Rückspülung bzw. Filtration vor dem Experiment) unter Variation des mittleren Gesamtfluxes und Einsatz von FeCl ₃ (oben) bzw. AlCl ₃ (unten) (Versuchsbedingungen: GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl ₃ ; β _{FM} = 5,8 ± 0,3 mg Fe ³⁺ ·L ⁻¹ ; Filtration: bottom-up; Rückspülung: t _{BW} = 60 s; J = 230 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; top-out) (Mittelwerte ± Min/Max; n = 3)	217
Abbildung A.52: Einfluss verschiedener Rückspülstrategien auf die relativen Fluxdifferenzen bei der Rückspülung (links) und die relative Startfluxdifferenz im darauffolgenden Filtrationszyklus (Mitte) in einzelnen Modulsegmenten (jeweils normiert auf den Reinstwasserflux bei Rückspülung bzw. Filtration vor dem Versuch) sowie die normierte Permeabilität (rechts) (GW6.4; 3 FZ; FM = AlCl ₃ ; β _{FM} = 5,4 ± 0,3 mg Al ³⁺ ·L ⁻¹ ; t _F = 90 min; J = 90 L·m ⁻² ·h ⁻¹ bottom-up) (Mittelwerte ± Min/Max; n = 3)	218
Abbildung A.53: Verlauf der normierten Permeabilität, des TMP, des axialen Druckverlustes und der relativen (auf den Startwert normierten) Fluxdifferenzen der Membransegmente über 11 Filtrationszyklen in einem Versuch mit GW6.4 bei einer FM-Dosierung von 6,5 mg Fe ³⁺ ·L ⁻¹ (≈ 0,116 mmol Fe ³⁺ ·L ⁻¹) (Versuchsbedingungen: Filtration: t _F = 90 min; J = 90 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; bottom-up; Rückspülung: t _{BW} = 40 s; J = 230 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; 20 s bottom-out + 20 s top-out)	219
Abbildung A.54: Verlauf der normierten Permeabilität, des TMP, des axialen Druckverlustes und der relativen (auf den Startwert normierten) Fluxdifferenzen der Membransegmente über 11 Filtrationszyklen in einem Versuch mit GW3 bei einer FM-Dosierung von 3,6 mg Al ³⁺ ·L ⁻¹ (≈ 0,132 mmol Al ³⁺ ·L ⁻¹) (Versuchsbedingungen: Filtration: t _F = 90 min; J = 90 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; bottom-up; Rückspülung: t _{BW} = 40 s; J = 230 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; 20 s bottom-out + 20 s top-out)	220

Tabellen

Tabelle 2.1: Typische Eigenschaften von Huminsäuren (HA, engl. <i>humic acid</i>) und Fulvinsäuren (FA, engl. <i>fulvic acid</i>) (links) (Breck, 1981; Sutzkover-Gutman et al., 2010; Sillanpää, 2015); Hypothetische Struktur eines Huminsäuremoleküls (rechts) (nach Duan und Gregory (2003), Sillanpää (2015), Sutzkover-Gutman et al. (2010)) ..	7
Tabelle 2.2: Verfahren zur Entfernung natürlicher organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung	9
Tabelle 4.1: Übersicht und Eigenschaften der eingesetzten Flockungsmittel	41
Tabelle 4.2: Spezifikationen und Betriebsweise aller verwendeten Membranen (n.b. = nicht bestimmt)	42
Tabelle 5.1: Beschaffenheit aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wässer	55
Tabelle 5.2: Mittels Gompertz-Fitting erhaltene Werte für d ₅₀ , d ₂₅ und d ₇₅ sowie den Quotienten d ₇₅ /d ₂₅ der organischen Summenparameter DOC, SAK ₂₅₄ und SAK ₄₃₆ aller untersuchten Wässer	59
Tabelle 7.1: An die Datenpunkte angepasste Modellparameter, Bestimmtheitsmaß und der mittlere Fehler des Modells für die relative Abnahme des TOC, des SAK ₂₅₄ und des SAK ₄₃₆ in Abhängigkeit zum verwendeten Flockungsmittel	88
Tabelle 7.2: An die Datenpunkte angepasste Modellparameter, Bestimmtheitsmaß und der Standardfehler des erweiterten Modells mit Berücksichtigung des pH-Wertes für die relative Abnahme des TOC, des SAK ₂₅₄ und des SAK ₄₃₆ in Abhängigkeit zum verwendeten Flockungsmittel	94
Tabelle 9.1: Einfluss der Betriebs- und Flockungsbedingungen (Beschickungsrichtung; Flux; FM-Art; FM-Konzentration) auf die gemessenen relativen Fluxdifferenzen (ΔJ_i) und die relative Flockenverteilung (w_{FL}) in den Kapillarsegmenten (S1-S4) am jeweiligen Versuchsende (\uparrow = Anstieg; \downarrow = Abnahme)	125
Tabelle A.1: Konstanten der chemischen Gleichgewichte ausgewählter bei der Flockung ablaufender Reaktionen bei 4 °C bzw. 25 °C und verschiedenen Ionenstärken I	167
Tabelle A.2: Modulcharakteristika und zulässige Belastungsbereiche gängiger UF-Membranen (Herstellerangaben)	169
Tabelle A.3: Übersicht über Herkunft, Geologie, Reduktionsgrad und Aufbereitung der in dieser Arbeit verwendeten Grundwässer	173
Tabelle A.4: Übersicht der durchgeführten Laborversuche und die dabei verwendeten FM-Konzentrationen und MWCOs der Membranen	174
Tabelle A.5: Übersicht aller Kurzzeitversuche mit der UF-Pilotanlage (GW6.4) ($n_{FZ} = 3$) ...	176
Tabelle A.6: Übersicht aller Dauerversuche mit der UF-Pilotanlage	177
Tabelle A.7: Verwendete Chemikalien	178
Tabelle A.8: In dieser Arbeit bestimmte Parameter, Analysemethoden und verwendete Geräte	179
Tabelle A.9: Beschaffenheit aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wässer	181
Tabelle A.10: Nach Sontheimer (1985) auf die Daten der statischen Adsorptionstests mit Modellhuminsäuren in Reinstwasser (HS) und vor einem ionischen Hintergrund aus 2,4 mmol·L ⁻¹ NaCl und 1,6 mmol·L ⁻¹ CaCl ₂ (HS + Ca ²⁺) (pH = 7,0 ± 0,1; T = 20 °C) (\pm Min/Max) angepassten Langmuir-Koeffizienten (K_L), Maximalbelastungen (q_{max}) sowie das Bestimmtheitsmaß der Anpassung aller verwendeter Membranen	191
Tabelle A.11: Näherungsweise Berechnung des pH- Korrekturfaktors (ΔpH_T) für eine gegebene Temperatur T in °C in Abhängigkeit zum Äquivalenzfaktor ϕ (nach DVGW W 214-1)	202

Tabelle A.12: Näherungsweise Berechnung des pH-Korrekturfaktors (ΔpH_I) für eine gegebene Ionenstärke I in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Abhängigkeit zum Äquivalenzfaktor φ (nach DVGW W 214-1)202

A. Ergänzende Informationen zu Kapitel 2 - Theoretische Grundlagen

Tabelle A.1: Konstanten der chemischen Gleichgewichte ausgewählter bei der Flockung ablaufender Reaktionen bei 4 °C bzw. 25 °C und verschiedenen Ionenstärken *I*

Reaktion	Symbol	log K		I
		bei 4 °C	bei 25 °C	
Autoprotolyse des Wassers				
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	K_{W}	-14,78 ^f	-14,00 ^c	0 M
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	K_{W}		-13,79 ^c	1 M
Eisen				
$(\text{am})\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	K_{S}		3,2...3,96 ^{a,c,e}	3 M
$(\text{am})\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$			0,5...0,91 ^{a,c}	3 M
$(\text{am})\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$			-2,35...-2,6 ^{a,c}	3 M
$(\text{am})\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$			-18,5...-18,7 ^{a,c}	3 M
$2 (\text{am})\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 4 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O}$			4,10...5,01 ^{a,c}	3 M
$\alpha\text{-FeOOH}(\text{s}) + 3 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$			1,6 ^c	3 M
$(\text{am})\text{FeOOH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$			-10,45 ^c	3 M
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$			-2,19...-2,2 ^{b,c,d,g}	0 M
$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+$			-5,67...-5,70 ^{b,c,d}	0 M
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3 \text{H}^+$			-6,0...<-12 ^{b,c,d}	0 M
$\text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+$			-21,6 ^{b,c}	0 M
$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2 \text{H}^+$			-2,95 ^{b,c}	0 M
$3 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4 \text{H}^+$			-6,3 ^b	0 M
$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \alpha\text{-FeOOH}(\text{s}) + 3 \text{H}^+$			-0,5 ^{b,c}	0 M
$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{am})\text{FeOOH}(\text{s}) + 3 \text{H}^+$			-2,5 ^{b,c}	0 M
Aluminium				
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$		-5,77 ^f	-4,95...-5,0 ^{b,c,d,f,g}	0 M
$\text{Al}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+$		-11,7 ^f	-9,0...-10,1 ^{b,c,f,h}	0 M
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3 \text{H}^+$		-17,3 ^f	-10,0...-15,0 ^{b,c,d,f,g,h}	0 M
$\text{Al}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+$		-26,1 ^f	-23,0...-24,6 ^{b,c,f,h}	0 M
$2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2 \text{H}^+$			-7,7 ^{b,c}	0 M
$3 \text{Al}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4 \text{H}^+$			-13,9 ^{b,c}	0 M
$13 \text{Al}^{3+} + 28 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32 \text{H}^+$			-98,7 ^{b,c}	0 M
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \alpha\text{-Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}^+$			-8,5 ^{b,c}	0 M
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{am})\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}^+$			-10,8 ^c	0 M

^a Sigg und Stumm (2011); ^b Grohmann und Nissing (1985); ^c Stumm und Morgan (1996); ^d Dittmann (1990); ^e Morel und Hering (1993); ^f Edzwald und Tobiasson (1999); ^g Duan und Gregory (2003); ^h Martell und Motekaitis (1992)

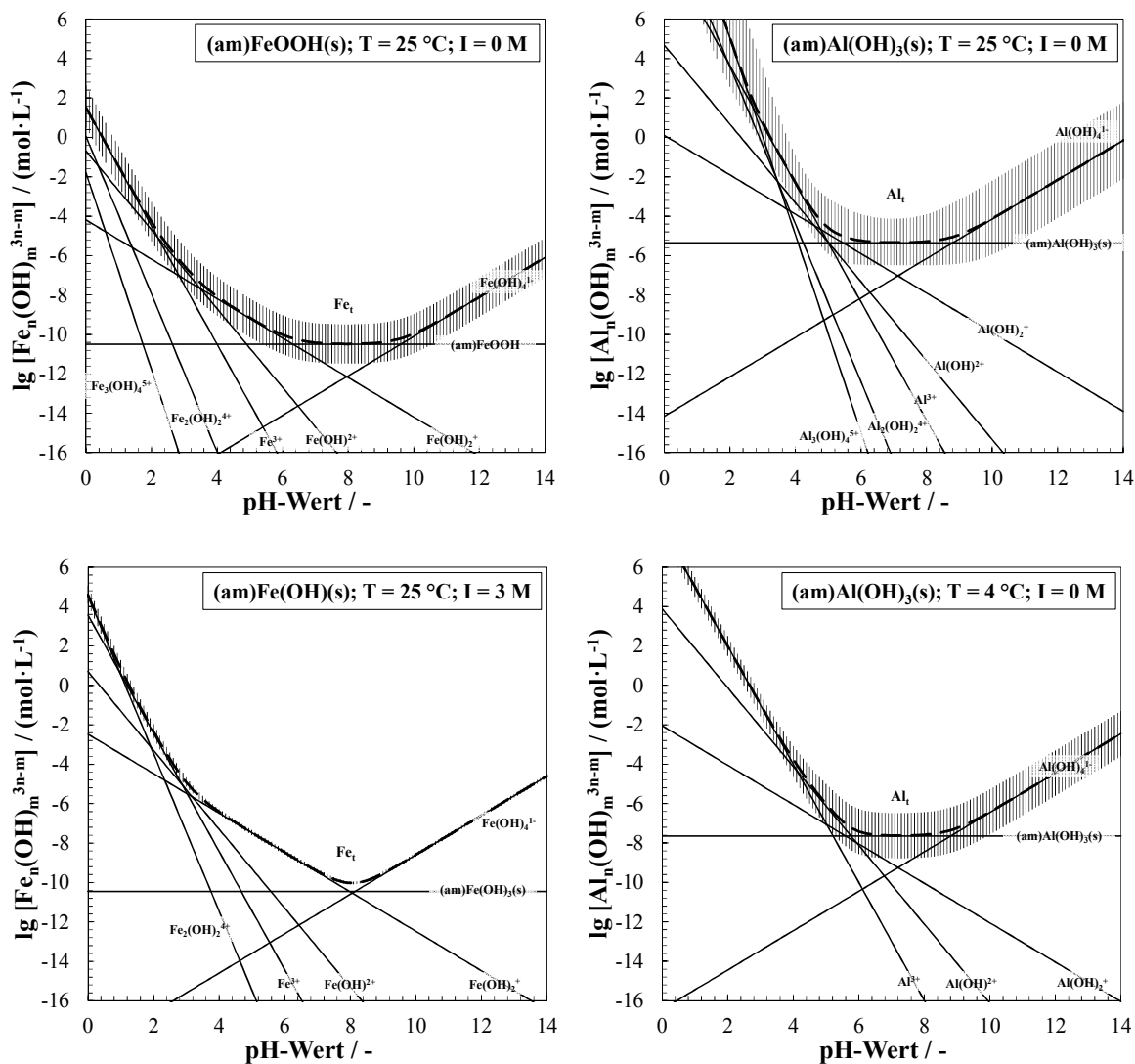
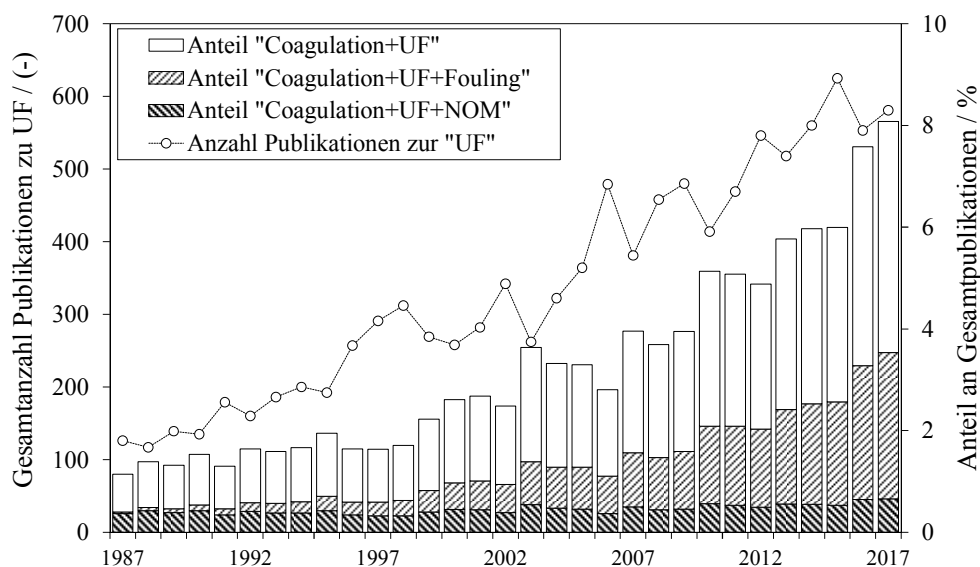


Abbildung A.1: Gleichgewichtskonzentrationen verschiedener Eisen- (links) bzw. Aluminiumspezies (rechts) gegen amorphes FeOOH/Fe(OH)₃ bzw. Al(OH)₃ als feste Phase bei T = 25 °C und I = 0 mmol·L⁻¹ (oben) sowie bei T = 25 °C und I = 3 mmol·L⁻¹ (unten links) bzw. T = 4 °C und I = 0 mmol·L⁻¹ (unten rechts) (Gleichgewichtskonstanten aus Bratby, 2008; Dittmann, 1990; Duan und Gregory, 2003; Edzwald und Tobiason, 1999; Grohmann und Nissing, 1985; Martell und Motekaitis, 1992; Morel und Hering, 1993; Stumm und Morgan, 1996; Fehlerbalken zeigen Schwankungsbreiten der Literaturdaten)

Tabelle A.2: Modulcharakteristika und zulässige Belastungsbereiche gängiger UF-Membranen (Herstellerangaben)

Material		PES		PVDF		PS	
Hersteller		Inge	Pentair X-Flow	Pall	GE/Zenon	Aqua-source	
Modul		dizzer	Aquaflex	Microza	ZW500	ZW1000	ALTEON
Aufbau	Anordnung	vert.	hori./vert.	vert.	vert.	hori.	vert.
	Betriebsweise	in/out	in/out	out/in	out/in	out/in	in/out
	MWCO in kDa	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	150
	Porengröße in μm	0,02	0,02	0,1	0,04	0,02	0,02
	Treibende Kraft	Druck	Druck	Druck	Unterdruck		Druck
Betrieb	T_{max} in $^{\circ}\text{C}$	40	40	40	40	40	35
	pH-Bereich	k.A.	2 - 12	1 - 10	5 - 9,5	5 - 10	2 - 12
	TMP_{max} in bar	5,0	3,0	3,0	0,9	0,9	0,7
Reinigung	pH CIP Säure	> 1	> 1	> 1	> 2	> 2	> 2
	pH CIP Lauge	< 13	< 13	< 14	< 10,5	< 12	< 12
	Chlor in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	500	500	5.000	1.000	1.000	k.A.
	Chlor in $\text{mg}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$	200.000	250.000	3.600.000	k.A.	k.A.	k.A.
	H_2O_2 in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	500	200	1.000	k.A.	k.A.	k.A.
H_2O_2 in $\text{mg}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$	k.A.	350.000	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	

vert. – vertikal; hori. – horizontal; k.A. – keine Angaben

**Abbildung A.2: Zeitliche Entwicklung der Anzahl der Publikationen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften zur Ultrafiltration zwischen 1987 und 2017 und der Anteil an Beiträgen, welche zusätzlich die Schlagwörter „Flockung“ (engl. *coagulation*), „Flockung und Fouling“ bzw. „Flockung und NOM“ im Titel, Abstract oder Keywords enthalten (ScienceDirect-Datenbank Suchanfrage durchgeführt im November 2017)**

B. Ergänzende Informationen zu Kapitel 4 – Material und Methoden

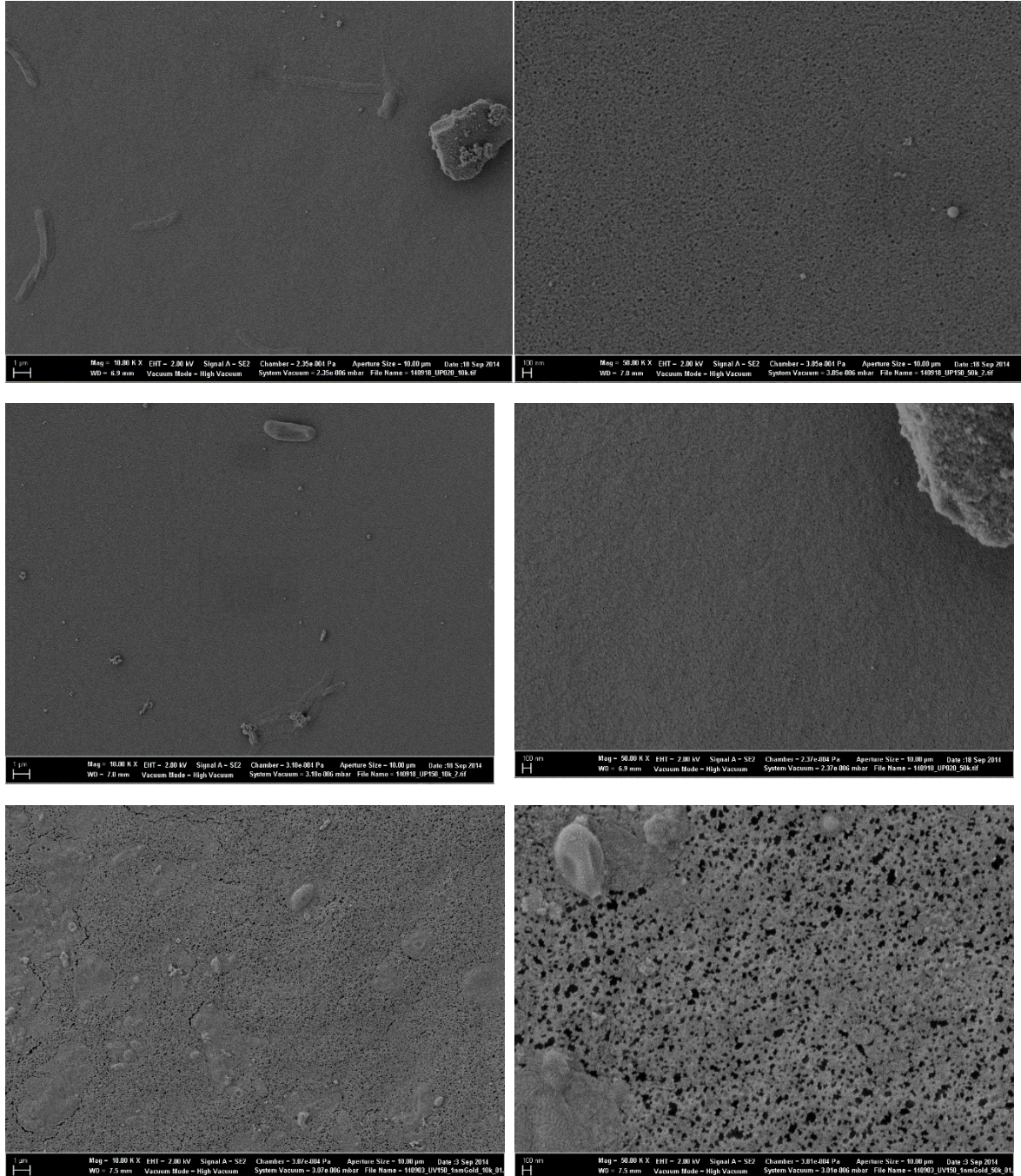


Abbildung A.3: Mittels Rasterelektronenmikroskopie erzeugte Bilder der in dieser Arbeit verwendeten UF-Membranen: oben) Nadir UP150; Mitte) Nadir UP020; unten) Nadir UV150 bei einer Vergrößerung von 10 000x (links) und 50 000x (rechts)

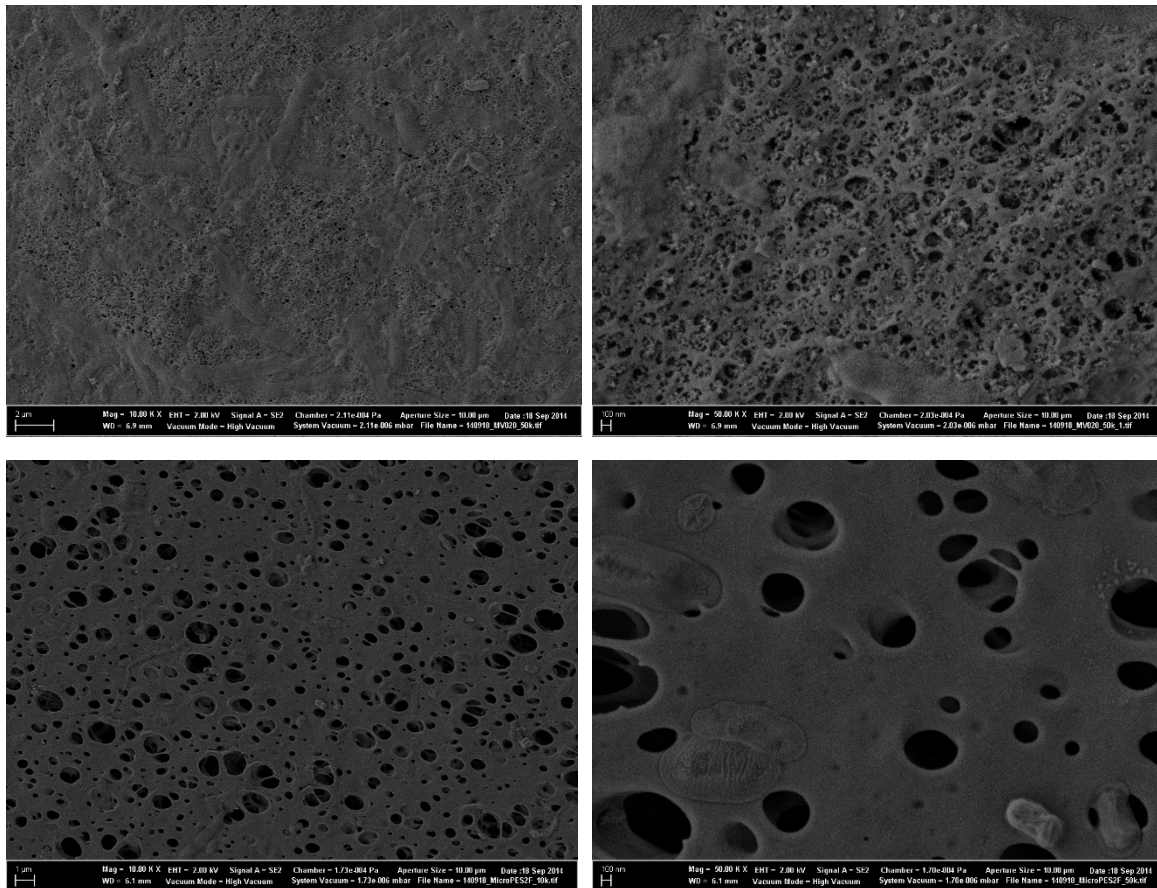


Abbildung A.4: Mittels Rasterelektronenmikroskopie erzeugte Bilder der in dieser Arbeit verwendeten MF-Membranen: oben) Nadir MV020; unten) Membrana Micro PES 2F bei einer Vergrößerung von 10 k (links) und 50 k (rechts)

Tabelle A.3: Übersicht über Herkunft, Geologie, Reduktionsgrad und Aufbereitung der in dieser Arbeit verwendeten Grundwässer

Bezeichnung	Brunnen	Geologie des GW-Leiters	Reduktionsgrad nach Scheerer et al. (1998)	Aufbereitung
GW 1	Vertikale Flachbrunnen: • 11 bis 16 m u. GOK • -6 bis -11 m NN	• Unbedeckte Süßwasserlinse • Feinsand; Mittelsand mit Torf- und Holzkohle-einlagerungen	• Anoxisch-anaerober Übergangstyp (RG 1/2) • Nitrat nicht mehr nachweisbar • beginnende H ₂ S-Bildung	• Verdüsung im oberen Bereich der Trockenfilter • Trockenfiltr. (h = 1,85 m; Quarzsand 1,0-2,0 mm) • Geschl. Nassfiltr. (h = 2,1 m; Quarzsand 1,4-2,2 mm) • Offene Nassfiltr. (h = 1,4 m; Quarzsand 1,4-2,2 mm)
	Vertikale Flachbrunnen • 4 bis 12 u. GOK • 1 bis -6 m NN	• Unbedeckte Süßwasserlinse Flachbrunnen: • Feinsand mit teilweise humosen/torfigen Einlagerungen	• Anoxisch-anaerober Übergangstyp (RG 1/2) • Nitrat nicht mehr nachweisbar • beginnende H ₂ S-Bildung	• Trockenfiltr. (h = 2,0 m; Quarzsand 0,7-1,2 mm) • Kaskadenbelüftung • Offene Nassfiltr. (h = 1,5 m; Quarzsand 0,7-1,2 mm)
GW 2	Vertikale Tiefbrunnen • 35 bis 55 m u. GOK • -29 bis -55 m NN	Tiefbrunnen: • Feinkies; Grobsand teilweise mit Holzeinlagerungen	• beginnende H ₂ S-Bildung	
	Vertikale Flachbrunnen: • 4 bis 15 m u. GOK • -4 bis -11 m NN	• Unbedeckte Süßwasserlinse • Feinsand; Mittelsand mit Torf- und Holzkohle-einlagerungen	• Anoxisch-reduzierter Typ (RG 1) • Nitrat noch teilweise in geringen Konzentrationen nachweisbar	• Biologischer Reaktor mit Füllkörpern und Belüftung • Siebtrommel (Maschenweite = Dosierung Aluminiumsulfat (<0,5 mg(Al ³⁺ ·L ⁻¹)) • Zweischichtfiltration (h = 1,2 m; Hydroanthrazit 1,4-2,5 mm; h = 0,6 m; Quarzsand 0,7-1,25 mm)
GW 3	Horizontalfilterbrunnen • 25 bis 28 m u. GOK	• Informationen nicht verfügbar	• Anoxisch-anaerober Übergangstyp (RG 1/2) • Nitrat nicht mehr nachweisbar • beginnende H ₂ S-Bildung	• Aufbereitung im Labormaßstab: • 24 h Belüftung durch Sprudelstein • Filtration über 0,45 µm (Art.-Nr. 514-0065, VWR, US)
	Vertikale Tiefbrunnen: • 10 bis 45 m u. GOK • -10 bis 25 m NN	• Teilw. unbedeckt (GWLK 1-2) • Mittel- bis Grobsand mit geringen Feinsandanteilen • (Braunkohle-)Schluffanteile • Anteile von Uferfiltrat	• Anoxisch-anaerober Übergangstyp (RG 1/2) • Nitrat nicht mehr nachweisbar • beginnende H ₂ S-Bildung	• Überfallbelüftung • Zweischichtfiltration (h = 0,6 m; Hydroanthrazit 1,4-2,5 mm; h = 1,2 m; Quarzsand 0,7-1,25 mm)
GW 4	Vertikale Flachbrunnen • 10 bis 24 m u. GOK	• Unbedeckt (GWLK 1) • Mittelsand mit geringen Feinsand und Kiesanteilen • Anteile von Uferfiltrat	• Anoxisch-anaerober Übergangstyp (RG 1/2) • Nitrat nicht mehr nachweisbar • beginnende H ₂ S-Bildung	• Belüftung durch Rohrfitterkaskaden (h = 7 m) • Offenen Nassfiltration (h = 1,8 m; Quarzsand 0,7-1,25 mm)
	GW 6.1-6.4	Degradiertes Niedermoor	• Degradiertes Niedermoor	

Tabelle A.4: Übersicht der durchgeführten Laborversuche und die dabei verwendeten FM-Konzentrationen und MWCOs der Membranen

Versuch	$V_{f, spez}$	GW1	GW2	GW3	GW4	GW5	GW6.1	GW6.2	GW6.3	GW6.4	OW	MW1	MW2	MW3	
Fraktionierung		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
MWCO / kDa	17,5 L·m ⁻²	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4	150 20 10 5 1 0,4
Hybrid		●	●	●	●	●	●	-	●	●	●	●	●	●	-
$C_{Fe, Al}$ / (mmol·L ⁻¹)	70 L·m ⁻²	0,036 0,057 0,086 0,115 0,143	0,029 0,036 0,057 0,086 0,115 0,143	0,029 0,057 0,086 0,115 0,143	0,072 0,143 0,215 0,287 0,358	0,043 0,086 0,129 0,172 0,215	0,018 0,036 0,054 0,072 0,090	0,018 0,036 0,054 0,072 0,090	0,090 0,179 0,107	0,036 0,057 0,086 0,115 0,143 0,308	0,043 0,086 0,129 0,172 0,215	0,036 0,057 0,086 0,115 0,143	0,036 0,057 0,086 0,129 0,172 0,215	0,043 0,086 0,129 0,172 0,215	-
Hybrid-High		-	●	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-	●	-
$C_{Fe, Al}$ / (mmol·L ⁻¹)	70 L·m ⁻²	-	0,215 0,287 0,430 0,716	0,215 0,287 0,430 0,716	0,537 0,716 1,074 1,791	0,322 0,430 0,645 1,074	-	-	-	-	-	-	-	0,322 0,430 0,645 1,074	-
Hybrid-pH		◆	●	●	-	●	-	-	●	-	-	-	-	●	-
pH-Wert / (-)	70 L·m ⁻²	7,4 6,6	7,2 6,8 6,4	7,2 6,8 6,4	-	7,2 6,8 6,4	-	-	7,2 6,8 6,4	-	-	-	-	7,2 6,8 6,4	-
$C_{Fe, Al}$ / (mmol·L ⁻¹)		0,115	0,086 0,143	0,086 0,143	-	0,064 0,107	-	-	0,090 0,179	-	-	-	-	0,129 0,215	-
Fouling		○	●	●	●	●	○	●	●	●	○	○	○	●	-
MWCO / kDa	520 L·m ⁻²	150 -	150 20	150 20	150 20	150 20	150 -	150 20	150 20	150 20	150 -	150 20	150 20	150 20	-
Hybrid-Fouling		-	●	●	●	●	○	-	-	●	-	-	-	●	-
$C_{Fe, Al}$ / (mmol·L ⁻¹)	520 L·m ⁻²	-	0,072 0,143	0,072 0,143	0,107 0,215	0,107 0,215	0,054 0,090	-	0,053 0,107	-	-	-	-	0,107 0,215	-

● = Versuche durchgeführt; ○ = Versuche abweichend mit $V_{f, spez} = 175 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ durchgeführt; ◆ Versuche nur mit AlCl₃ durchgeführt; - = Versuche nicht durchgeführt

Tabelle A.5: Übersicht aller Kurzzeitversuche mit der UF-Pilotanlage (GW6.4) ($n_{FZ} = 3$)

Exp. No.	Filtration			Rückspülung			Flockung		
	Flux $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	t min	Richtung ^a -	t_{bottom} s	t_{top} s	Richtung ^a -	WCF %	FM -	β_{Me3+} $mg \cdot L^{-1}$
1.1	90	90	↑	15	15	↓↑	98,3	-	0,0
1.2	90	90	↑	15	15	↓↑	98,3	FeCl ₃	3,1
1.3	90	90	↑	20	20	↓↑	98,1	FeCl ₃	4,1
1.4	90	90	↑	20	20	↓↑	98,1	FeCl ₃	11,2
1.5	90	90	↑	20	20	↓↑	98,1	FeCl ₃	6,8
1.6	90	90	↑	20	20	↓↑	98,1	FeCl ₃	2,5
1.7	90	90	↑	20	20	↓↑	98,1	FeCl ₃	9,0
1.8	90	90	↓	20	20	↑↓	98,1	FeCl ₃	6,6
1.9	120	90	↑	20	20	↓↑	98,6	FeCl ₃	5,1
1.10	60	90	↑	20	20	↓↑	97,2	FeCl ₃	10,1
1.11	120	90	↑	20	20	↓↑	98,6	FeCl ₃	5,0
1.12	90	90	↑	20	20	↓↑	98,1	-	0,0
1.13	75	90	↑	20	20	↓↑	97,7	FeCl ₃	8,4
1.14	90	90	↓	20	20	↑↓	98,1	FeCl ₃	5,9
1.15	90	90	↑	20	20	↓↑	98,1	FeCl ₃	6,6
1.16	90	90	↑	20	20	↓↑	98,1	FeCl ₃	6,5
2.1	90	90	↑	60	0	↑	97,2	-	0,0
2.2	90	90	↑	60	0	↑	97,2	FeCl ₃	6,2
2.3	90	90	↑	0	60	↓	97,2	FeCl ₃	5,7
2.4	90	90	↑	30	30	↑↓	97,2	FeCl ₃	5,4
2.5	90	90	↑	30	30	↓↑	97,2	FeCl ₃	5,5
2.6	120	67,5	↑	60	0	↑	97,2	FeCl ₃	5,6
2.7	60	135	↑	60	0	↑	97,2	FeCl ₃	5,6
2.8	90	90	↑	60	0	↑	97,2	FeCl ₃	2,4
2.9	90	90	↑	60	0	↑	97,2	FeCl ₃	9,6
2.10	90	90	↑	60	0	↑	97,2	-	0,0
2.11	90	90	↑	60	0	↑	97,2	FeCl ₃	5,8
2.12	90	90	↑	60	0	↑	97,2	AlCl ₃	5,3
2.13	90	90	↑	60	0	↑	97,2	-	0,0
2.14	90	90	↑	60	0	↑	97,2	AlCl ₃	5,2
2.15	90	90	↑	60	0	↑	97,2	-	0,0
2.16	90	90	↑	60	0	↑	97,2	AlCl ₃	5,7
2.17	90	90	↑	0	60	↓	97,2	AlCl ₃	5,5
2.18	90	90	↑	30	30	↑↓	97,2	AlCl ₃	5,4
2.19	90	90	↑	30	30	↓↑	97,2	AlCl ₃	5,1
2.20	60	135	↑	60	0	↑	97,2	AlCl ₃	5,4
2.21	120	67,5	↑	60	0	↑	97,2	AlCl ₃	5,9
2.22	90	90	↑	60	0	↑	97,2	AlCl ₃	2,8
2.23	90	90	↑	60	0	↑	97,2	AlCl ₃	10,1
2.24	90	90	↑	60	0	↑	97,2	FeCl ₃	5,7

^a Die Pfeile geben die Strömungsrichtung innerhalb der Kapillare bei Filtration bzw. Rückspülung an

Tabelle A.6: Übersicht aller Dauerversuche mit der UF-Pilotanlage

Exp. No.	Wasser	Filtration		BW ↓↑		WCF %	FM -	$\beta_{\text{Me}3+}$ mg·L ⁻¹	Flockung		HRT s
		n _{FZ} -	Flux L·m ⁻² ·h ⁻¹	t min	t s				t _{Dosierung} Min	$\beta_{\text{Me}3+, \text{Stamm}}$ g·L ⁻¹	
3.0	GW6.2	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	2,9	90	4	78
3.1	GW6.2	6	80	30	40	93,6	FeCl ₃	0,0–5,0	30	4	78
3.2	GW6.2	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	1,7	90	4	78
3.3	GW6.2	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	2,6/0,0	45/45	4	78
3.4	GW6.2	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	2,6	90	4	78
3.5	GW6.2	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	2,0/0,0	20/70	4	78
3.6	GW6.2	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	1,6	90	4	78
3.7	GW6.3	24	80	90	40	97,9	FeCl ₃	2,6	90	4	78
3.8	GW6.3	6	80	30	40	93,6	FeCl ₃	0,0–5,0	30	4	78
3.9	GW6.3	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	3,0	90	4	78
3.10	GW6.3	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	3,0	90	4	78
3.11	GW6.3	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	3,0/0,0	45/45	4	78
3.12	GW6.3	5	80	90	40	97,9	FeCl ₃	3,0/0,0	20/70	4	78
3.13	GW6.4	7	80	30	40	93,6	FeCl ₃	0,0–6,0	30	4	78
3.14	GW6.4	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	4,5	90	4	78
3.15	GW6.4	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	12,2/0,0	45/45	4	78
3.16	GW6.4	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	25,4/0,0	20/70	4	78
3.17	GW6.3/4	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	7,0	90	4	78
3.18	GW6.3/4	14	100	90	40	98,3	FeCl ₃	6,7	90	4	62
3.19	GW6.3/4	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	0,0	90	4	78
3.20	GW6.3/4	14	120	90	40	98,6	FeCl ₃	6,4	90	4	52
3.21	GW6.3/4	14	90	90	30	98,6	FeCl ₃	6,7	90	8	69
3.22	GW6.3/4	14	90	90	20	99,1	FeCl ₃	6,5	90	8	69
3.23	GW6.3/4	14	90	90	30	98,6	FeCl ₃	6,4	90	4	69
3.24	GW6.3/4	14	90	90	20	99,1	FeCl ₃	6,3	90	4	69
3.25	GW6.2/3	7	80	30	40	93,6	FeCl ₃	0–12,0	30	2	78
3.26	GW6.2/3	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	3,8	90	2	78
3.27	GW6.4	10	90	120	30	98,9	FeCl ₃	6,4	120	2	69
3.28	GW6.4	10	90	120	40	98,6	FeCl ₃	6,3	120	2	69
3.29	GW6.4	14	90	90	30	98,6	FeCl ₃	6,2	90	2	173
3.30	GW6.4	14	90	90	30	98,6	FeCl ₃	5,8	90	2	173
3.31	GW6.3/4	53	90	90	30	98,6	FeCl ₃	4,8	90	2	173
3.32	GW6.3/4	14	90	90	30	98,6	FeCl ₃	4,8	90	2	173
3.33	GW6.4	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	4,8	90	4	78
3.34	GW6.4	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	9,8/3,3	45/45	4	78
3.35	GW6.4	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	7,6/4,5	45/45	4	78
3.36	GW6.1	14	80	90	40	97,9	FeCl ₃	3,6/1,2	45/45	4	78
3.37	GW6.1	44	80	90	40	97,9	FeCl ₃	2,0	90	4	78
4.1	GW3	20	90	60	40	97,2	AlCl ₃	3,7	60	1,9	69
4.2	GW3	14	90	90	40	98,1	AlCl ₃	3,6	90	1,9	69
4.3	GW3	10	90	120	40	98,6	AlCl ₃	3,7	120	1,9	69
4.4	GW3	10	90	120	40	98,6	FeCl ₃	7,5	120	4	69
4.5	GW3	2	90	120	40	98,6	-	0,0	120	-	69

Tabelle A.7: Verwendete Chemikalien

Stoff	Summenformel	Art.-Nr.	CAS-Nr.	Hersteller
Aluminium(III)chlorid Hexahydrat	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CP88.1	7784-13-6	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, DE)
Calciumchlorid Dihydrat	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5239.1	10035-04-8	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, DE)
Eisen(III)chlorid 40 %	FeCl_3	-	7705-08-0	Sidra Wasserchemie (Bitterfeld, DE)
Humic Acid	-	53680	1415-93-6	Sigma-Aldrich (St.Louis, MO, US)
Huminsäure Natriumsalz	-	7824.1	68131-04-4	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, DE)
Natriumchlorid	NaCl	3957.1	7647-14-5	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, DE)
Natriumdisulfit	$\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$	1.06528	7681-57-4	Merck KGaA (Darmstadt, DE)
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO_3	1.06329	144-55-8	Merck KGaA (Darmstadt, DE)
Natriumhydroxid	NaOH	6771.1	1310-73-2	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, DE)
Natriumhypochlorit 12 %	NaOCl	9062.4	7681-52-9	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, DE)
Salzsäure 0,1 mol·L ⁻¹	HCl	1.09973	7647-01-0	Merck KGaA (Darmstadt, DE)
Schwefelsäure 1 mol·L ⁻¹	H_2SO_4	X873.1	7664-93-9	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, DE)
Suwannee River NOM	-	-	-	International Humic Substances Society

Tabelle A.8: In dieser Arbeit bestimmte Parameter, Analysemethoden und verwendete Geräte

Parameter	Methode nach	Gerät	Bemerkungen
Wasserchemie			
pH-Wert	DIN EN ISO 10523	pH 340i (WTW, Weilheim, DE)	-
elektrische Leitfähigkeit	DIN EN 27888	Cond 330i (WTW, Weilheim, DE)	-
Organik			
TOC/DOC	DIN EN 1484	TOC-L Analyzer (Shimadzu, Tokyo, JP)	Katalytische Verbrennung
SAK ₂₅₄ /SSK ₂₅₄	DIN 38404-3	DR 5000 UV-VIS (Hach Lange, Düsseldorf, DE)	50 mm Quarzglas-Küvette
SAK ₄₃₆ /SSK ₄₃₆	DIN EN ISO 7887	DR 5000 UV-VIS (Hach Lange, Düsseldorf, DE)	50 mm Quarzglas-Küvette
LC-OCD	Huber und Frimmel (1996); Huber et al. (2011)	LC-OCD Analyse-System (DOC-Labor Dr. Huber, Karlsruhe, DE)	Säule: TSK HW 50 S (Tosoh, Tokyo, JP) UV-Oxidation ($\lambda = 185$ nm)
Fluoreszenz-Spektroskopie	Lakowicz (2006)	Aqualog [®] (Horiba, Kyoto, JP)	$t_{\text{Integration}}$: 3 s λ_{Ex} : 240–600 nm Δ_{Ex} : 3 nm λ_{Em} : 211–621 nm Δ_{Em} : 0,396 nm
Partikel			
Trübung	DIN EN ISO 7027-1	Turb 555 IR (WTW, Weilheim, DE)	Transmission + 90 °-Streulicht
Anionen^a			
Chlorid (Cl ⁻) Nitrat (NO ₃ ⁻) Sulfat (SO ₄ ²⁻) Phosphat (PO ₄ ³⁻)	DIN EN ISO 10304-1	Dionex ICS 1100 (IC) (Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA, US)	-
Kationen^a			
Natrium (Na ⁺) Kalium (K ⁺) Magnesium (Mg ²⁺) Kalzium (Ca ²⁺) Alum. gelöst (Al ³⁺) Eisen gelöst (Fe ³⁺)	DIN EN ISO 11885	Optima 8300 DV (ICP-OES) (Perkin Elmer, Waltham, MA, US)	-
Alum. gesamt (Al _t) Eisen gesamt (Fe)	DIN EN ISO 11885	Optima 8300 DV (ICP-OES) (Perkin Elmer, Waltham, MA, US)	Königswasseraufschl. DIN EN 13346
Ammonium (NH ₄ ⁺)	DIN ISO 15923-1	Lambda 25 UV-VIS (Perkin Elmer, Waltham, MA, US)	-

^a Bestimmt durch das Zentrallabor der Technischen Universität Hamburg

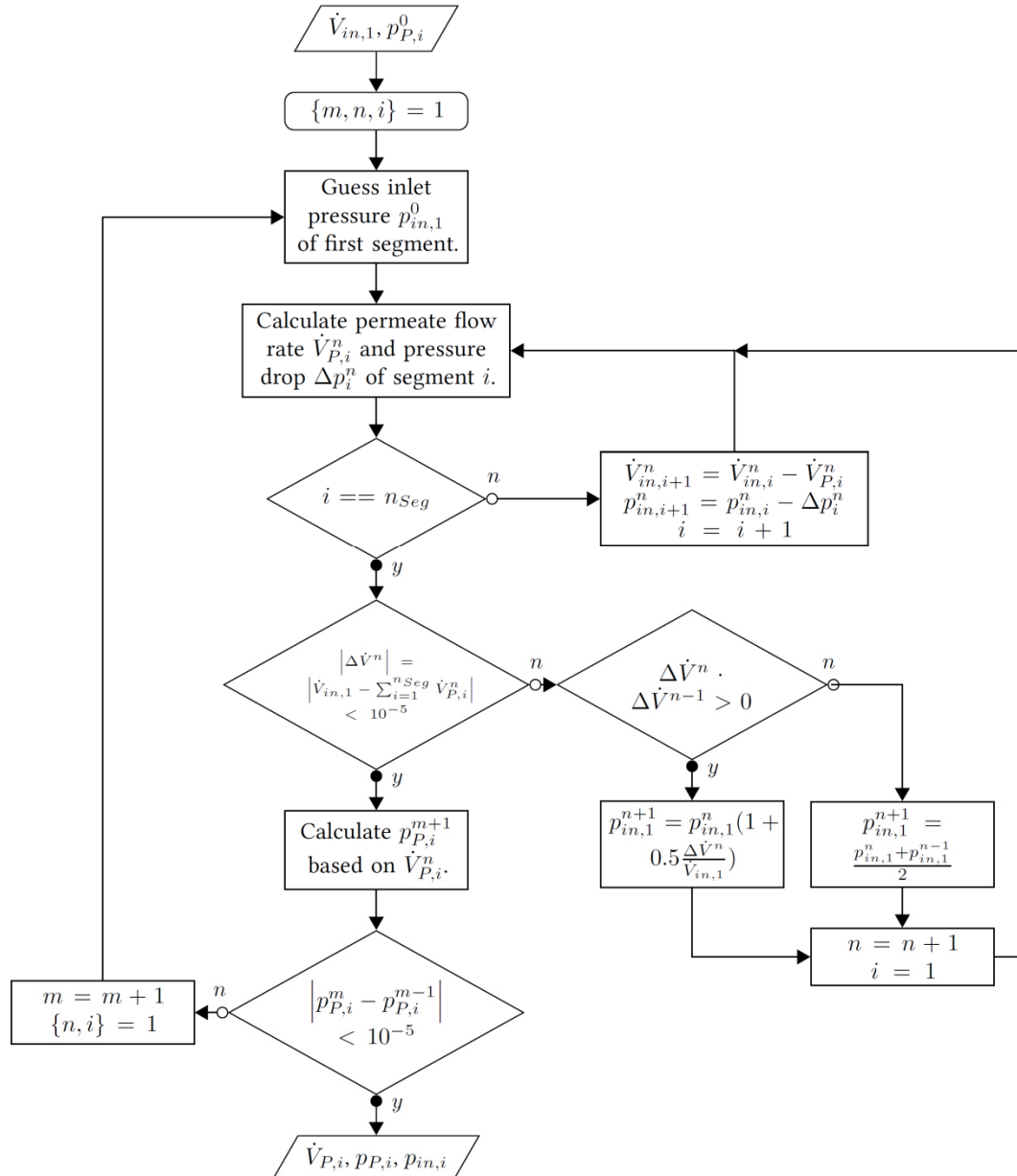


Abbildung A.6: Schematische Darstellung des Algorithmus der Modellierung der Flüsse und Drücke über die Länge einer vertikal betriebenen dead-end Kapillarmembran (aus Pohl, 2016)

C. Ergänzende Informationen zu Kapitel 5 - Charakterisierung der NOM aus reduzierten GW

Tabelle A.9: Beschaffenheit aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wässer

Wasser / -	pH-Wert / -	Elektr. Lf / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Natrium / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Kalium / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Magnesium / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Calcium / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Chlorid / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Nitrat / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Sulfat / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Phosphat / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	DOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	HS-Anteil ^a / %	SUVA _{HS} ^a / $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	SAK ₂₅₄ / m^{-1}	SUVA / $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	SAK ₄₃₆ / m^{-1}	SSAK ₄₃₆ / $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	d50 _{DOC} / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	d50 _{SAK254} / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	d50 _{SAK436} / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
GW1	8,2	494	46	6,0	10,6	31	81	1,4	18	< 1	4,7	4,7	73	4,7	17,0	3,6	0,92	0,20	0,70	0,83	0,99
GW2	7,8	406	37	7,9	12,3	29	49	2,7	13	1,4	3,4	3,3	81	5,3	13,6	4,1	0,96	0,29	0,75	1,57	4,84
GW3	7,8	589	57	6,0	13,0	40	92	3,4	23	0,7	5,0	4,8	74	4,3	17,6	3,6	0,91	0,19	0,63	0,75	1,03
GW4	7,7	416	28	1,3	3,0	56	43	2,5	61	< 1	10,6	10,5	75	3,1	27,7	2,6	0,87	0,08	0,61	0,67	0,73
GW5	7,8	600	29	3,7	9,9	95	42	2,9	62	1,3	4,9	4,9	75	3,7	13,2	2,7	0,43	0,09	0,59	0,64	0,57
GW6.1	7,8	852	42	10,7	10,1	111	63	2,0	135	< 1	5,4	5,4	71	3,7	14,4	2,7	0,49	0,09	0,60	0,65	0,78
GW6.2	7,6	850	37	5,9	8,8	114	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5,0	5,0	69	3,6	13,0	2,6	0,39	0,08	0,57	0,64	0,63
GW6.3	7,8	820	48	5,2	8,5	102	63	2,4	102	1,2	5,3	5,4	75	3,9	15,4	2,8	0,49	0,09	0,57	0,64	0,70
GW6.4	7,8	770	42	6,4	8,1	114	n.b.	2,7	108	0,1	6,1	5,9	86	3,6	17,3	2,9	0,55	0,09	0,61	0,67	0,69
OW1	8,0	966	70	9,2	15,2	92	130	12,5	128	< 1	5,3	5,2	68	3,9	14,6	2,8	0,63	0,12	0,60	0,67	0,75
MW1	7,1	814	23	n.n.	n.n.	41	106	n.n.	n.n.	n.n.	6,3	6,2	72	11,7	44,2	7,1	8,39	1,35	149	245	874
MW2	7,6	338	23	n.n.	n.n.	41	106	n.n.	n.n.	n.n.	4,3	4,2	79	4,8	16,9	4,0	1,28	0,30	0,81	1,55	2,8
MW3	8,1	342	23	n.n.	n.n.	41	106	n.n.	n.n.	n.n.	5,0	2,3	78	12,2	26,8	11,9	4,77	2,11	25	23	54

^a DOC und Aromatizität der Huminstofffraktion nach Huber et al. (2011) quantifiziert mittels ChromCalc-Software; ^b Ermittelt aus Fraktionierungsversuchen mittels Anpassung einer Gompertz-Funktion an die Summenkurve; n.b. = nicht bestimmbar; n.n. = nicht nachweisbar

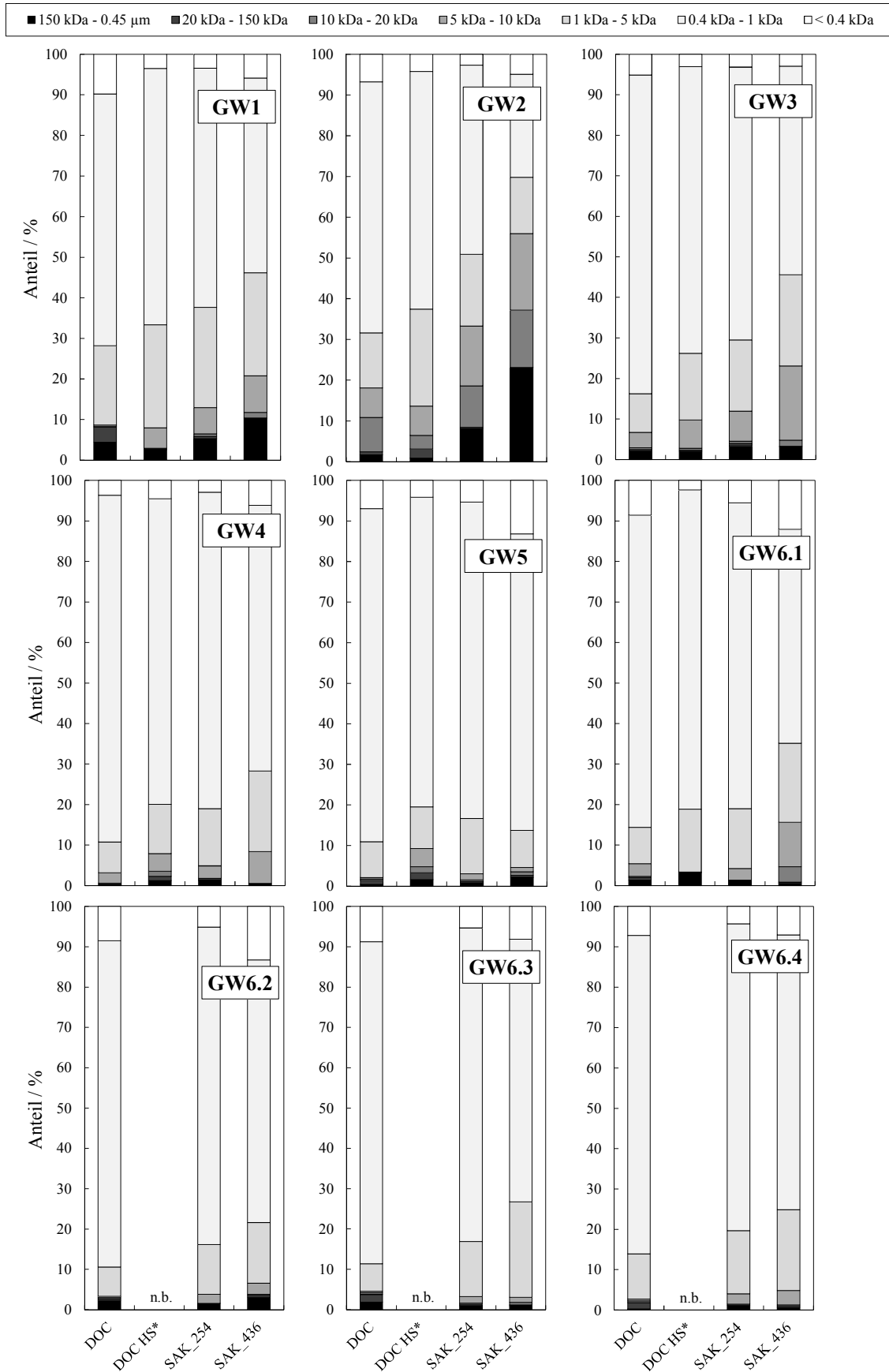


Abbildung A.7: In Fraktionierungsversuchen ermittelte relative Größenverteilung der organischen Summenparameter (DOC, DOC HS, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆) in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Grundwässern (* DOC der Huminstofffraktion nach Huber et al. (2011) quantifiziert mittels ChromCalc-Software; n.b. = nicht bestimmt)

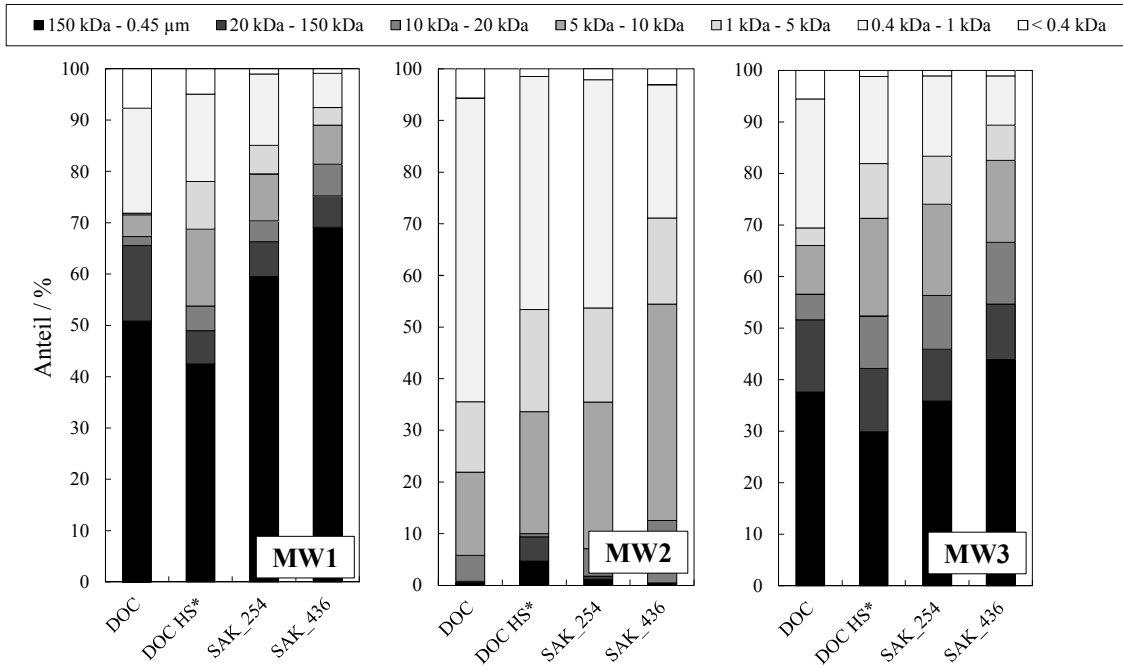


Abbildung A.8: In Fraktionierungsversuchen ermittelte relative Größenverteilung der organischen Summenparameter (DOC, DOC HS, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆) in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Modellwässern (* DOC der Huminstofffraktion nach Huber et al. (2011) quantifiziert mittels ChromCalc-Software; n.b. = nicht bestimmt)

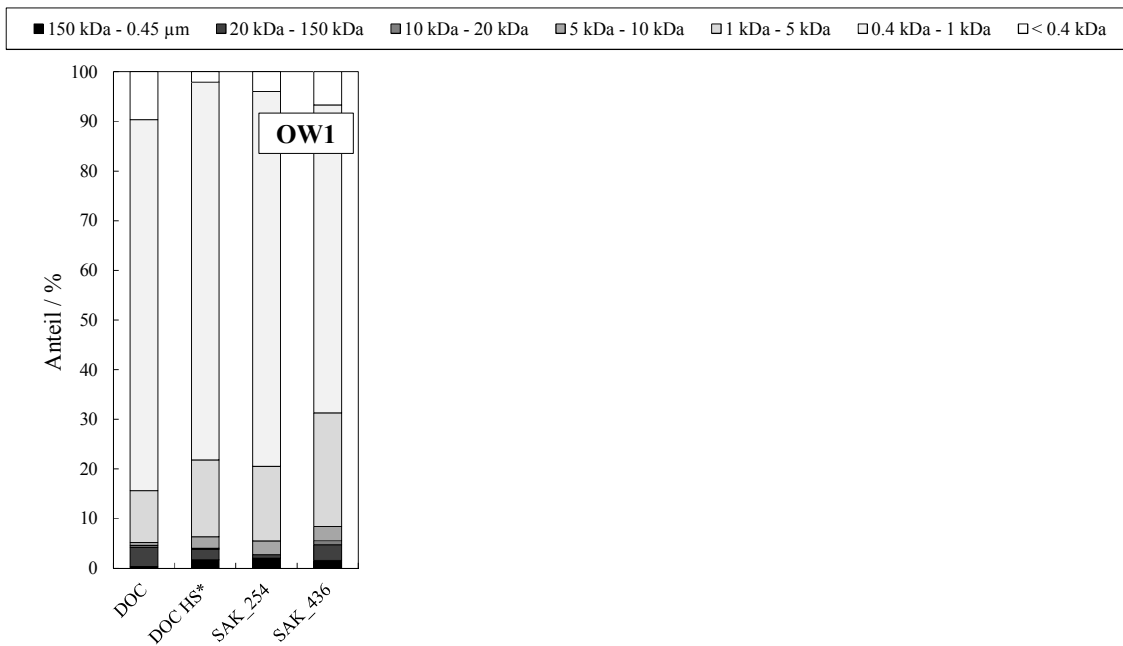


Abbildung A.9: In Fraktionierungsversuchen ermittelte relative Größenverteilung der organischen Summenparameter (DOC, DOC HS, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆) in dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächenwasser (* DOC der Huminstofffraktion nach Huber et al. (2011) quantifiziert mittels ChromCalc-Software; n.b. = nicht bestimmt)

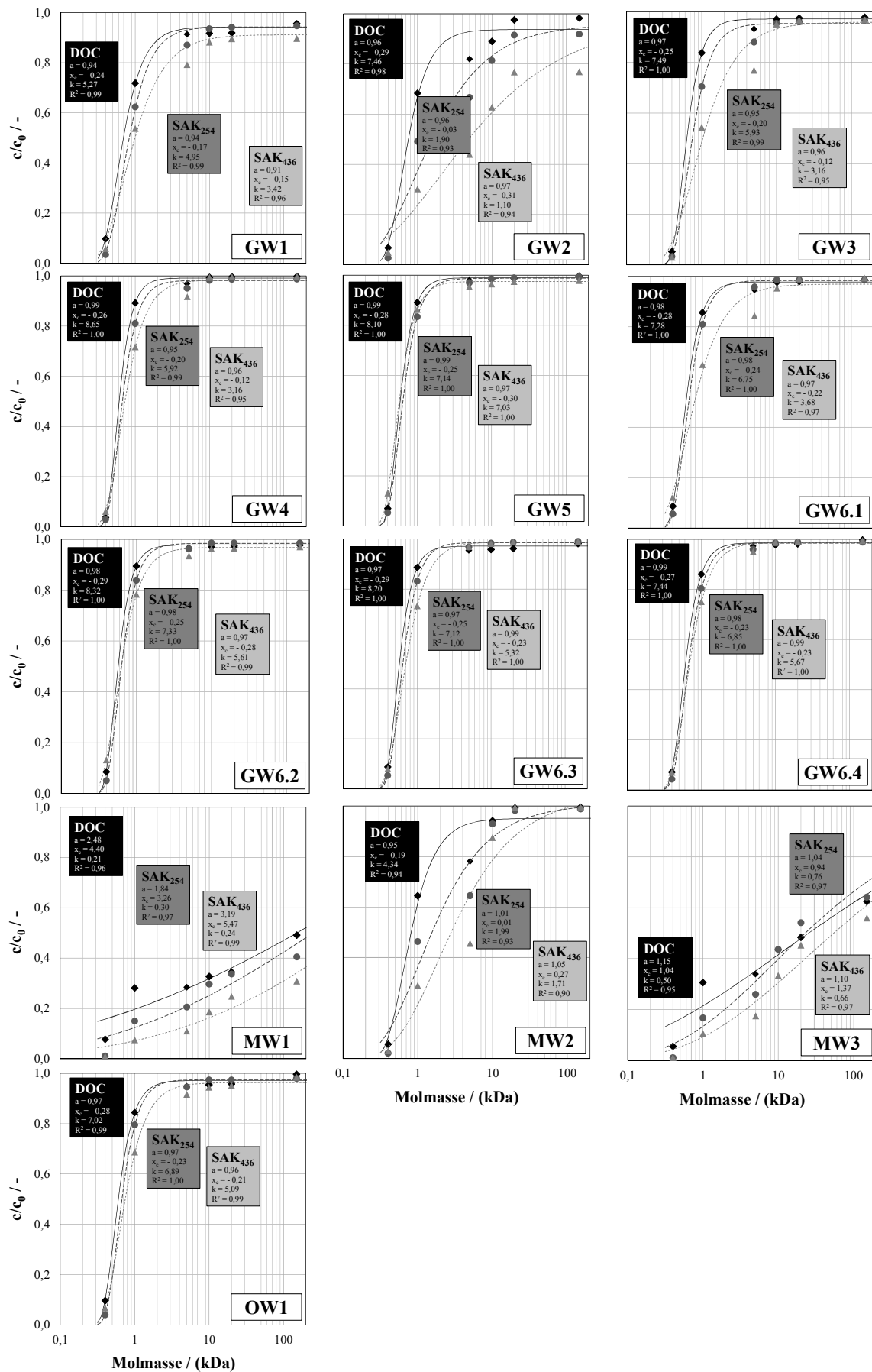


Abbildung A.10: Summenkurven der organischen Summenparameter (DOC, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆) aller untersuchter Wässer und dazugehörige Gompertz-Funktionen mit an die experimentellen Daten angepasste Konstanten

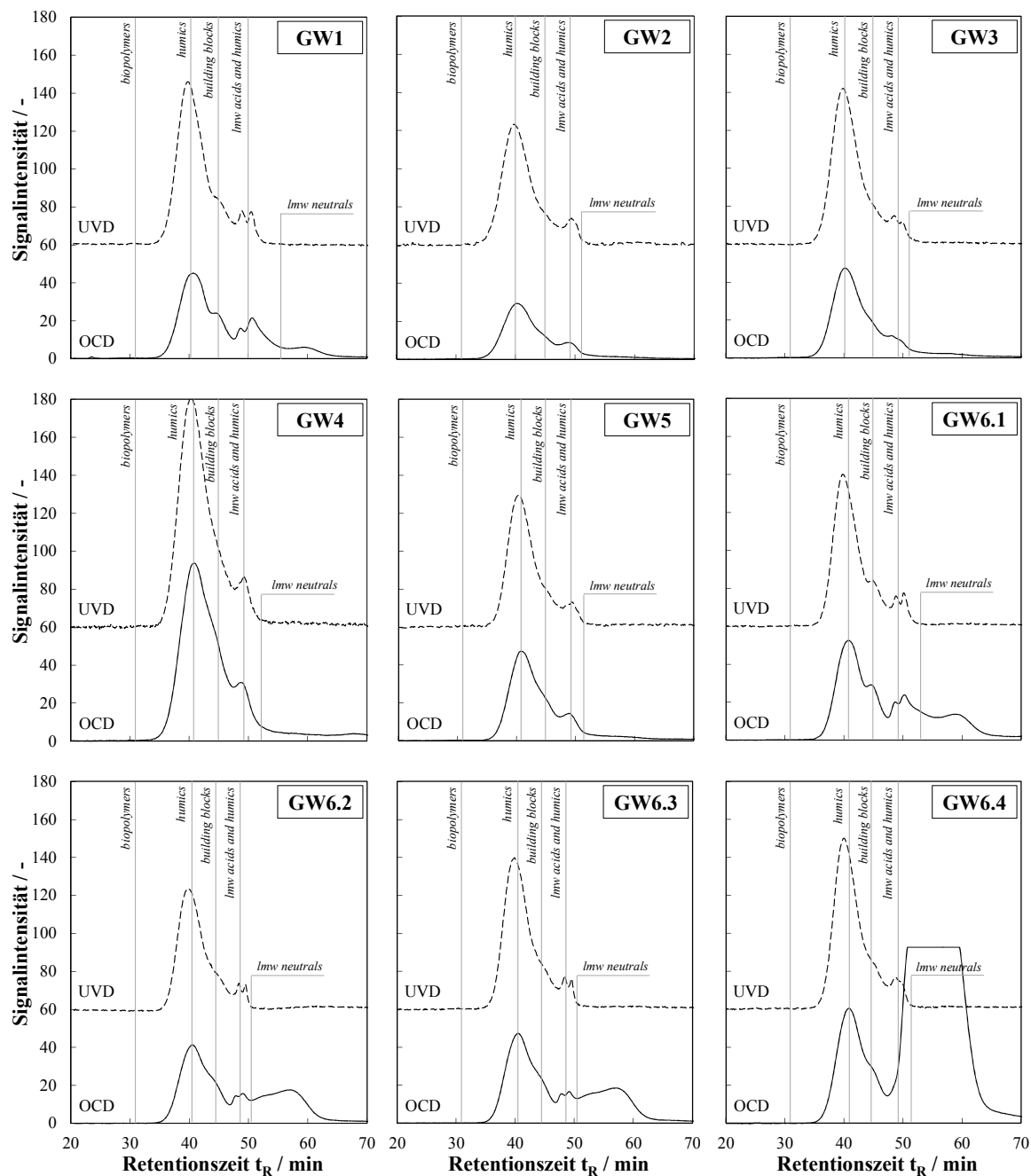


Abbildung A.11: LC-OCD-UVD-Chromatogramme aller in dieser Arbeit verwendeten aufbereiteten Grundwässer mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011) (bei dem Peak bei > 50 min Retentionszeit im OC-Signal bei GW6.1-GW6.4 handelt es sich um ein Artefakt durch unvollständig ausgegasten anorganischen Kohlenstoff bei der Messung)

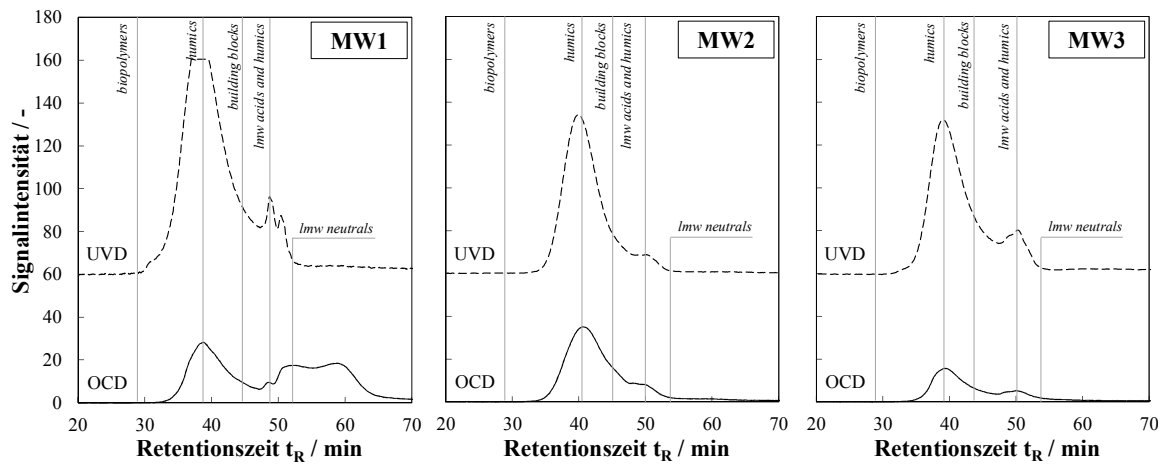


Abbildung A.12: LC-OCD-UVD-Chromatogramme aller in dieser Arbeit verwendeten Modellwässer mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011) (bei dem Peak bei > 50 min Retentionszeit im OC-Signal bei MW1 handelt es sich um ein Artefakt durch unvollständig ausgegasteten anorganischen Kohlenstoff bei der Messung)

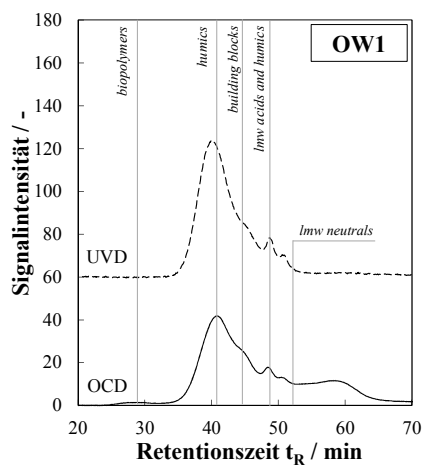


Abbildung A.13: LC-OCD-UVD-Chromatogramm des in dieser Arbeit verwendeten Oberflächenwassers mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011)

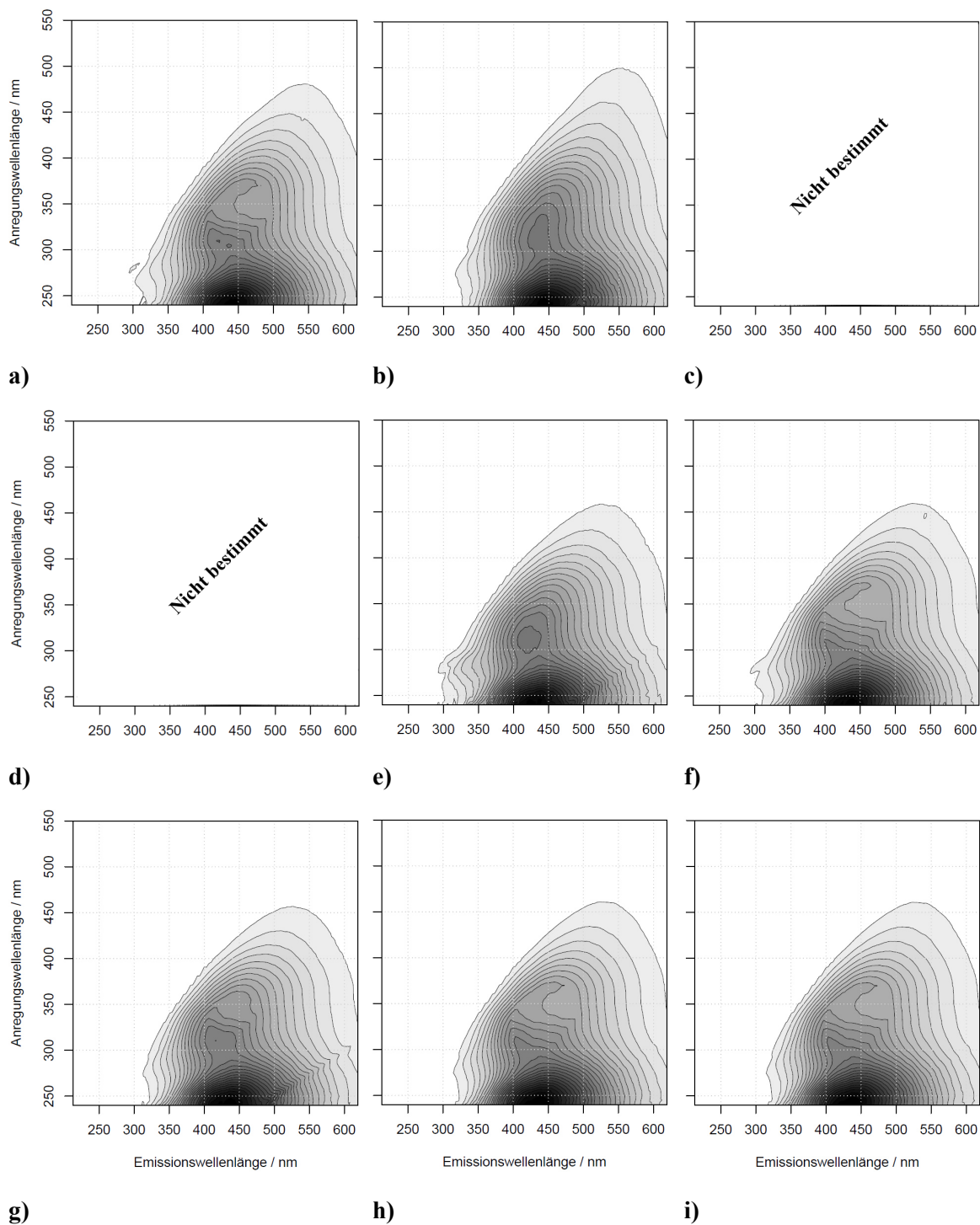


Abbildung A.14: Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Matrizen (FEEM) aller in dieser Arbeit verwendeter aufbereiteter Grundwässer: a) GW1, b) GW2, c) GW3, d) GW4, e) GW5, f) GW6.1, g) GW6.2, h) GW6.3, i) GW6.4

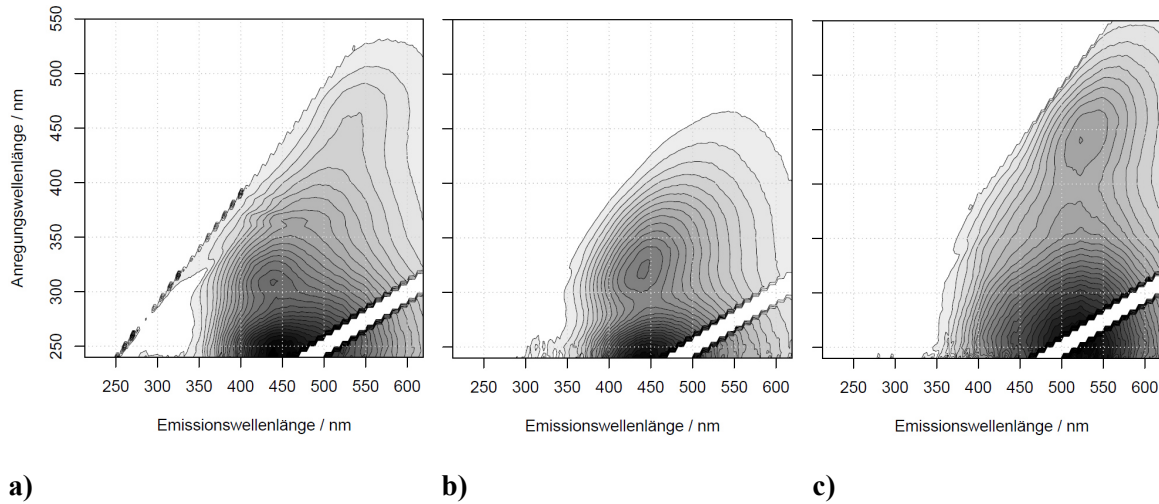


Abbildung A.15: Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Matrizen (FEEM) aller in dieser Arbeit verwendeter Modellwässer: a) MW1, b) MW2, c) MW3

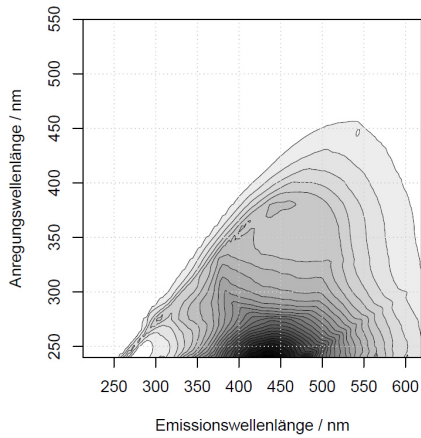


Abbildung A.16: Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Matrix (FEEM) des in dieser Arbeit verwendeten Oberflächenwassers (OW1)

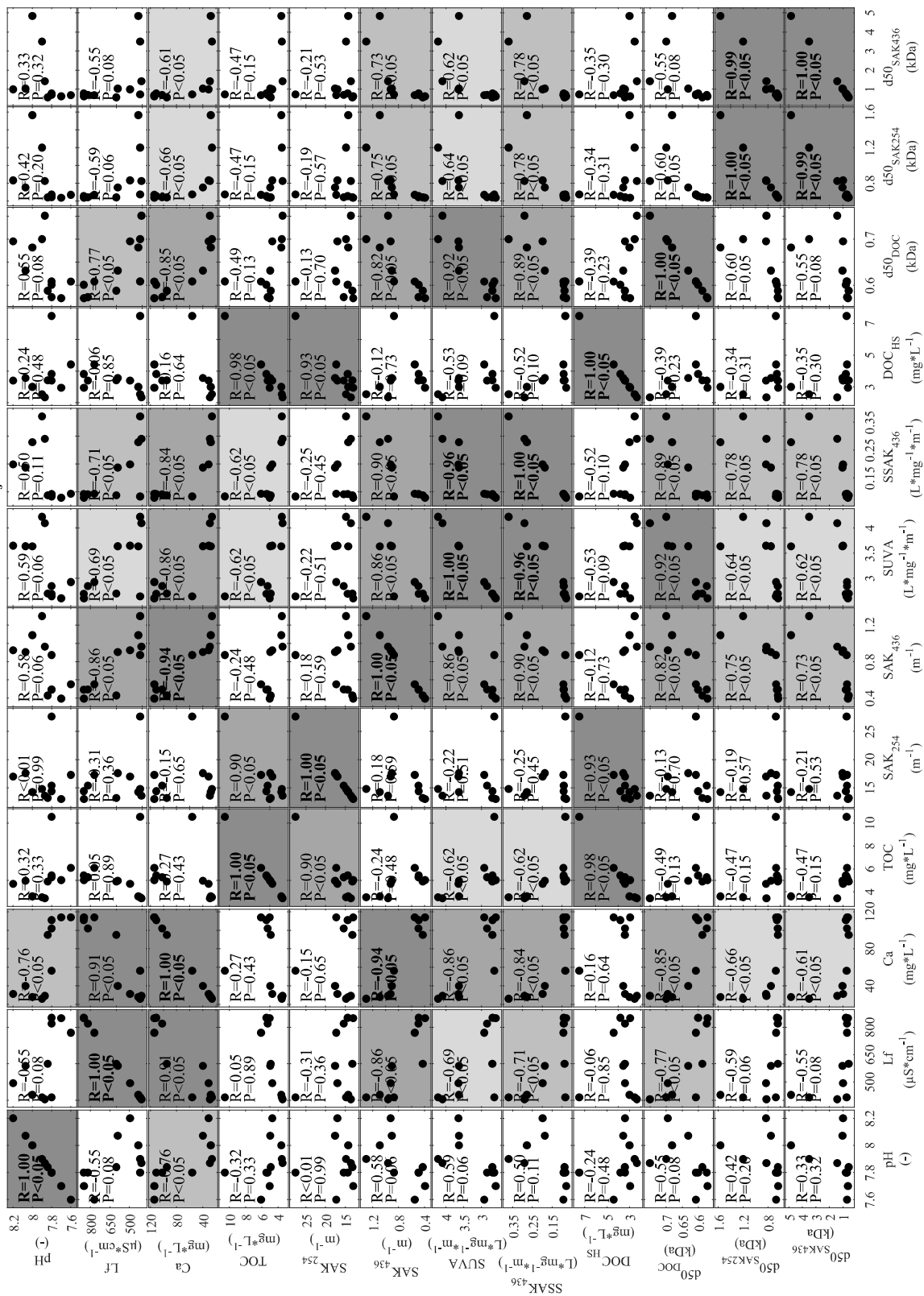


Abbildung A.17: Korrelationsanalyse (Pearson) (vgl. Abschnitt 4.7.1) ausgewählter Parameter aller in dieser Arbeit verwendeter natürlicher Wässer (ohne Modellwässer); die Hintergrundfarbe des jeweiligen Diagrammes indiziert die Größe des Korrelationskoeffizienten nach Pearson (r_p), welcher als R zusammen mit dem Signifikanzniveau (p -Wert) in jedem Diagramm angegeben ist

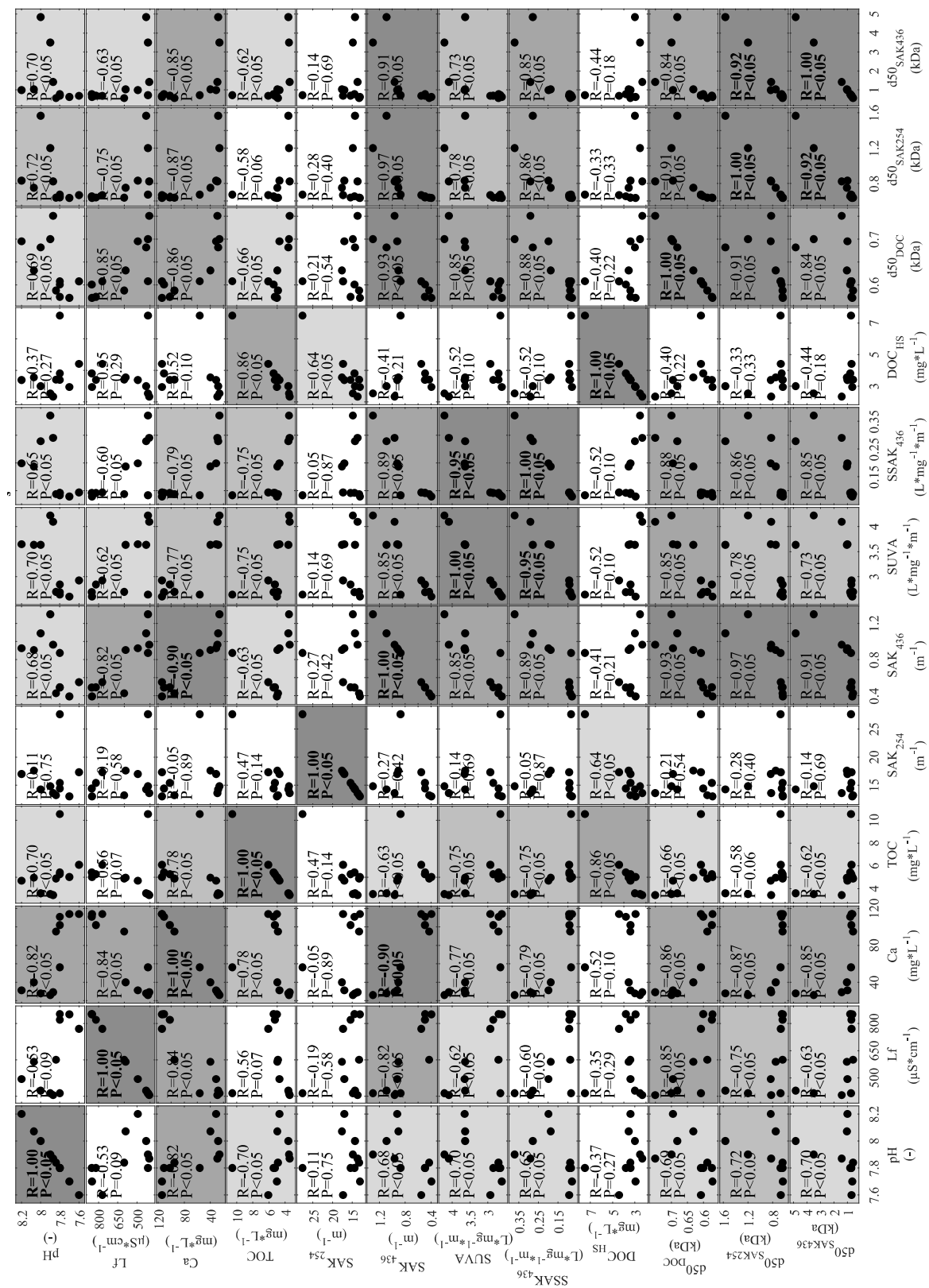


Abbildung A.18: Korrelationsanalyse (Spearman) (vgl. Abschnitt 4.7.1) ausgewählter Parameter aller in dieser Arbeit verwendeter natürlicher Wässer (ohne Modellwässer); die Hintergrundfarbe des jeweiligen Diagrammes indiziert die Größe des Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman (rs), welcher als R zusammen mit dem Signifikanzniveau (p-Wert) in jedem Diagramm angegeben ist

D. Ergänzende Informationen zu Kapitel 6 - NOM-Rückhalt und -Fouling bei der UF aufbereiteter Grundwässer

Tabelle A.10: Nach Sontheimer (1985) auf die Daten der statischen Adsorptionstests mit Modellhuminsäuren in Reinstwasser (HS) und vor einem ionischen Hintergrund aus 2,4 mmol·L⁻¹ NaCl und 1,6 mmol·L⁻¹ CaCl₂ (HS + Ca²⁺) (pH = 7,0 ± 0,1; T = 20 °C) (± Min/Max) angepassten Langmuir-Koeffizienten (K_L), Maximalbeladungen (q_{max}) sowie das Bestimmtheitsmaß der Anpassung aller verwendeter Membranen

Membran	HA			HA + Ca ²⁺		
	K _L L·mg ⁻¹	q _{max} mg·m ⁻²	R ² -	K _L L·mg ⁻¹	q _{max} mg·m ⁻²	R ² -
Nadir UP020	0,67	6,6	0,65	0,29	27,5	0,76
Nadir UP150	0,64	3,8	0,77	0,35	20,5	0,99
Inge multibore®	0,16	15,8	0,49	0,07	76,0	0,92
Membrana MicroPES 2F	0,16	10,6	0,95	n.b.	n.b.	n.b.
Nadir UV150	0,03	44,3	0,95	0,64	32,4	0,89
Nadir MV020	0,18	13,5	0,80	0,52	29,2	0,95

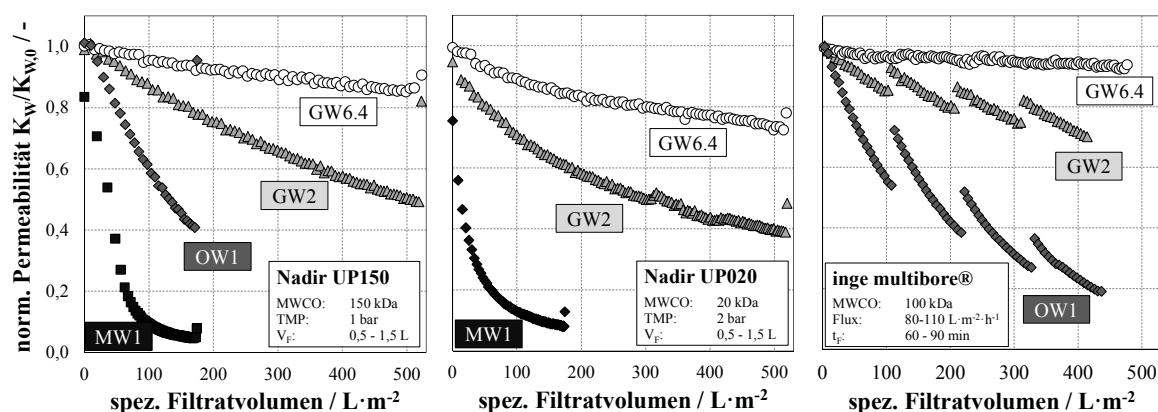


Abbildung A.19: Verlauf der normierten Permeabilität über das flächenbezogene Filtratvolumen bei der Ultrafiltration ausgewählter Wässer mit PES-Membranen unterschiedlichen MWCOs. Links: 150 kDa; Mitte: 20 kDa; Rechts: 100 kDa (T = 20 ± 2 °C) (± Min/Max) (Hinweis: Der letzte Punkt jeder Datenreihe repräsentiert die Permeabilität nach hydraulische Rückspülung der Membran)

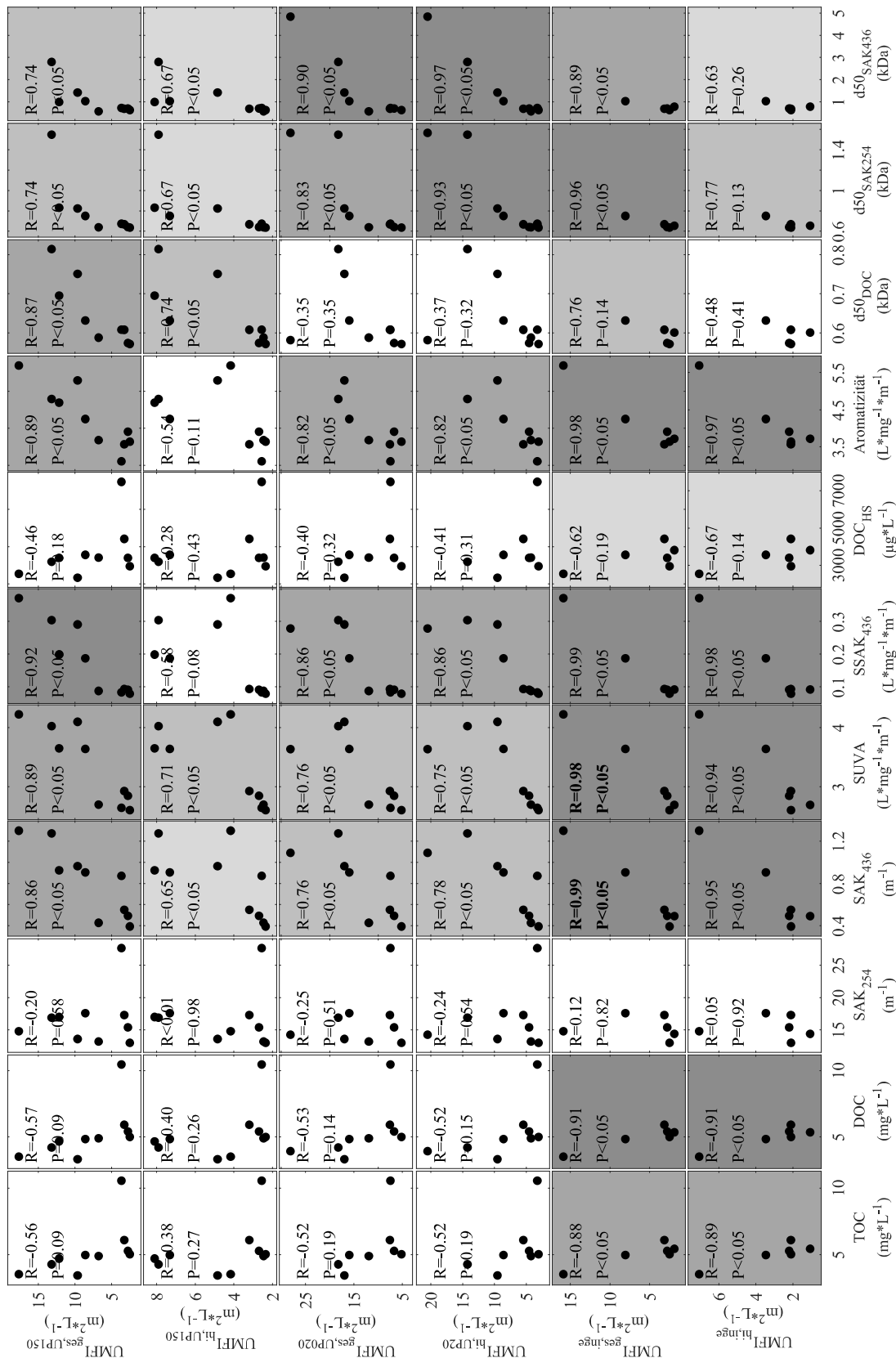


Abbildung A.20: Korrelationen (Pearson) (vgl. Abschnitt 4.7.1) des UMF_{ges} und des UMF_{hi} mit ausgewählten Parametern der in dieser Arbeit verwendeten Wässer (ohne OW1, MW1, MW3) bei der Ultrafiltration mit Membranen verschiedenen MWCOs; die Hintergrundfarbe des jeweiligen Diagrammes indiziert die Größe des Korrelationskoeffizienten nach Pearson (r_p), welcher als R zusammen mit dem Signifikanzniveau (p -Wert) in jedem Diagramm angegeben ist

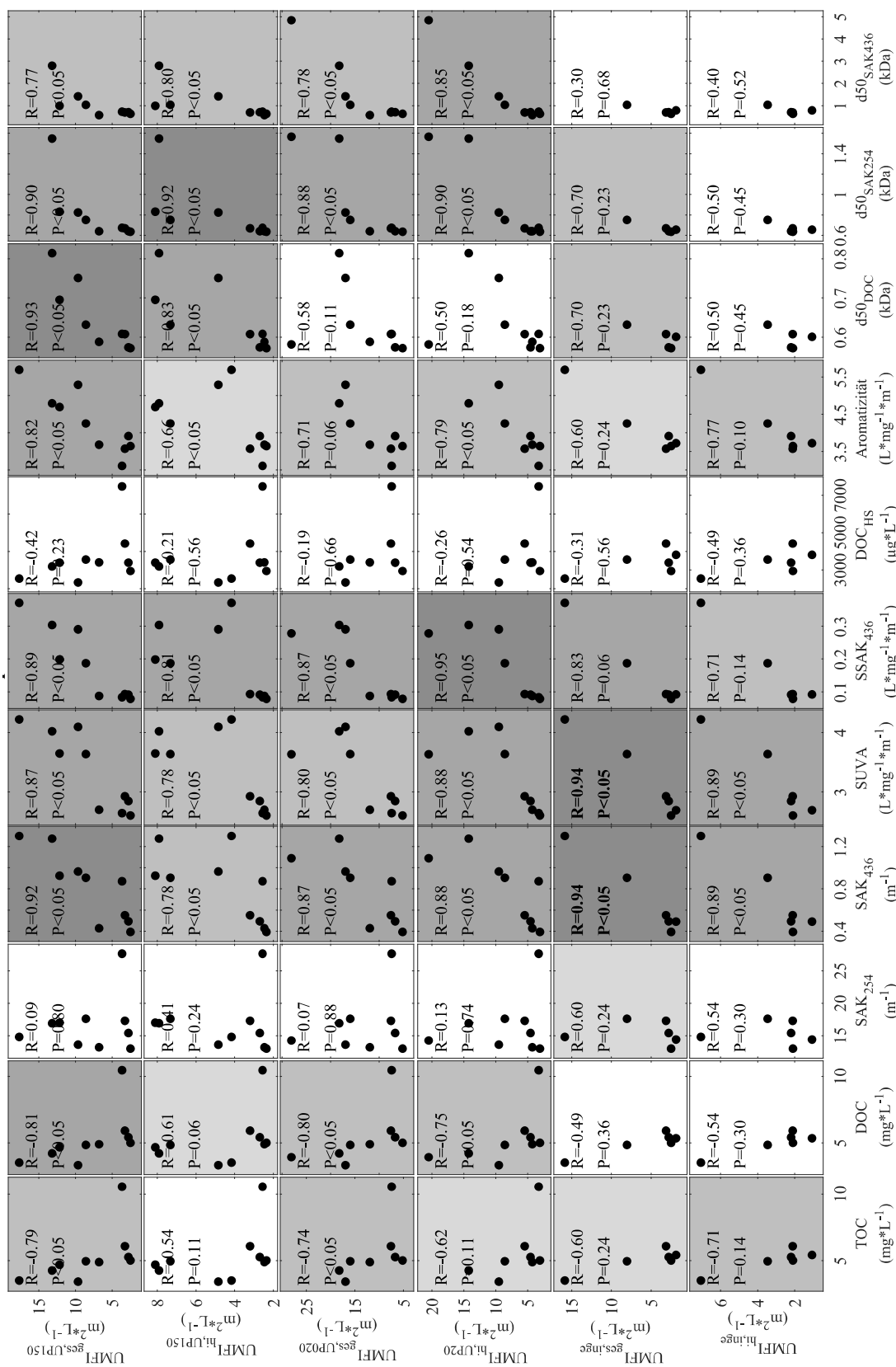


Abbildung A.21: Korrelationen (Spearman) (vgl. Abschnitt 4.7.1) des UMFI_{ges} und des UMFI_{hi} mit ausgewählten Parametern der in dieser Arbeit verwendeten Wässer (ohne OW1, MW1, MW3) bei der Ultrafiltration mit Membranen verschiedenen MWCOs; die Hintergrundfarbe des jeweiligen Diagrammes indiziert die Größe des Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman (rs), welcher als R zusammen mit dem Signifikanzniveau (p-Wert) in jedem Diagramm angegeben ist

E. Ergänzende Informationen zu Kapitel 7 – NOM-Entfernung durch Flockung-UF

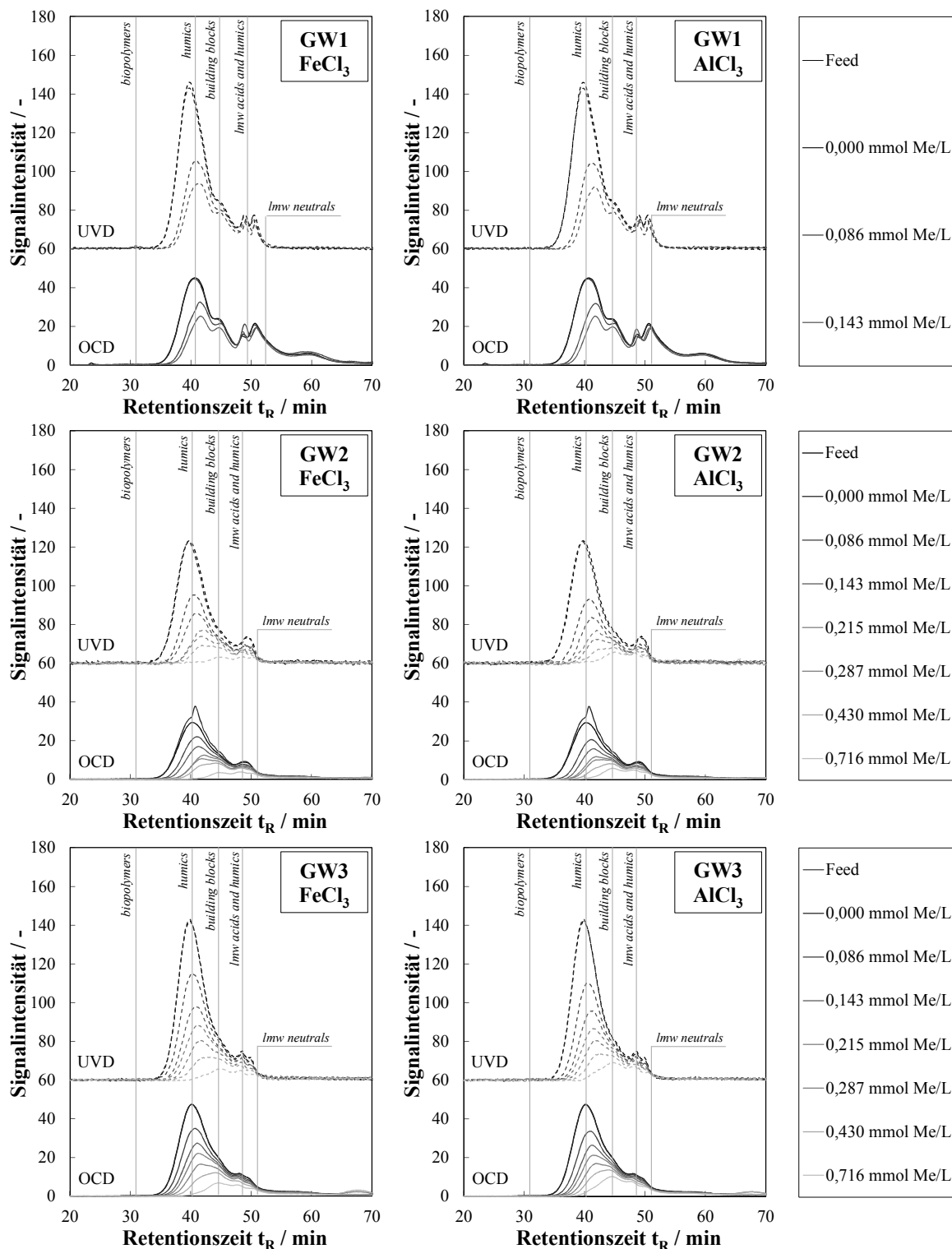


Abbildung A.22: LC-OCD-UVD-Chromatogramme von GW1 (oben), GW2 (Mitte) und GW3 (unten) bei variierenden Konzentrationen von FeCl_3 (links) bzw. AlCl_3 (rechts) und anschließender UF mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011) (Membran: Nadir UP150; $\text{MWCO} = 150 \text{ kDa}$; $\text{TMP} = 1 \text{ bar}$; $V_{f,\text{spez}} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) ($1 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1} = 0,018 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$)

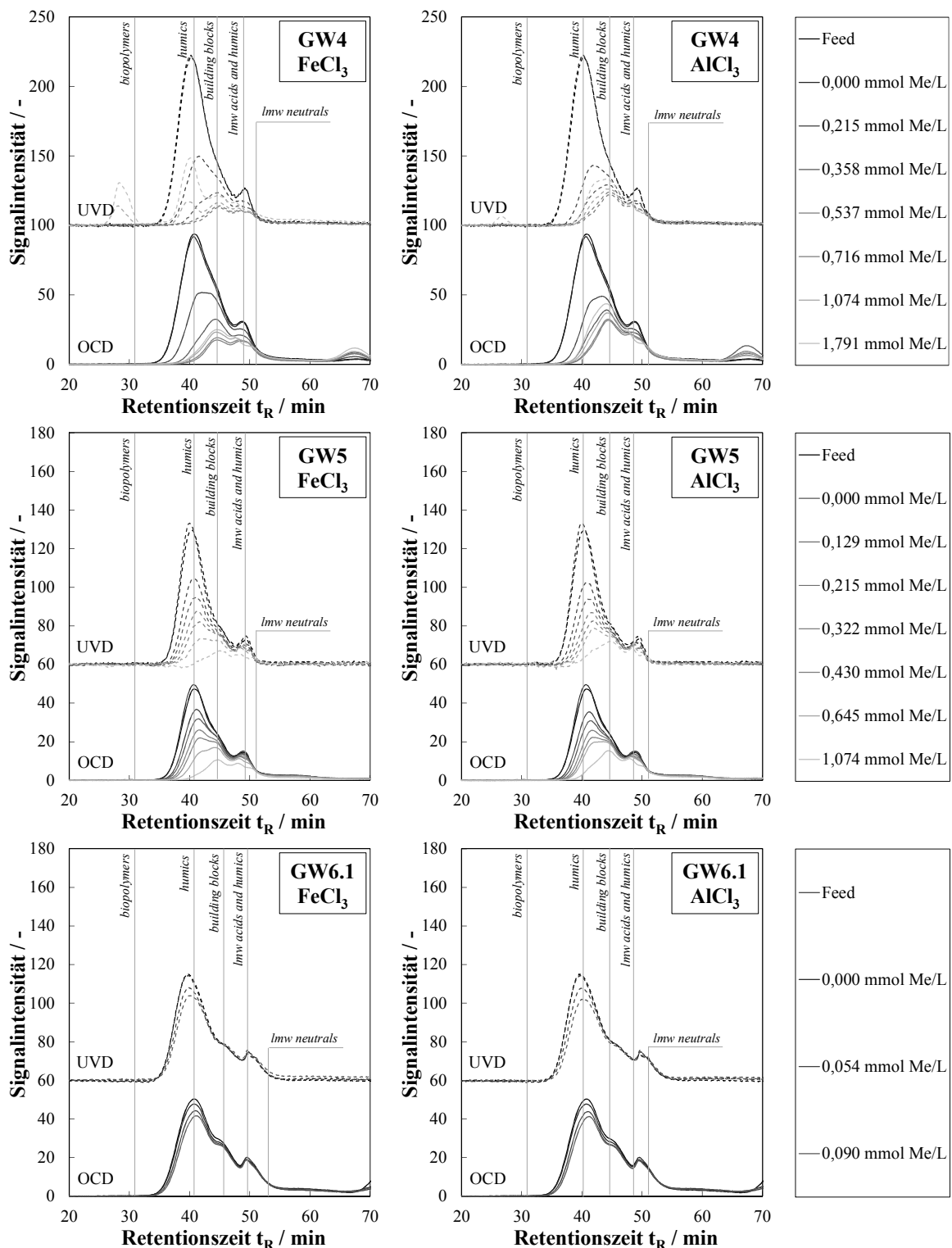


Abbildung A.23: LC-OCD-UVD-Chromatogramme von GW4 (oben), GW5 (Mitte) und GW6.1 (unten) bei variierenden Konzentrationen von FeCl₃ (links) bzw. AlCl₃ (rechts) und anschließender UF mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011) (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; V_{f,spez} = 70 L · m⁻²; T = 20 ± 2 °C) (± Min/Max) (1 mg Fe³⁺ · L⁻¹ = 0,018 mmol Fe³⁺ · L⁻¹)

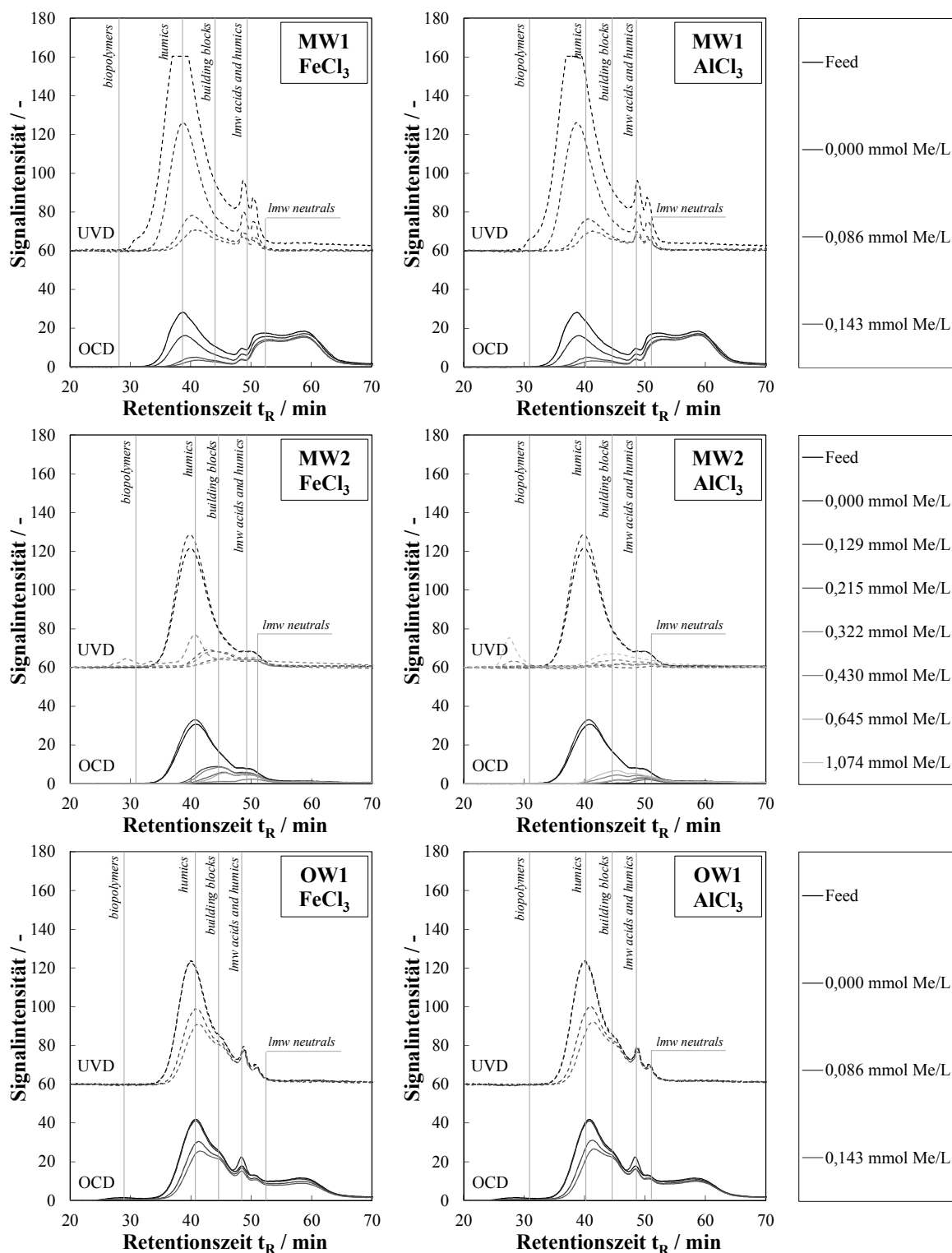


Abbildung A.24: LC-OCD-UVD-Chromatogramme von MW1 (oben), MW2 (Mitte) und OW1 (unten) bei variierenden Konzentrationen von FeCl₃ (links) bzw. AlCl₃ (rechts) und anschließender UF mit charakteristischen Fraktionen nach Huber et al. (2011) (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; V_{t,spez} = 70 L·m⁻²; T = 20 ± 2 °C) (± Min/Max) (1 mg Fe³⁺·L⁻¹ = 0,018 mmol Fe³⁺·L⁻¹)

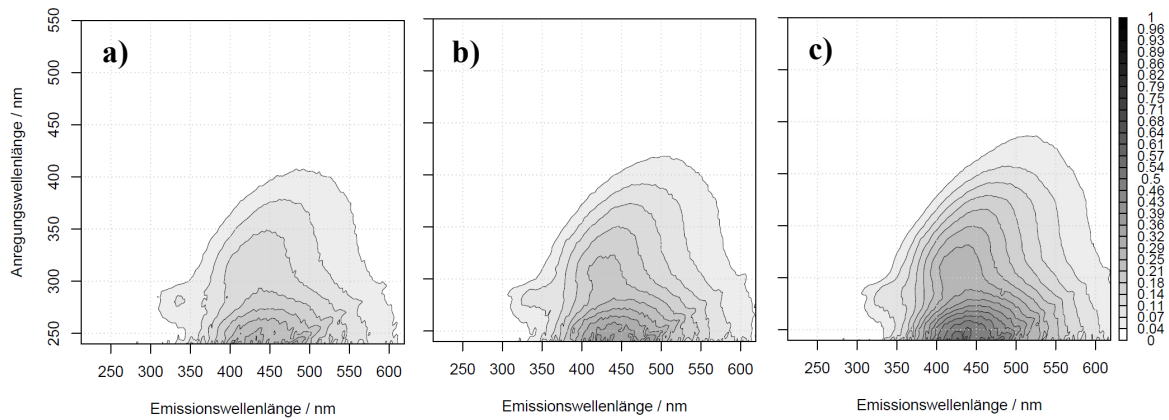


Abbildung A.25: Differenz-Fluoreszenz-Matrizen (FEEM) zwischen einem Grundwasser (GW5) vor und nach Flockung bei variierenden Fe^{3+} -Konzentrationen und anschließender UF: a) $0,129 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$; b) $0,215 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$; c) $0,430 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ (jeweils normiert auf die maximale Intensität des unbehandelten GW5 (siehe Abbildung 5.3a)) (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,\text{spez}} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) ($\pm \text{Min/Max}$) ($1 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1} = 0,018 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$)

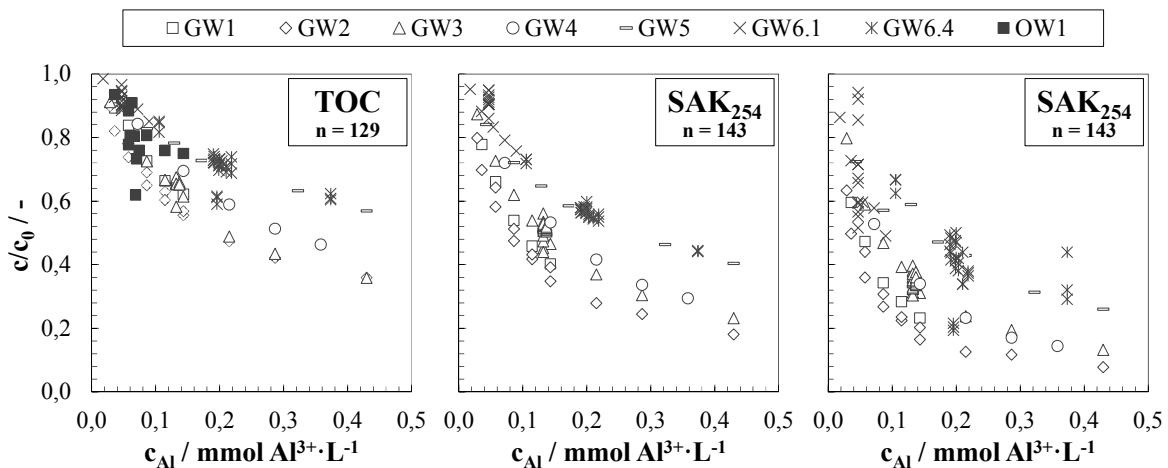


Abbildung A.26: Einfluss der FM-Dosierung bei Verwendung von AlCl_3 auf die relative Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK_{254} (Mitte) und SAK_{436} (rechts) verschiedener Wässer während des Membranhybridverfahrens Flockung-UF ($1 \text{ mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1} = 0,037 \text{ mmol Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$)

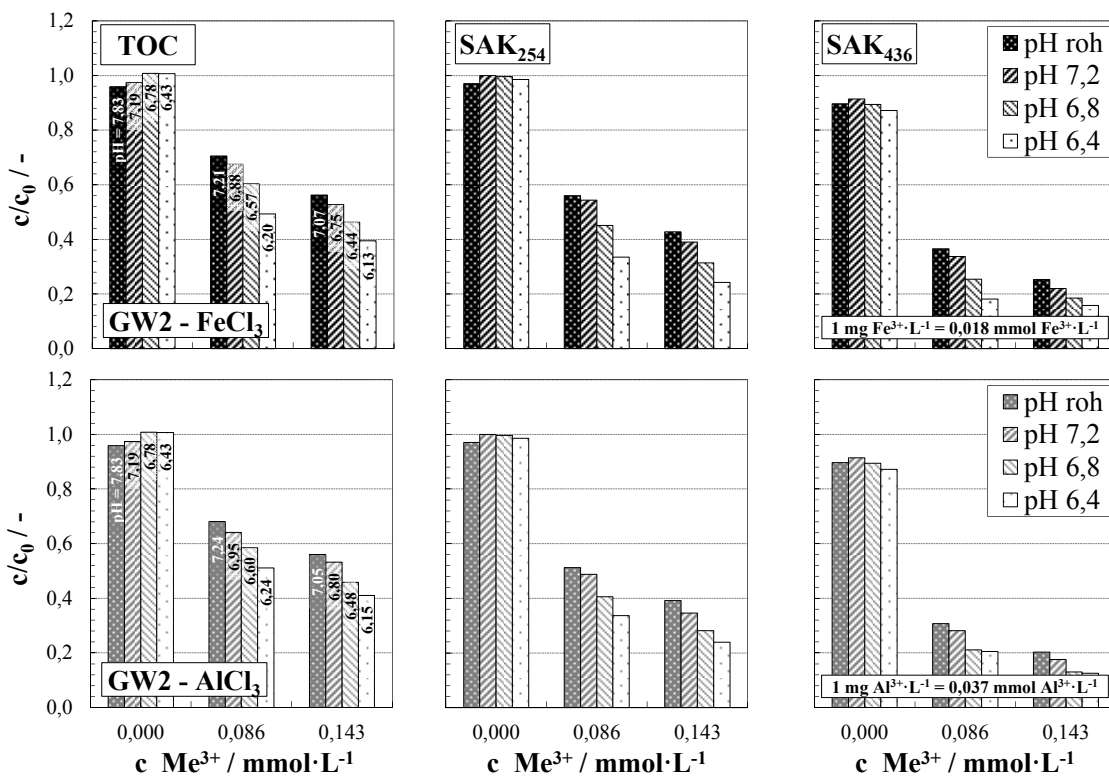


Abbildung A.27: Einfluss des pH-Wertes auf die relative Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) bei Flockung von GW2 mit FeCl₃ (oben) und AlCl₃ (unten) bei variierenden FM-Konzentrationen während des Membranhybridverfahrens Flockung-UF (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f, spez} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

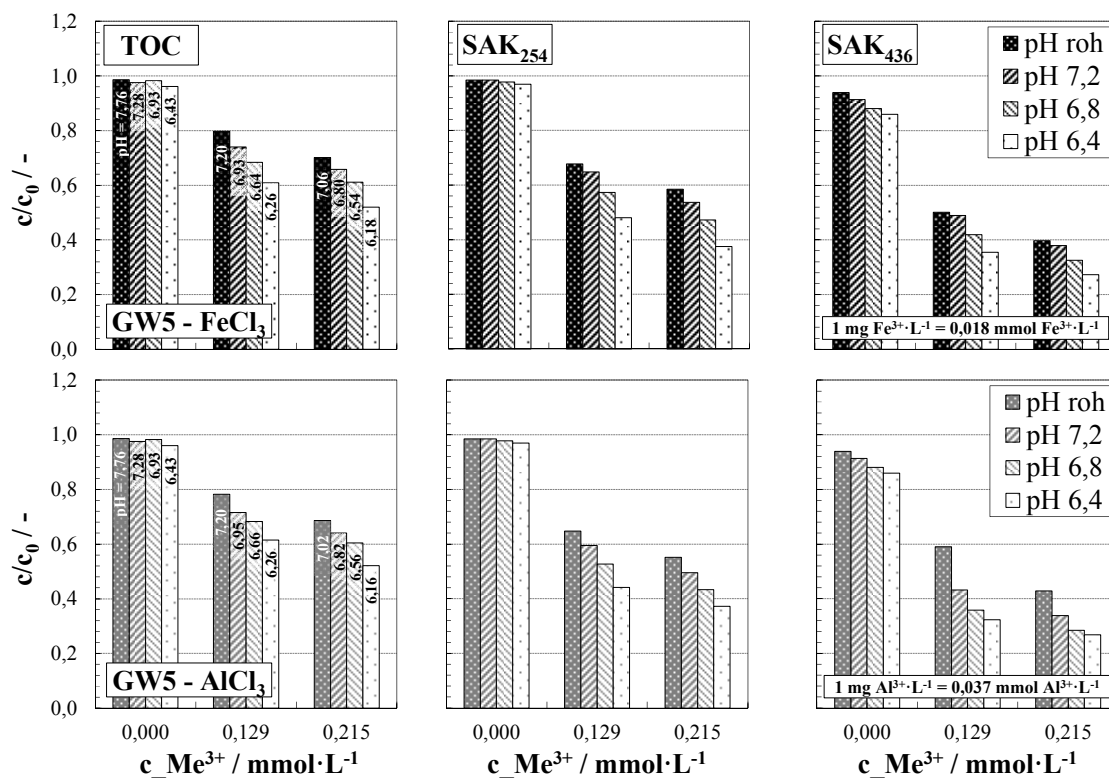


Abbildung A.28: Einfluss des pH-Wertes auf die relative Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) bei Flockung von GW5 mit FeCl₃ (oben) und AlCl₃ (unten) bei variierenden FM-Konzentrationen während des Membranhybridverfahrens Flockung-UF (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f, spez} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

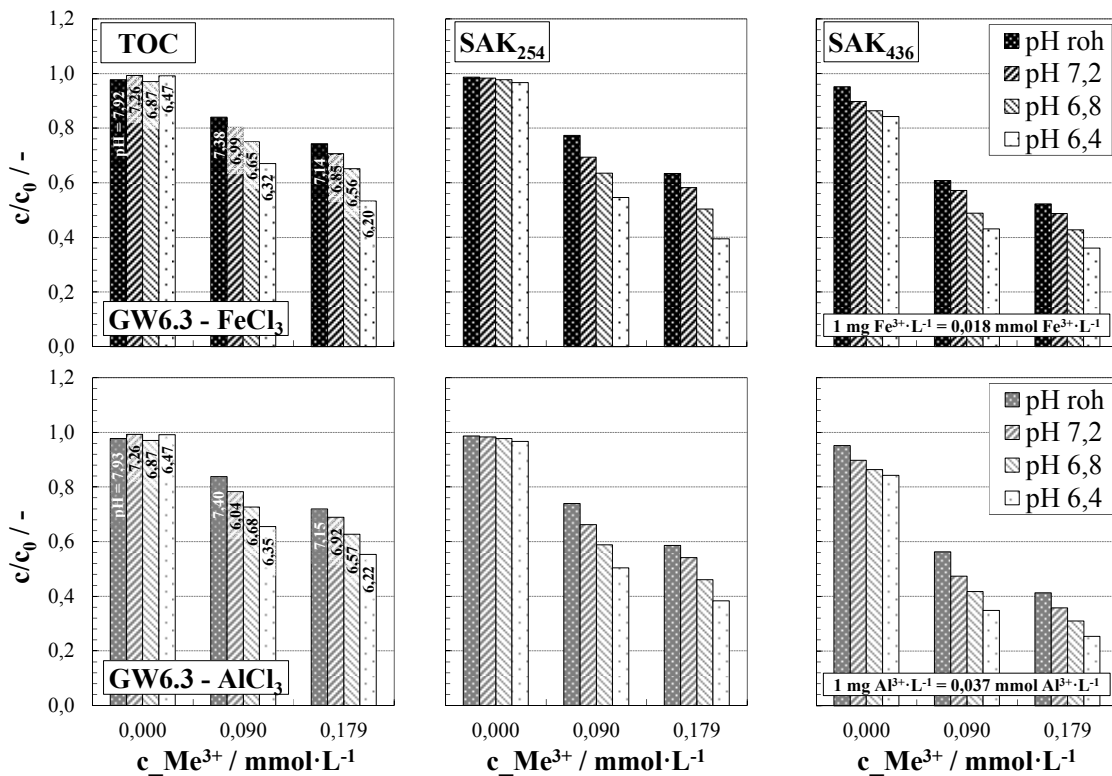


Abbildung A.29: Einfluss des pH-Wertes auf die relative Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) bei Flockung von GW6.3 mit FeCl₃ (oben) und AlCl₃ unten bei variierenden FM-Konzentrationen während des Membranhybridverfahrens Flockung-UF (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f, \text{spez}} = 70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

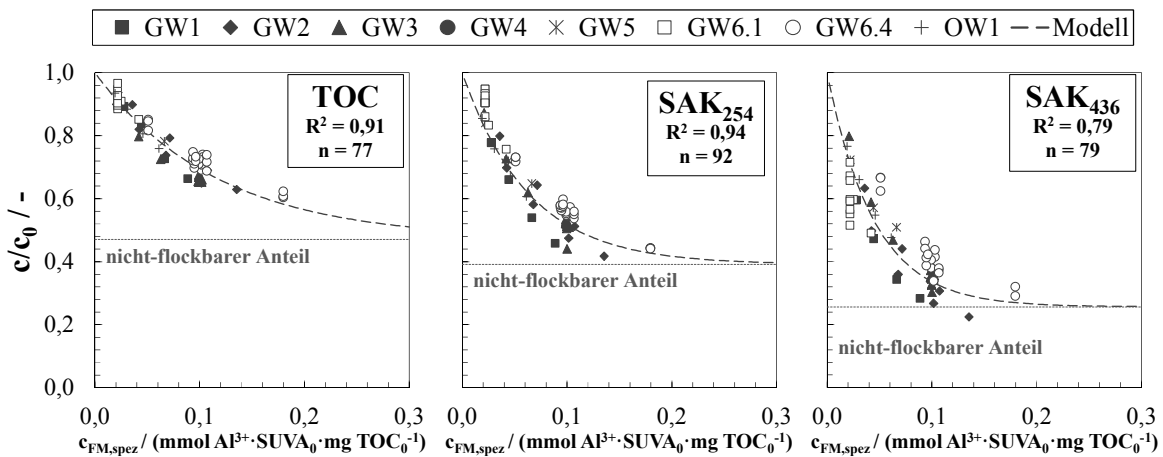


Abbildung A.30: Modellierter und gemessener normierter Konzentration der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) in Abhängigkeit zur spezifischen, nach der SUVA gewichteten Flockungsmitteldosierung in Labor- und Pilotversuchen unter Verwendung von AlCl₃ mit verschiedenen aufbereiteten Grundwässern und einem Oberflächenwasser bei der Verfahrenskombination Flockung-UF (n = 77-92; pH \geq 7,2) (Einheit $\text{SUVA}_0 = \text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

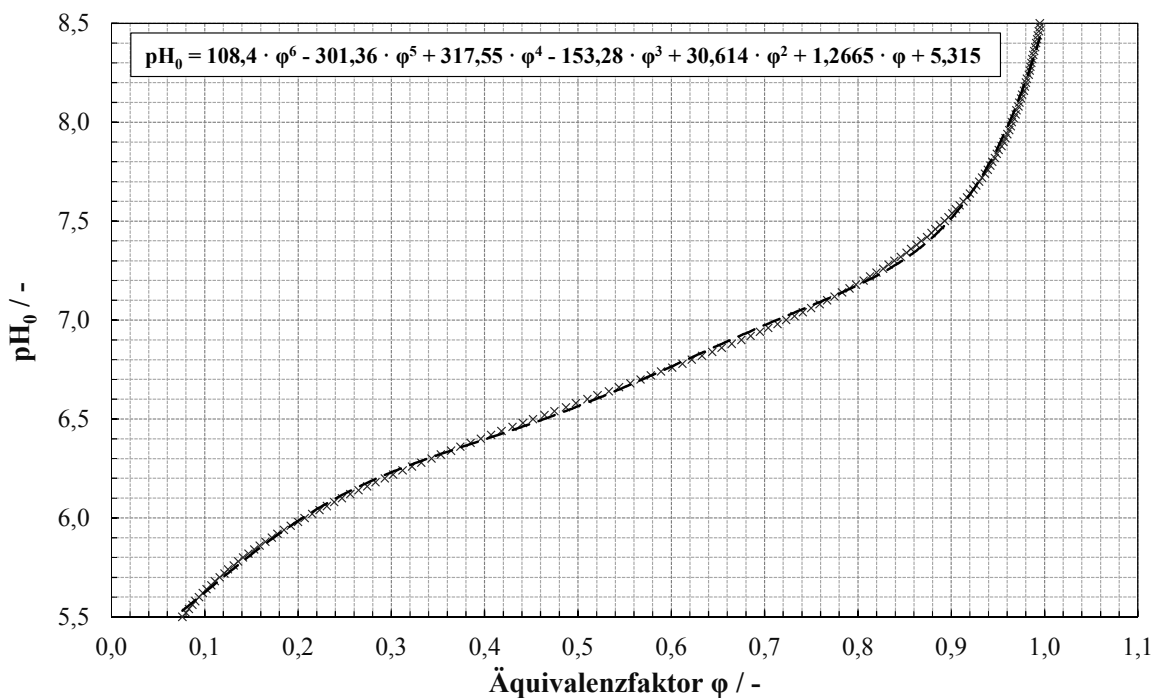


Abbildung A.31: Inverse Titrationskurve im pH-Bereich von 5,5 bis 8,5 und daran angepasstes Polynom 6. Grades zur Berechnung des pH-Wertes (pH_0) bei $T = 0^\circ\text{C}$ und $I = 0,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Abhängigkeit zum Äquivalenzfaktor φ

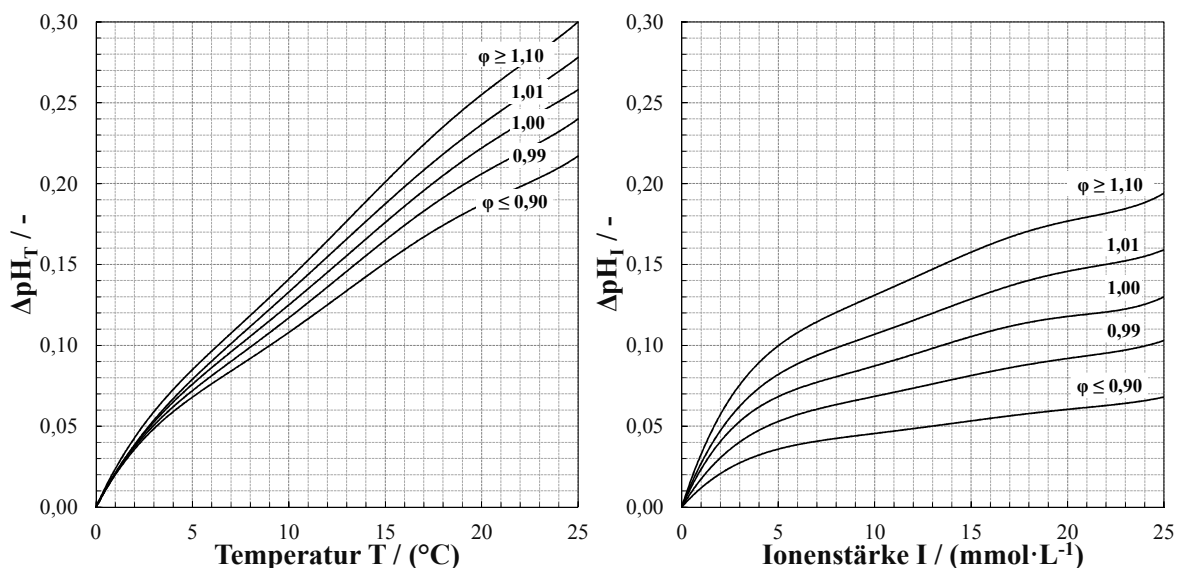


Abbildung A.32: Abhängigkeit des pH- Korrekturfaktors von der Temperatur T (links) und der Ionenstärke I (rechts) des Wassers bei verschiedenen Äquivalenzfaktoren φ (nach DVGW W 214-1)

Tabelle A.11: Näherungsweise Berechnung des pH- Korrekturfaktors (ΔpH_T) für eine gegebene Temperatur T in °C in Abhängigkeit zum Äquivalenzfaktor φ (nach DVGW W 214-1)

$$\Delta\text{pH}_T = f_1 \cdot T^5 + f_2 \cdot T^4 + f_3 \cdot T^3 + f_4 \cdot T^2 + f_5 \cdot T + f_6$$

	$f_1 \cdot 10^6$	$f_2 \cdot 10^6$	$f_3 \cdot 10^6$	$f_4 \cdot 10^6$	$f_5 \cdot 10^6$	$f_6 \cdot 10^6$
$\leq 0,90$	0,139	-9,667	244,667	-2798,333	22596,666	0,000
0,99	0,133	-9,333	236,667	-2706,667	23100,000	0,000
φ 1,00	0,101	-7,467	199,333	-2413,333	23153,333	0,000
1,01	0,095	-6,833	179,167	-2179,167	22995,000	0,000
$\geq 1,10$	0,133	-9,533	246,667	-2861,667	26250,000	0,000

Tabelle A.12: Näherungsweise Berechnung des pH-Korrekturfaktors (ΔpH_I) für eine gegebene Ionenstärke I in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Abhängigkeit zum Äquivalenzfaktor φ (nach DVGW W 214-1)

$$\Delta\text{pH}_I = f_1 \cdot I^5 + f_2 \cdot I^4 + f_3 \cdot I^3 + f_4 \cdot I^2 + f_5 \cdot I + f_6$$

	$f_1 \cdot 10^6$	$f_2 \cdot 10^6$	$f_3 \cdot 10^6$	$f_4 \cdot 10^6$	$f_5 \cdot 10^6$	$f_6 \cdot 10^6$
$\leq 0,90$	0,061	-4,568	131,254	-1804,739	13422,232	112,988
0,99	0,098	-7,203	200,927	-2684,120	19801,726	127,197
φ 1,00	0,171	-12,126	321,474	-4005,324	27027,372	176,026
1,01	0,156	-11,507	319,755	-4213,693	30766,881	270,278
$\geq 1,10$	0,198	-14,325	390,653	-5089,477	37250,028	232,447

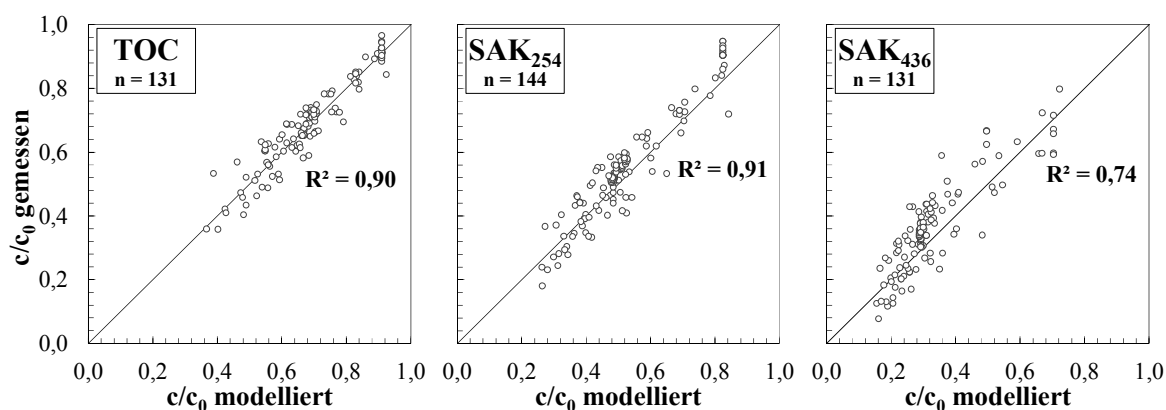


Abbildung A.33: Vergleich der gemessenen und modellierten normierten Konzentrationen der organischen Summenparameter TOC (links), SAK₂₅₄ (Mitte) und SAK₄₃₆ (rechts) in Labor- und Pilotversuchen unter Verwendung von AlCl_3 als Flockungsmittel mit allen in dieser Arbeit verwendeten, aufbereiteten Grundwässern bei der Verfahrenskombination Flockung-UF (n = 131-144; pH \geq 5,5)

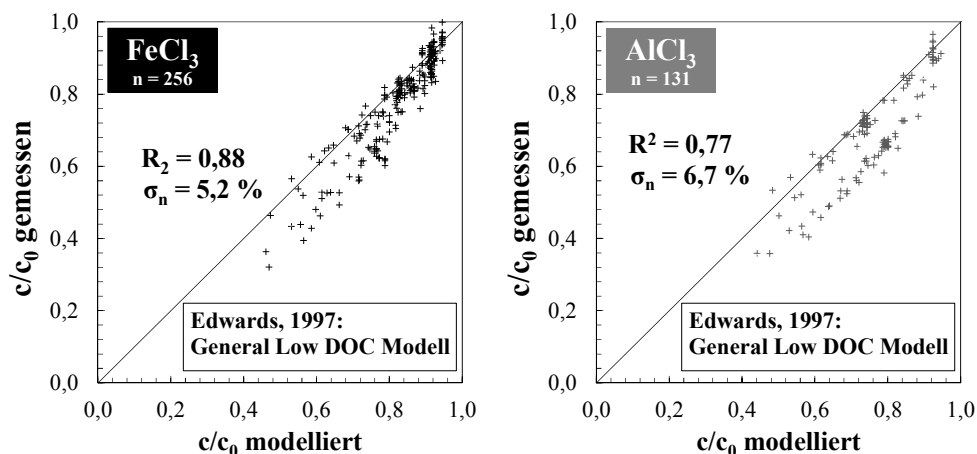


Abbildung A.34: Vergleich der gemessenen und mit dem Modell von Edwards (1997) (*General low DOC Model* für DOC < 10 mg·L⁻¹) berechneten, normierten Konzentrationen des TOC in Labor- und Pilotversuchen unter Verwendung von FeCl₃ (links) bzw. AlCl₃ (rechts) mit allen in dieser Arbeit verwendeten, aufbereiteten Grundwässern bei der Verfahrenskombination Flockung-UF

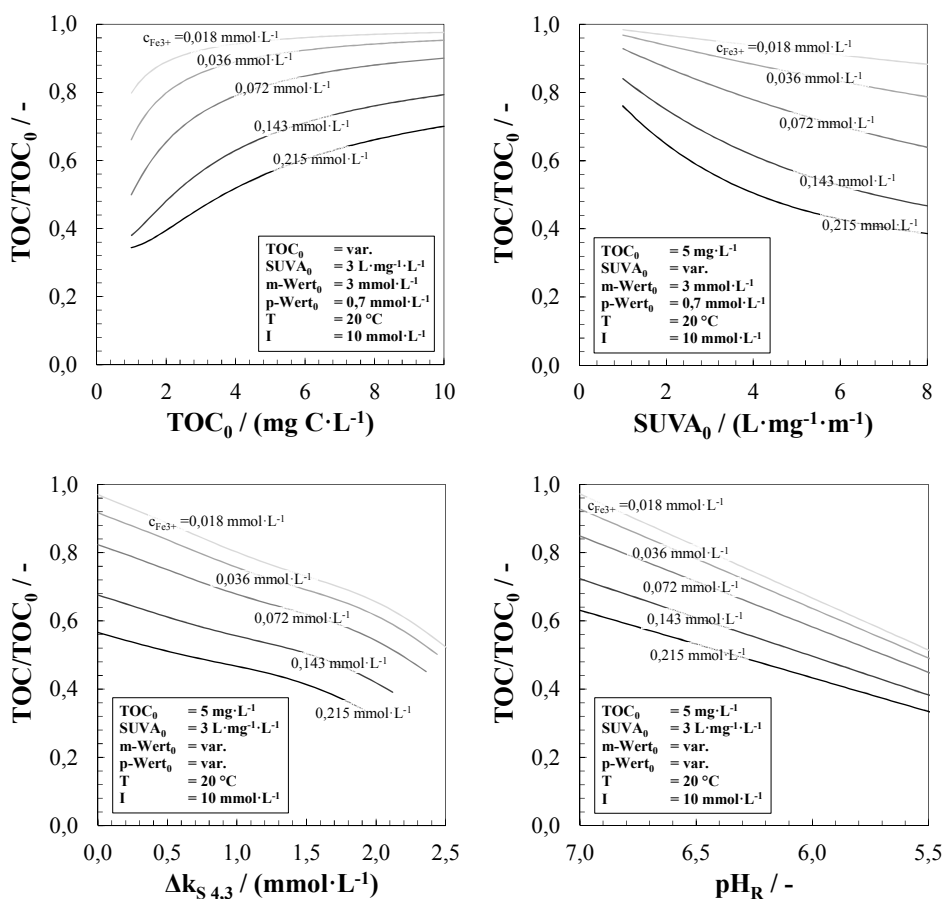


Abbildung A.35: Modellrechnung zum Einfluss des TOC₀ (oben links), der SUVA₀ (oben rechts), der Säurekapazität (unten links) und des Flockungs-pH-Wertes (unten rechts) auf die relative TOC-Konzentration nach der Flockung bei verschiedenen Dosierkonzentrationen von FeCl₃ (angegeben als mmol Fe³⁺·L⁻¹) bei sonst gleicher Wasserqualität (TOC₀ = 5 mg·L⁻¹; SUVA = 3 L·mg⁻¹·L⁻¹; ks_{4,3} = 3 mmol·L⁻¹; kb_{8,2} = 0,7 mmol·L⁻¹; pH₀ = 7,0; var. = Parameter wurde im Modell variiert)

F. Ergänzende Informationen zu Kapitel 8 - Einfluss der Flockung auf das Filtrationsverhalten

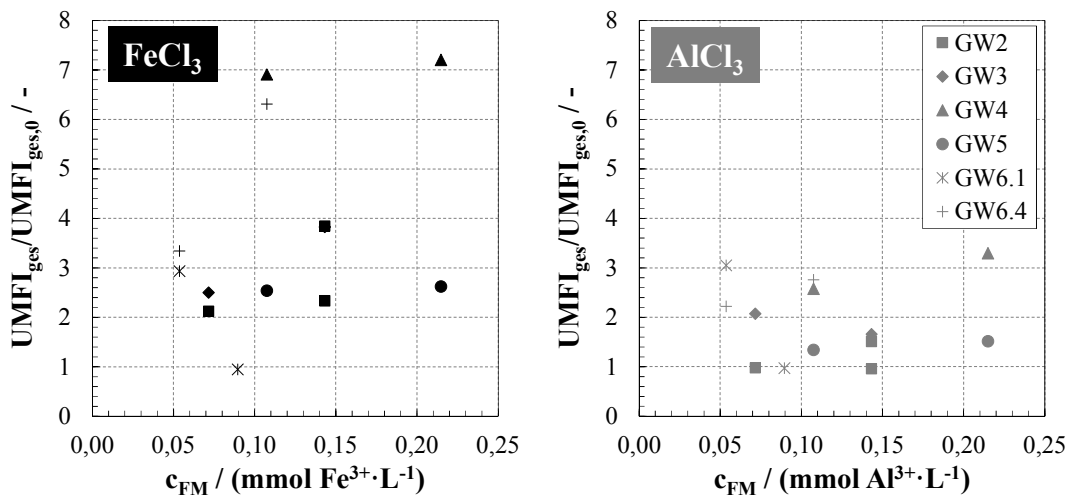


Abbildung A.36: Auf den Wert des jeweiligen Wassers ohne Flockung ($UMFI_{ges,0}$) normierter $UMFI_{ges}$ aller in dieser Arbeit verwendeter natürlichen Wässer bei der UF im Labormaßstab in Abhängigkeit zur FM-Konzentration unter Verwendung von $FeCl_3$ (links) und $AlCl_3$ (rechts) (Membran: Nadir UP150; MWCO = 150 kDa; TMP = 1 bar; $V_{f,spz} = 520 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) (\pm Min/Max)

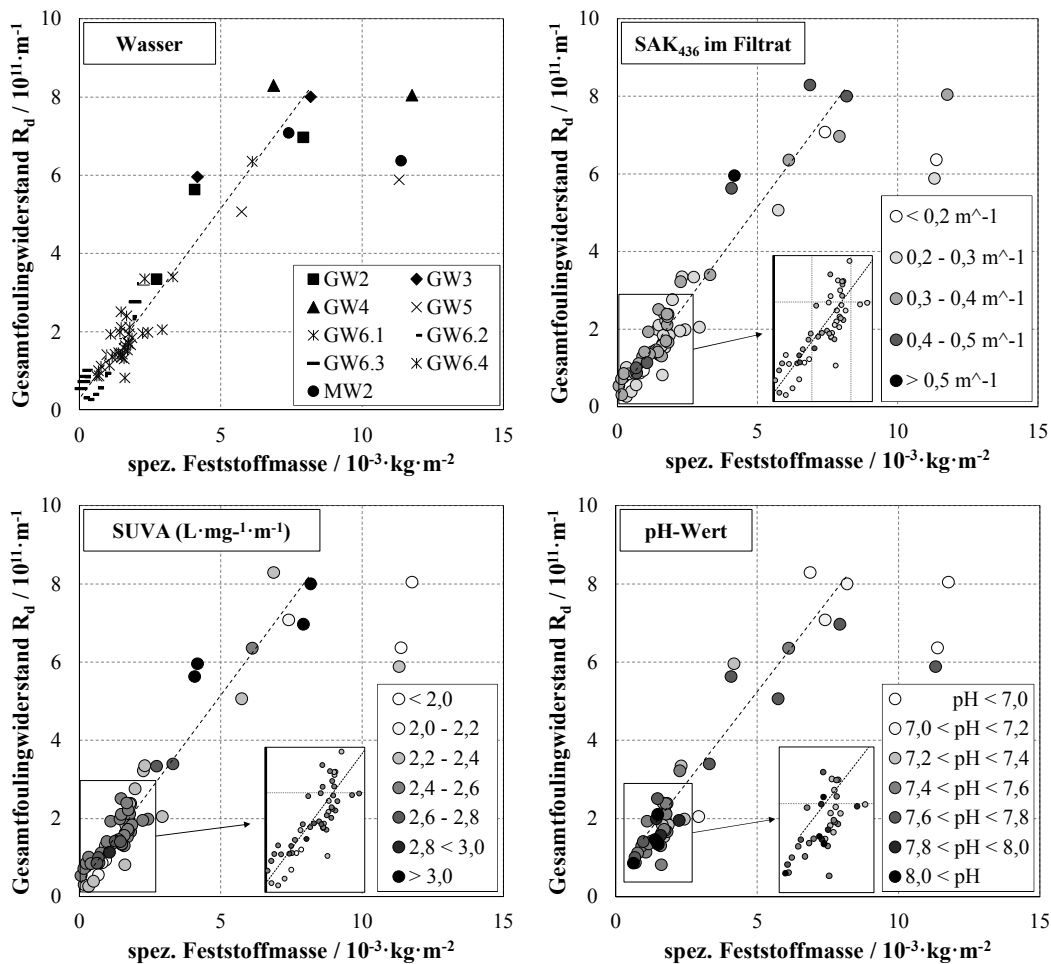


Abbildung A.37: Gesamtfoulingwiderstand R_d in Abhängigkeit zur spezifischen, flächenbezogenen Feststoffmasse in Labor- und Pilotversuchen (Membranen: Nadir UP150; Inge multibore® 0.9) bei Einsatz von $FeCl_3$ als Flockungsmittel, differenziert nach Wässern bzw. deren Zusammensetzung (von links oben nach rechts unten: Wasser, SAK₄₃₆ im Filtrat, SUVA im Filtrat, pH-Wert im Filtrat)

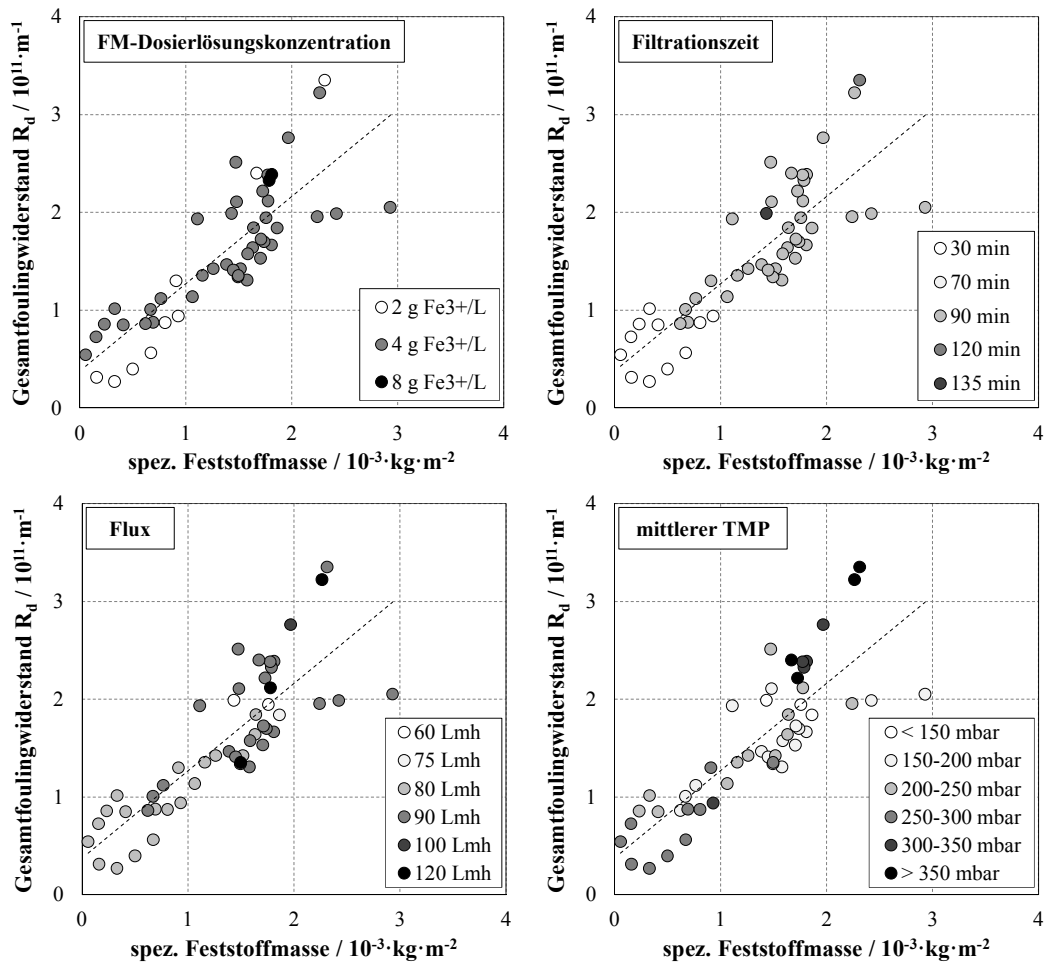


Abbildung A.38: Gesamtfoulingwiderstand R_d in Abhängigkeit zur spezifischen, flächenbezogenen Feststoffmasse in Pilotversuchen (Membran: inge multibore® 0.9) bei Einsatz von FeCl₃ als Flockungsmittel, differenziert nach verschiedenen Betriebs- und Flockungsbedingungen (von links oben nach rechts unten: Konzentration der FM-Dosierlösung, Filtrationszeit, Flux, mittlerer TMP)

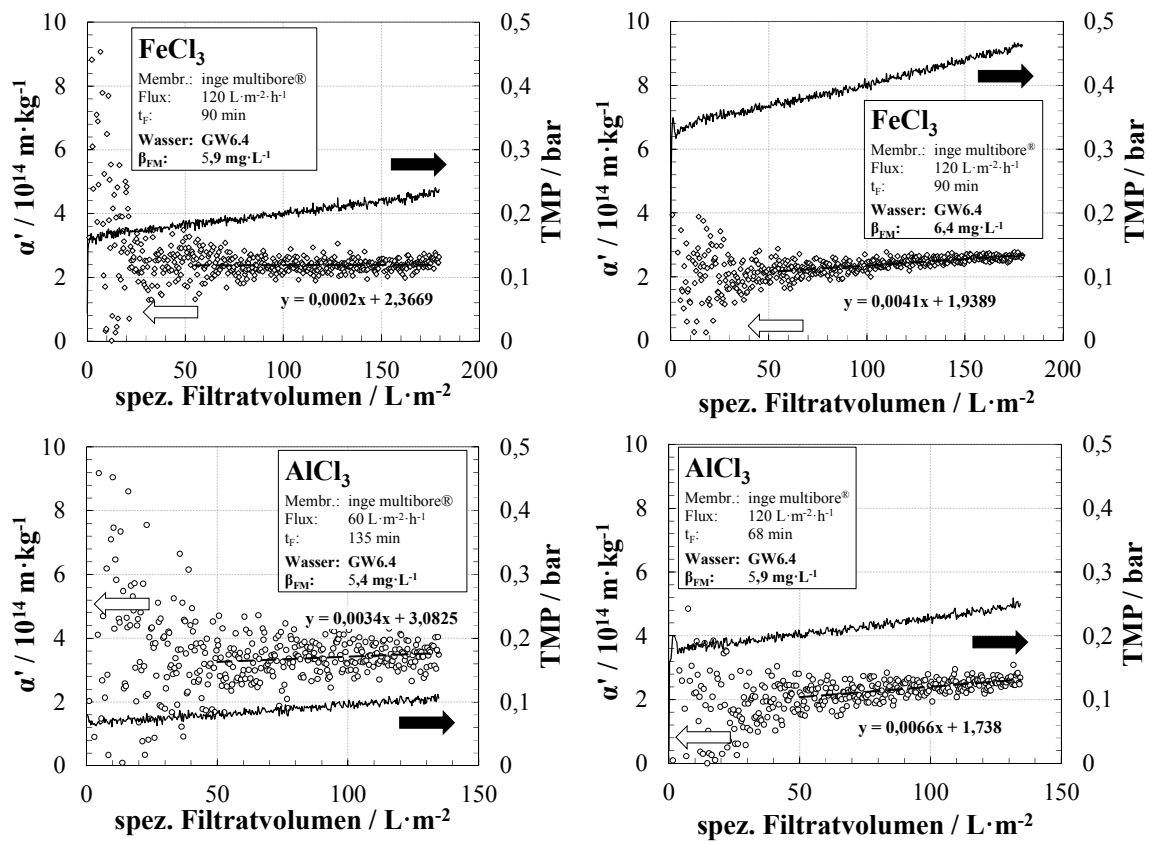


Abbildung A.39: Exemplarischer Verlauf des massenbezogenen Deckschichtwiderstandes α' und des Transmembrandruckes in Abhängigkeit zum spezifischen Filtratvolumen innerhalb eines Filtrationszyklus in Pilotversuchen (Membran: inge multibore® 0.9) bei Einsatz von FeCl₃ (oben) und AlCl₃ (unten) und verschiedenen Druckniveaus (links: geringer mittlerer TMP; recht: höherer mittlerer TMP)

G. Ergänzende Informationen zu Kapitel 9 – Flockentransport und Deckschichtverteilung in Kapillarmembranen

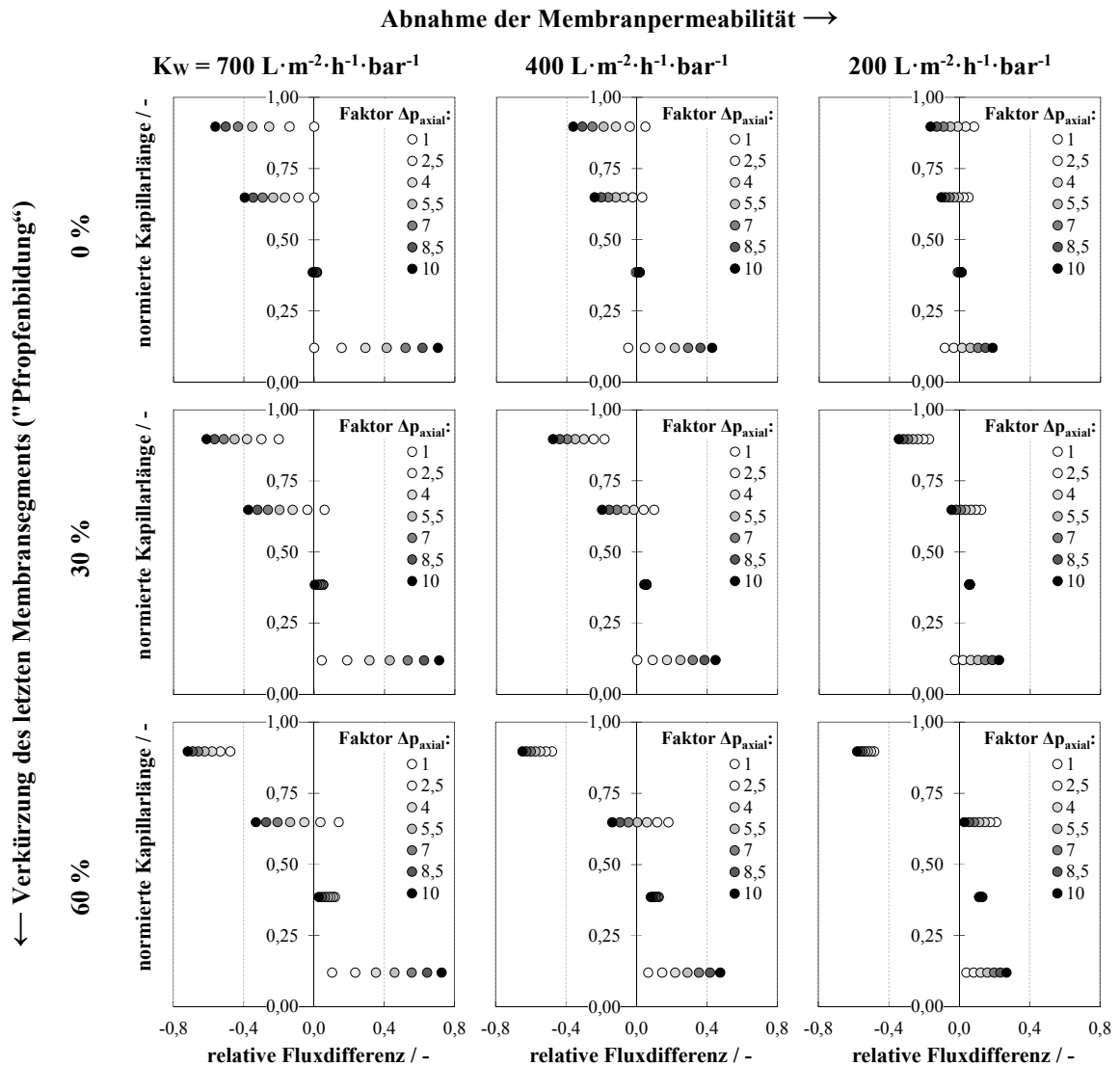


Abbildung A.40: Modellerte relative Fluxdifferenzen bei einem Gesamtflux von $90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ und der Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*) (jeweils normiert auf das Standardmodell der unbeladenen Kapillare: $K_w = 700 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$; Faktor $\Delta p_{\text{axial}} = 1$; Länge des letzten Membransegments 100 %; vgl. Abschnitt 4.7.2) bei gleichzeitig auftretenden hypothetischen Foulingmechanismen (vgl. Abbildung 9.5: a) Abnahme der Membranpermeabilität (von links nach rechts); b) Homogene Zunahme des axialen Druckverlustes (Füllung der Symbole im Diagramm von hell nach dunkel); c) Verkürzung der Länge des letzten Kapillarsegments (von oben nach unten)

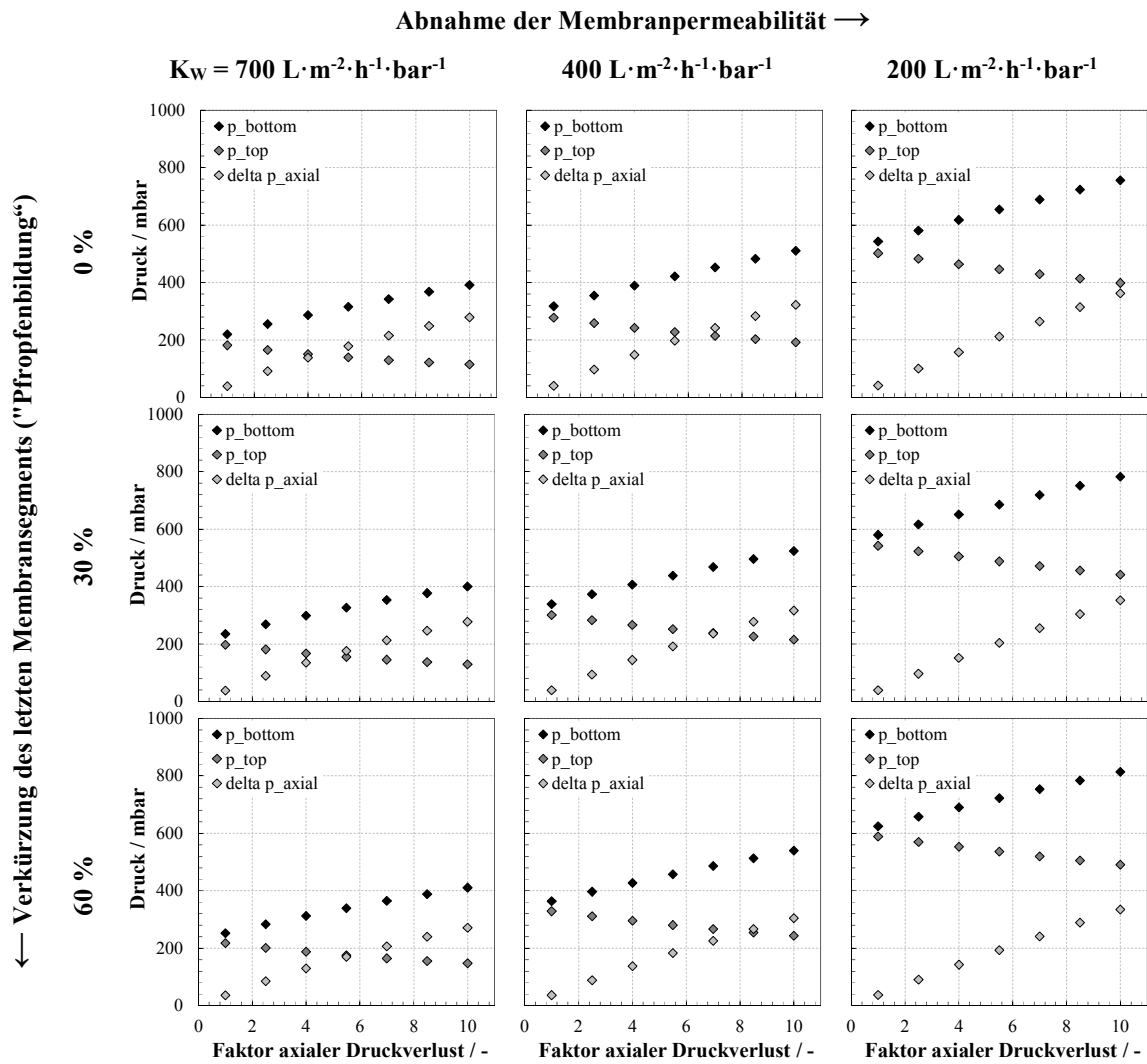


Abbildung A.41: Modellierte Drücke am Kapillareingang (p_{bottom}) und –ausgang (p_{top}) zusammen mit dem daraus resultierenden axialen Druckverlust (Δp_{axial}) bei einem Gesamtfluss von $90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und der Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*) bei gleichzeitig auftretenden hypothetischen Foulingmechanismen (vgl. Abbildung 9.5: a) Abnahme der Membranpermeabilität (von links nach rechts); b) Homogene Zunahme des axialen Druckverlustes (x-Achse); c) Verkürzung der Länge des letzten Kapillarsegments (von oben nach unten)

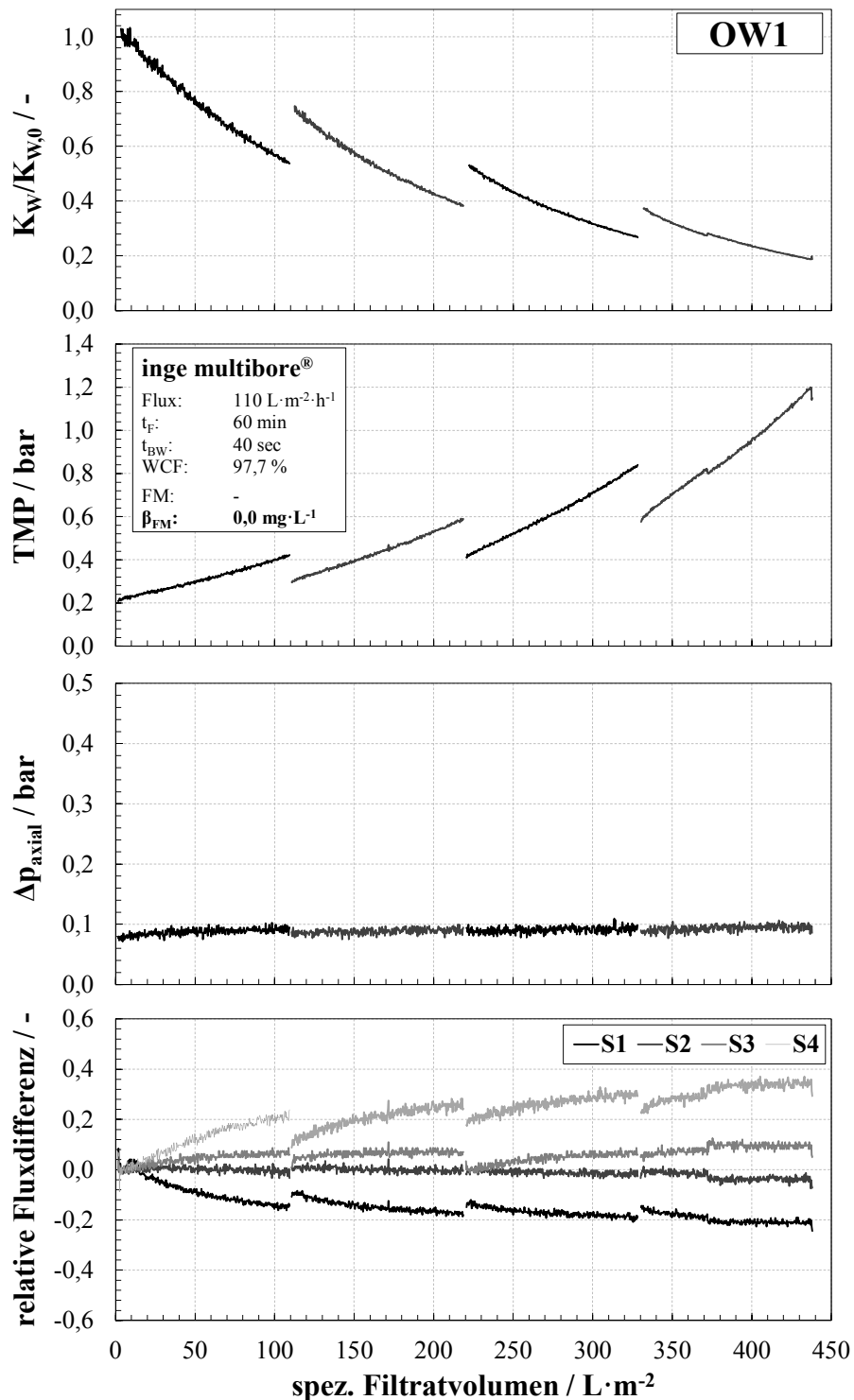


Abbildung A.42: Verlauf der normierten Permeabilität, des TMP, des axialen Druckverlustes und der relativen (auf den Startwert normierten) Fluxdifferenzen der Membransegmente über 4 Filtrationszyklen in einem Versuch mit OW1 ohne FM-Dosierung (Versuchsbedingungen: Filtration: t_F = 60 min; J = 110 L·m⁻²·h⁻¹; bottom-up; Rückspülung: t_{BW} = 40 s; J = 230 L·m⁻²·h⁻¹; 20 s bottom-out + 20 s top-out)

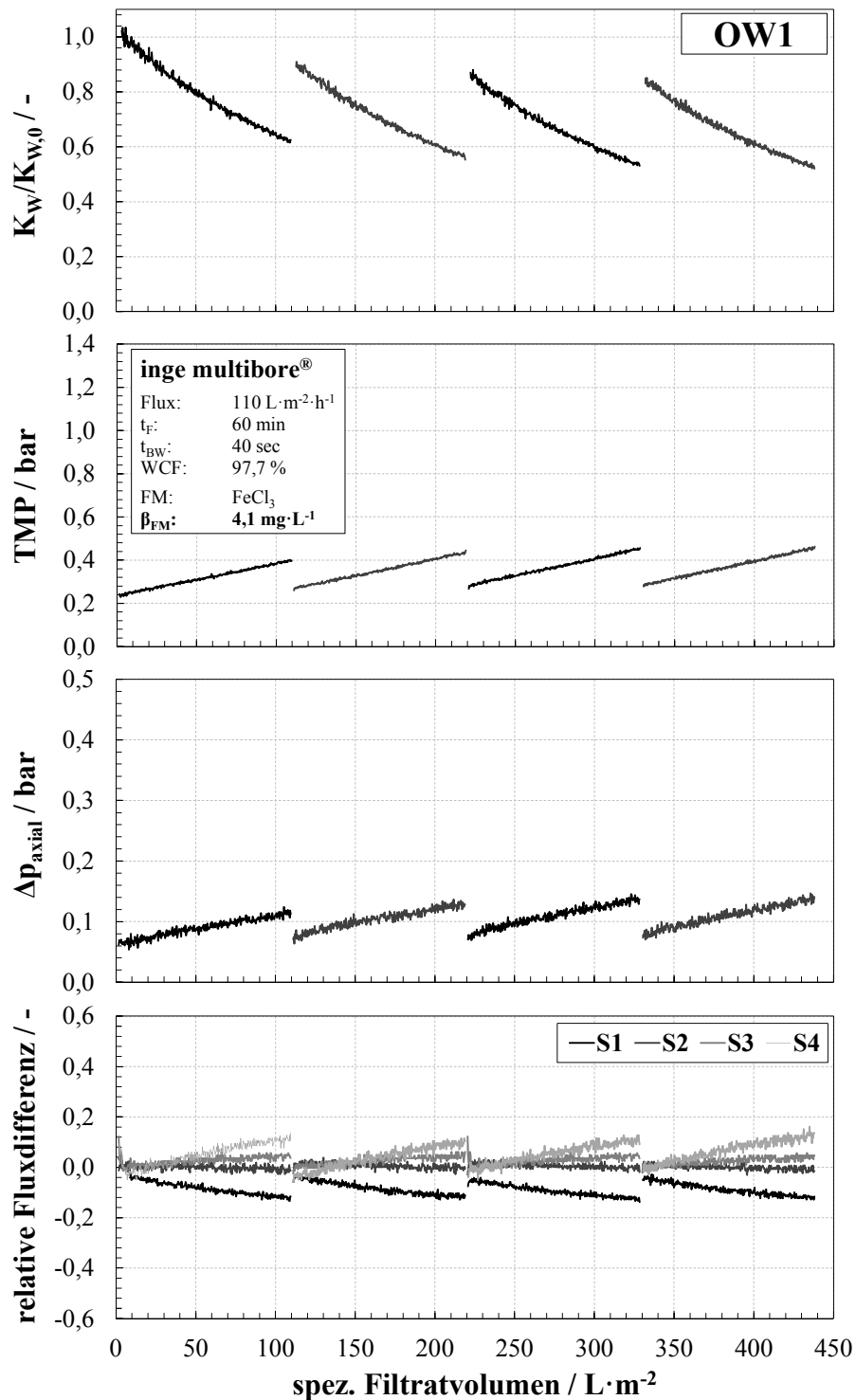


Abbildung A.43: Verlauf der normierten Permeabilität, des TMP, des axialen Druckverlustes und der relativen (auf den Startwert normierten) Fluxdifferenzen der Einzelsegmente über 4 Filtrationszyklen in einem Versuch mit OW1 bei einer FM-Dosierung von $4,1 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,073 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) (Versuchsbedingungen: Filtration: $t_F = 60 \text{ min}$; $J = 110 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; bottom-up; Rückspülung: $t_{BW} = 40 \text{ s}$; $J = 230 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 20 s bottom-out + 20 s top-out)

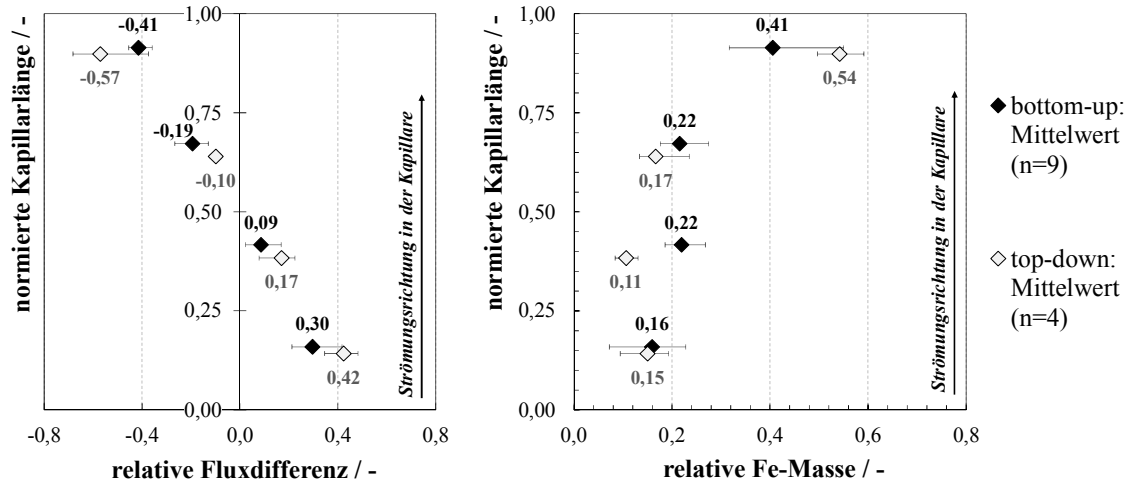


Abbildung A.44: Mittlere gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) über die Kapillarlänge am Versuchsende bei Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*; $n=9$) und von oben (*top-down*; $n=4$) bei einer FM-Dosierung von $6,0 \pm 0,6 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,107 \pm 0,011 \text{ mmol Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) und identischen Versuchsbedingungen (GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl_3 ; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 4-9$)

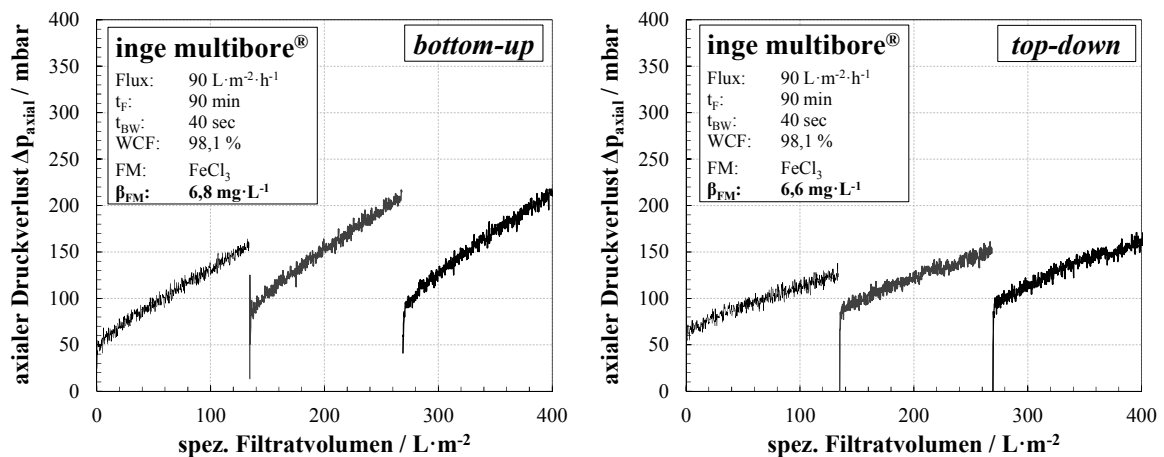


Abbildung A.45: Vergleich des axialer Druckverlustes über die Kapillarlänge bei Beschickung des Moduls von unten (*bottom-up*)(links) und von oben (*top-down*)(rechts) und identischen Versuchsbedingungen (GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl_3 ; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

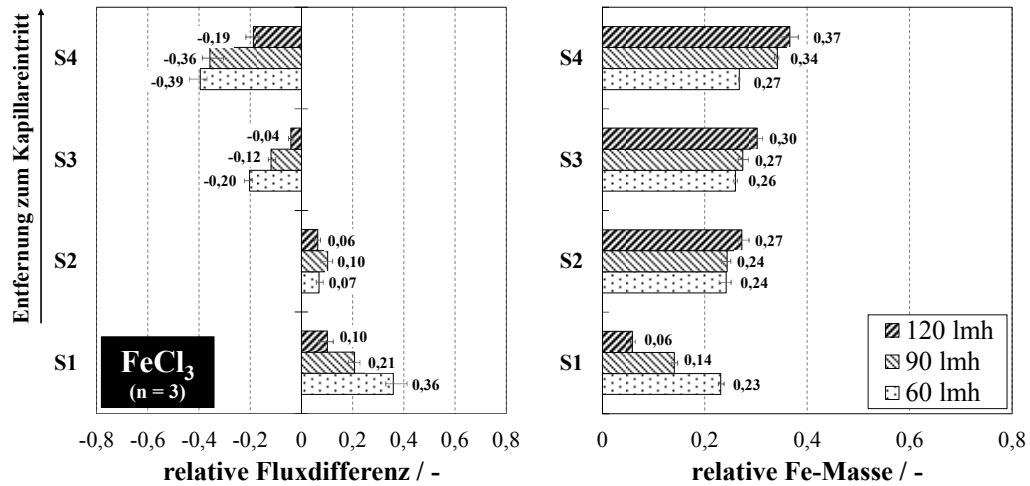


Abbildung A.46: Gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) in den vier Modulsegmenten (S1 - S4) am jeweiligen Versuchsende unter Variation des mittleren Gesamtfluxes und Einsatz von FeCl₃ (GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl₃; $\beta_{FM} = 5,8 \pm 0,3 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$; $t_F = 90 \text{ min}$; bottom-up) (Mittelwerte \pm Min/Max; n = 3)

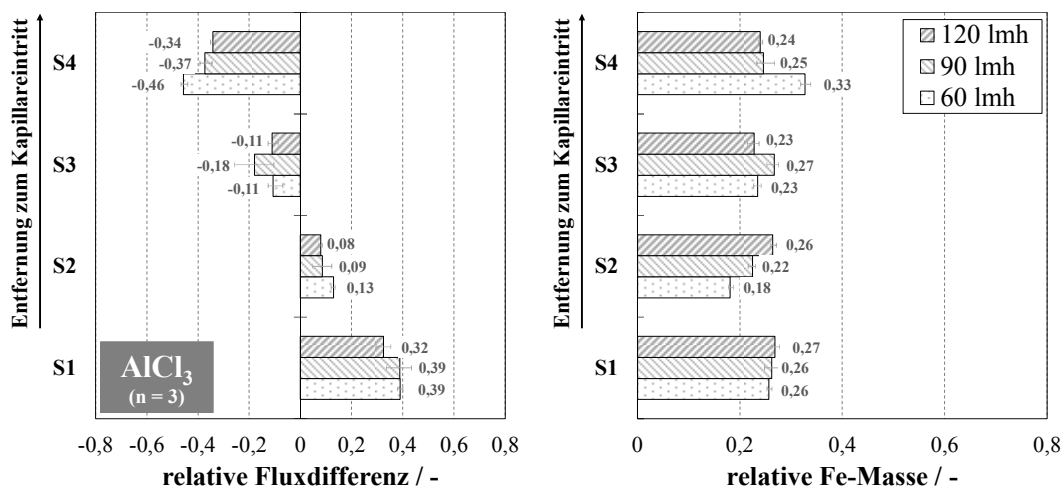


Abbildung A.47: Gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) in den vier Modulsegmenten (S1 - S4) am jeweiligen Versuchsende unter Variation des mittleren Gesamtfluxes und Einsatz von AlCl₃ als Flockungsmittel (GW6.4; 3 FZ; FM = AlCl₃; $\beta_{FM} = 5,6 \pm 0,3 \text{ mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$; $t_F = 90 \text{ min}$; bottom-up) (Mittelwerte \pm Min/Max; n = 3)

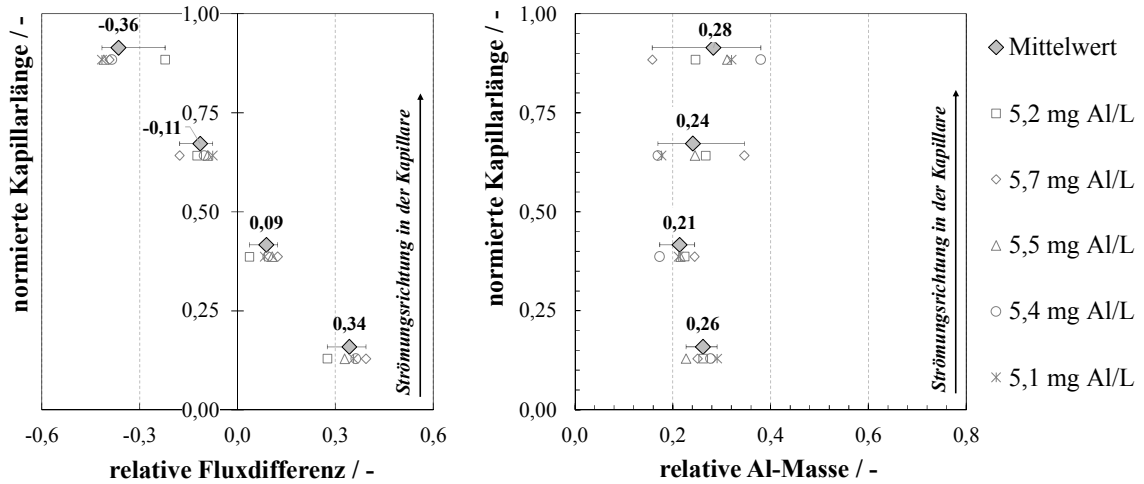


Abbildung A.48: Gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) über die Kapillarlänge am Versuchsende in fünf unabhängigen Versuchen bei einer FM-Dosierung von $5,5 \pm 0,4 \text{ mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\approx 0,204 \pm 0,015 \text{ mmol Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$) und identischen Versuchsbedingungen (GW6.4; 3 FZ; FM = AlCl_3 ; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; bottom-up) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 5$)

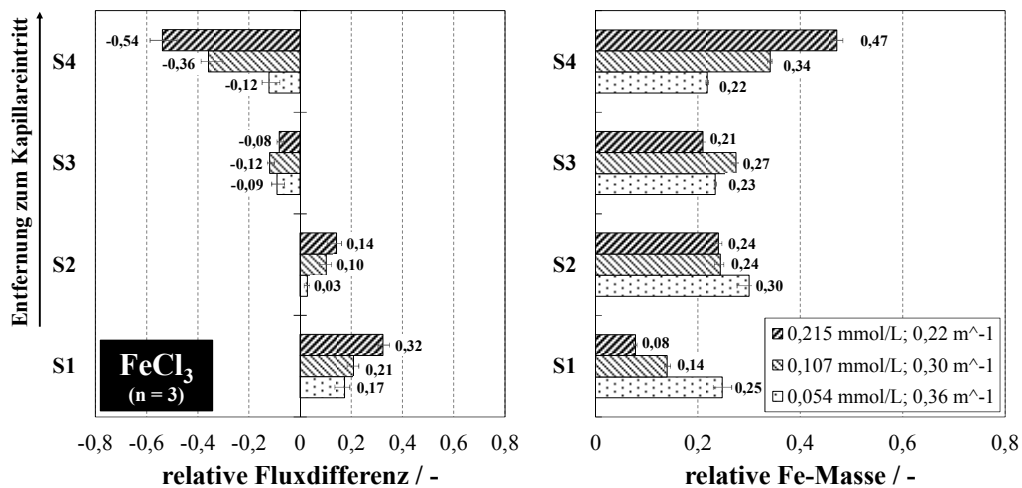


Abbildung A.49: Gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) in den vier Modulesegmenten (S1 - S4) am jeweiligen Versuchsende unter Verwendung von GW6.4 ($\text{TOC}_0 = 5,5 \pm 0,2 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{SAK}_{254,0} = 16,6 \pm 0,5 \text{ m}^{-1}$; $\text{SAK}_{436,0} = 0,60 \pm 0,04 \text{ m}^{-1}$) bei Einsatz von FeCl_3 in unterschiedlichen Konzentrationen (3 FZ; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; bottom-up) (Legende zeigt neben der FM-Konzentration den jeweiligen SAK₄₃₆ im Filtrat) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 3$)

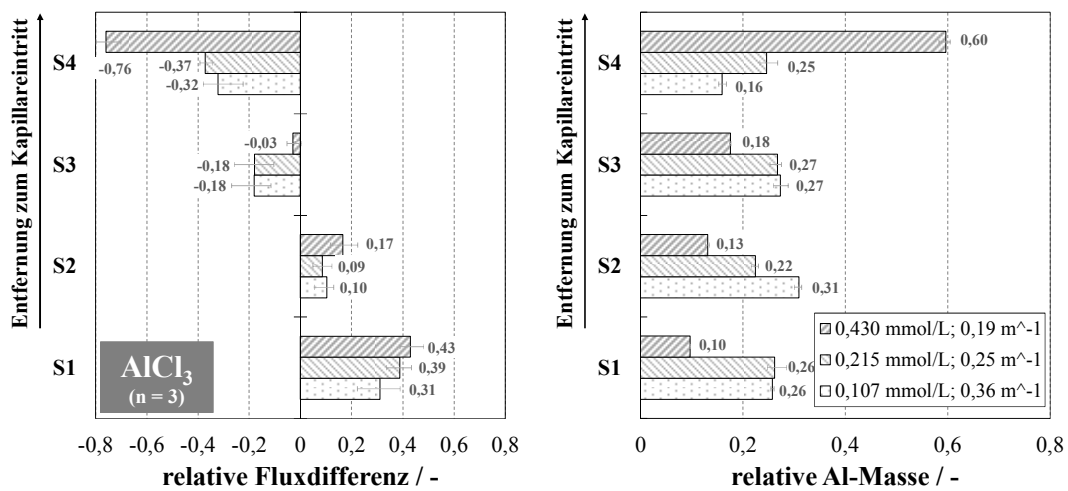


Abbildung A.50: Gemessene relative Fluxdifferenzen (links) und relative Flockenverteilung (rechts) in den vier Modulsegmenten (S1 - S4) am jeweiligen Versuchsende unter Verwendung von GW6.4 ($\text{TOC}_0 = 5,5 \pm 0,2 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{SAK}_{254,0} = 16,6 \pm 0,5 \text{ m}^{-1}$; $\text{SAK}_{436,0} = 0,60 \pm 0,04 \text{ m}^{-1}$) bei Einsatz von AlCl_3 in unterschiedlichen Konzentrationen (3 FZ; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; bottom-up) (Legende zeigt neben der FM-Konzentration den jeweiligen SAK_{436} im Filtrat) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 3$)

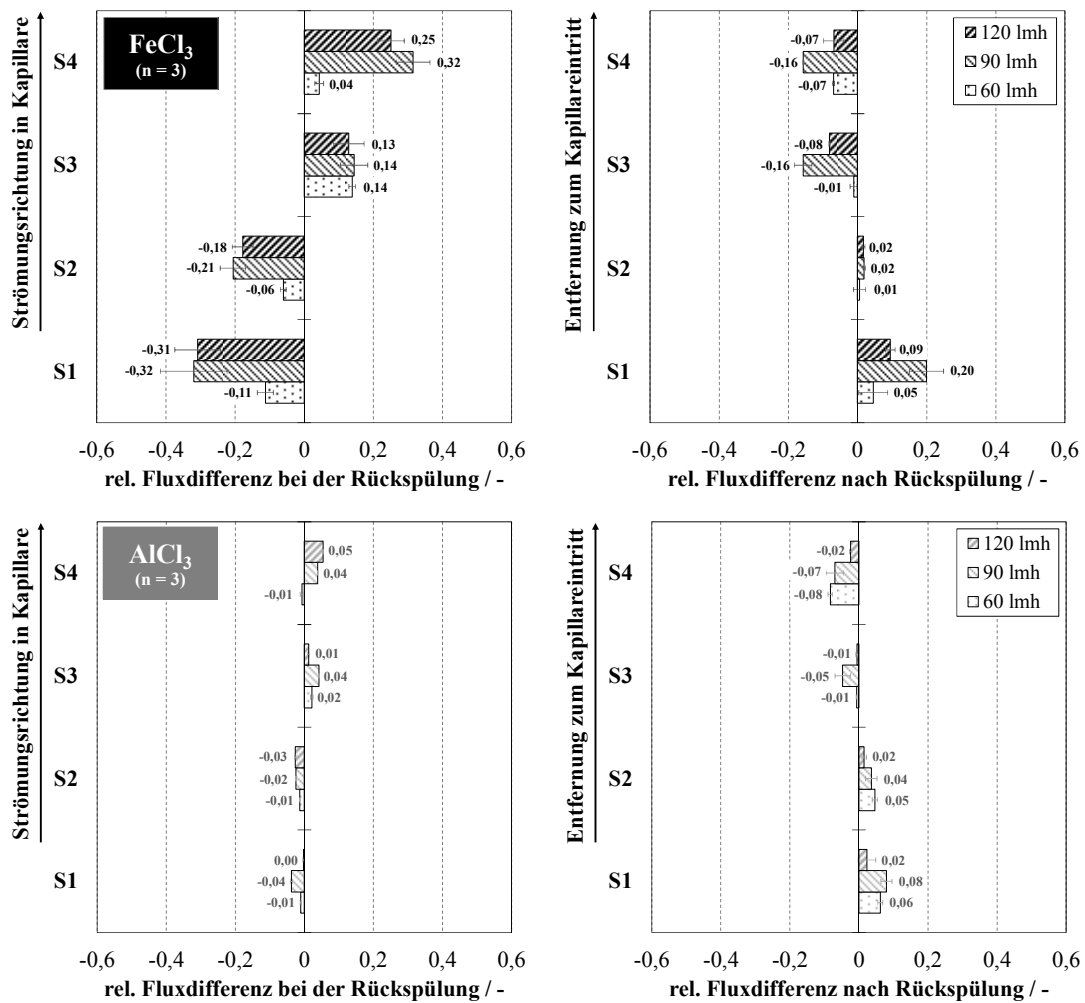


Abbildung A.51: Gemessene relative Fluxdifferenzen während der Rückspülung (links) und nach der Rückspülung zum Start eines Filtrationszyklus (rechts) in den vier Modulsegmenten (S1 - S4) (jeweils normiert auf den gemessenen Reinstwasserflux bei Rückspülung bzw. Filtration vor dem Experiment) unter Variation des mittleren Gesamtfluxes und Einsatz von FeCl_3 (oben) bzw. AlCl_3 (unten) (Versuchsbedingungen: GW6.4; 3 FZ; FM = FeCl_3 ; $\beta_{\text{FM}} = 5,8 \pm 0,3 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$; Filtration: bottom-up; Rückspülung: $t_{\text{BW}} = 60 \text{ s}$; $J = 230 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; top-out) (Mittelwerte \pm Min/Max; n = 3)

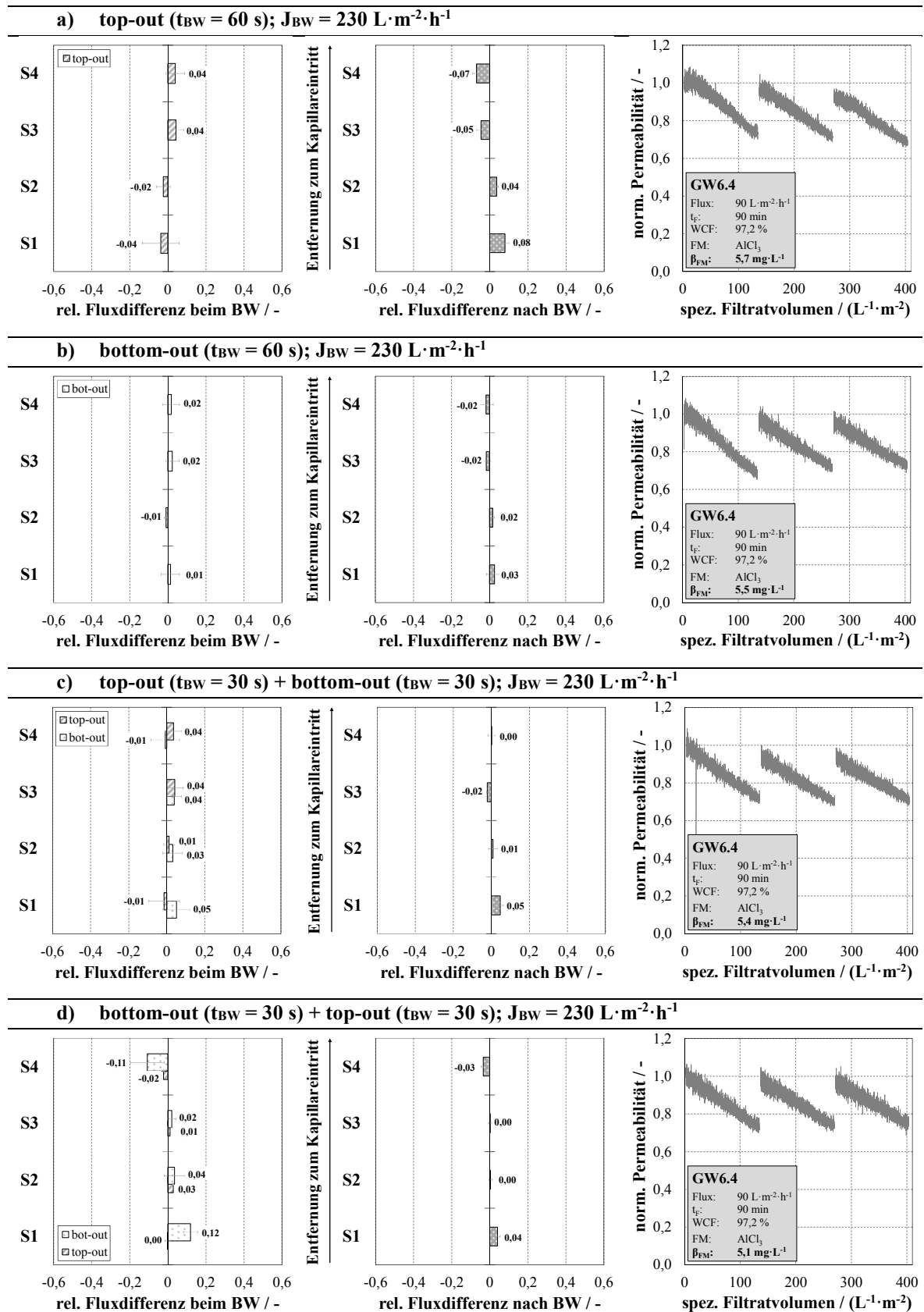


Abbildung A.52: Einfluss verschiedener Rückspülstrategien auf die relativen Fluxdifferenzen bei der Rückspülung (links) und die relative Startfluxdifferenz im darauffolgenden Filtrationszyklus (Mitte) in einzelnen Modulsegmenten (jeweils normiert auf den Reinstwasserflux bei Rückspülung bzw. Filtration vor dem Versuch) sowie die normierte Permeabilität (rechts) (GW6.4; 3 FZ; FM = AlCl_3 ; $\beta_{FM} = 5,4 \pm 0,3 \text{ mg Al}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$; $t_F = 90 \text{ min}$; $J = 90 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bottom-up) (Mittelwerte \pm Min/Max; $n = 3$)

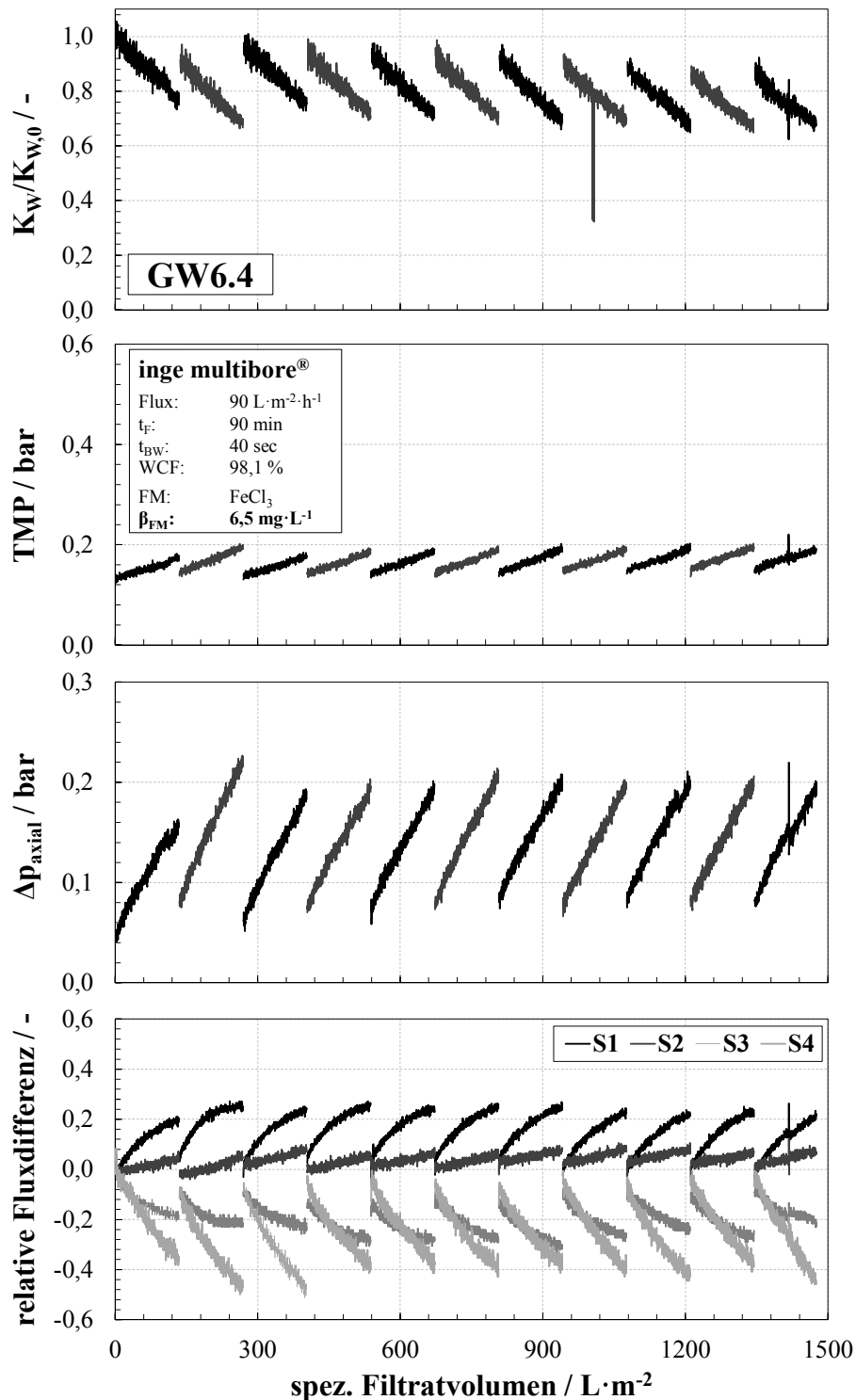


Abbildung A.53: Verlauf der normierten Permeabilität, des TMP, des axialen Druckverlustes und der relativen (auf den Startwert normierten) Fluxdifferenzen der Membransegmente über 11 Filtrationszyklen in einem Versuch mit GW6.4 bei einer FM-Dosierung von 6,5 mg Fe³⁺·L⁻¹ (≈ 0,116 mmol Fe³⁺·L⁻¹) (Versuchsbedingungen: Filtration: t_f = 90 min; J = 90 L·m⁻²·h⁻¹; bottom-up; Rückspülung: t_{BW} = 40 s; J = 230 L·m⁻²·h⁻¹; 20 s bottom-out + 20 s top-out)

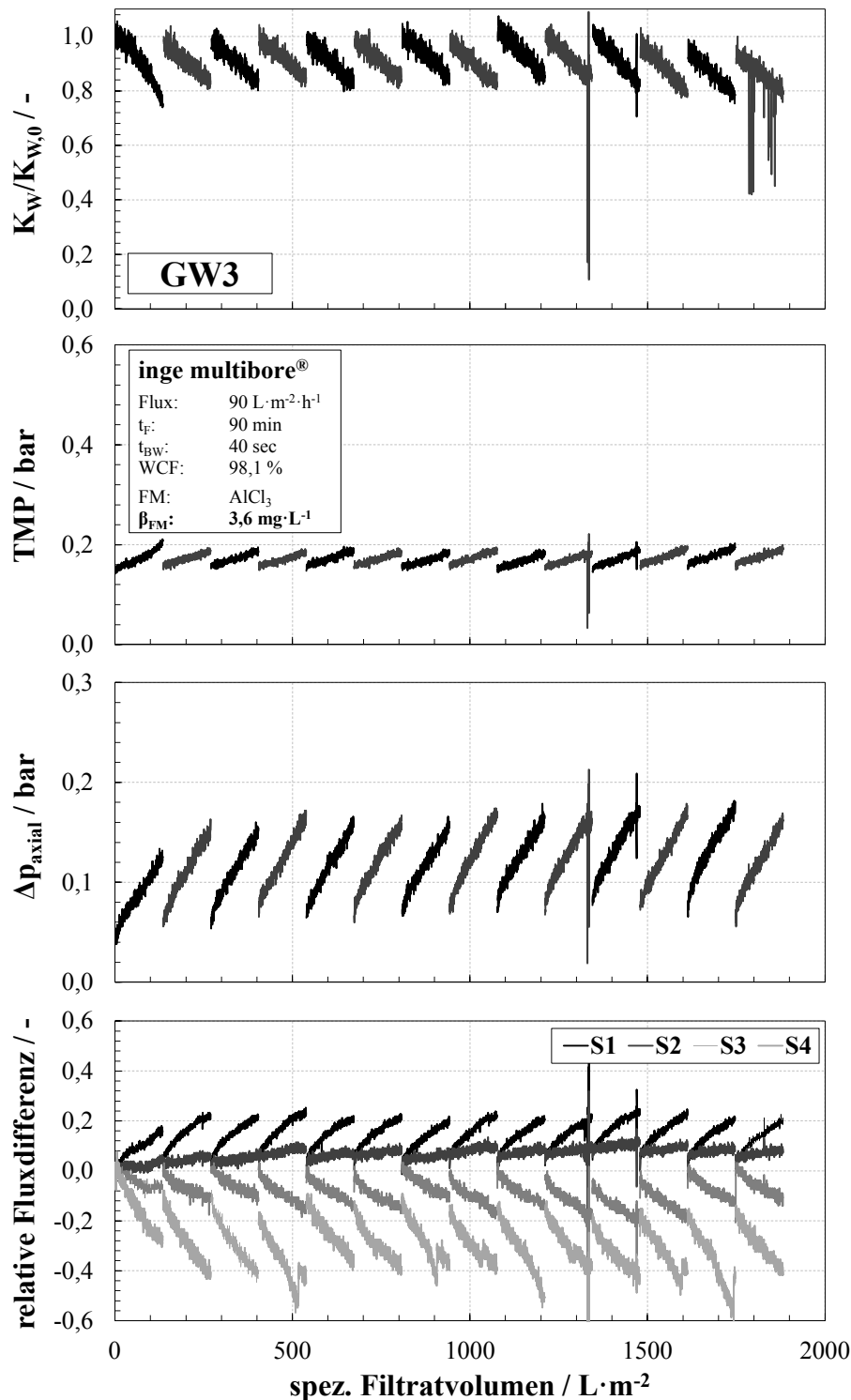


Abbildung A.54: Verlauf der normierten Permeabilität, des TMP, des axialen Druckverlustes und der relativen (auf den Startwert normierten) Fluxdifferenzen der Membransegmente über 11 Filtrationszyklen in einem Versuch mit GW3 bei einer FM-Dosierung von 3,6 mg Al³⁺·L⁻¹ (≈ 0,132 mmol Al³⁺·L⁻¹) (Versuchsbedingungen: Filtration: t_F = 90 min; J = 90 L·m⁻²·h⁻¹; bottom-up; Rückspülung: t_{BW} = 40 s; J = 230 L·m⁻²·h⁻¹; 20 s bottom-out + 20 s top-out)

Literatur

- Abbaszadegan, M., B. K. Mayer, H. Ryu, N. Nwachuku (2007): Efficacy of Removal of CCL Viruses under Enhanced Coagulation Conditions. *Environmental Science & Technology* 41, 3/2007, S. 971–977.
- Adamson, A. W., A. P. Gast (1997): *Physical chemistry of surfaces*. Wiley, New York [u.a.].
- Adham, S. (2005): *Development of a microfiltration and ultrafiltration knowledge base*. AWWA Research Foundation and American Water Works Association, Denver, CO.
- Aiken, G. R. (1985): *Geochemistry, isolation, and characterization*. Wiley, New York [u.a.].
- Albers, A. (2013): *Veränderung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) während der Schnellfiltration reduzierter Grundwässer*. Dissertation, Technische Universität Hamburg.
- Amin, S. K., H. A. M. Abdallah, M. H. Roushdy (2016): An overview of production and development of ceramic membranes. *International Journal of Applied Engineering Research* 11, 12/2016, S. 7708–7721.
- Amy, G. (2008): Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes. *Desalination* 231, 1-3/2008, S. 44–51.
- Amy, G., J. Cho (1999): Interactions between natural organic matter (nom) and membranes. Rejection and fouling. *Water Science and Technology* 40, 9/1999.
- Ando, N., Y. Matsui, T. Matsushita, K. Ohno (2011): Direct observation of solid-phase adsorbate concentration profile in powdered activated carbon particle to elucidate mechanism of high adsorption capacity on super-powdered activated carbon. *Water research* 45, 2/2011, S. 761–767.
- Aoustin, E., A. I. Schäfer, A. G. Fan, T. D. Waite (2001): Ultrafiltration of natural organic matter. *Separation and Purification Technology* 22-23, 1-2/2001, S. 63–78.
- Archer, A. D., P. C. Singer (2006): An evaluation of the relationship between SUVA and NOM coagulation using the ICR database. *Journal AWWA* 98, 7/2006, S. 110–123.
- Arkhangelsky, E., U. Goren, V. Gitis (2008): Retention of organic matter by cellulose acetate membranes cleaned with hypochlorite. *Desalination* 223, 1-3/2008, S. 97–105.
- Arkhangelsky, E., D. Kuzmenko, N. V. Gitis, M. Vinogradov, S. Kuiry, V. Gitis (2007): Hypochlorite Cleaning Causes Degradation of Polymer Membranes. *Tribology Letters* 28, 2/2007, S. 109–116.
- Arkhangelsky, E., A. Lerch, W. Uhl, V. Gitis (2011): Organic fouling and floc transport in capillaries. *Separation and Purification Technology* 80, 3/2011, S. 482–489.
- Assemi, S., G. Newcombe, C. Hepplewhite, R. Beckett (2004): Characterization of natural organic matter fractions separated by ultrafiltration using flow field-flow fractionation. *Water research* 38, 6/2004, S. 1467–1476.
- Bagga, A., S. Chellam, D. A. Clifford (2008): Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration. *Journal of Membrane Science* 309, 1-2/2008, S. 82–93.
- Baker, R. W. (2000): *Membrane technology and applications*. McGraw-Hill, New York.
- Barbot, E., S. Moustier, J. Bottero, P. Moulin (2008): Coagulation and ultrafiltration. Understanding of the key parameters of the hybrid process. *Journal of Membrane Science* 325, 2/2008, S. 520–527.
- Bartel, H. (2002): *Aufbereitung von Wasser - Flockung*. In: Höll, Karl; Grohmann, Andreas (Eds.), *Wasser. Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung*. De Gruyter, Berlin [u.a.].
- Bell-Ajy, K., M. Abbaszadegan, E. Ibrahim, D. Verges, M. LeChevallier (2000): Conventional and optimized coagulation for NOM removal. *Journal AWWA* 92, 10/2000, S. 44–58.
- Beltrán, F. J. (2004): *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Lewis Publishers, Boca Raton, Fla.

- Bessiere, Y., D. F. Fletcher, P. Bacchin (2008): Numerical simulation of colloid dead-end filtration. Effect of membrane characteristics and operating conditions on matter accumulation. *Journal of Membrane Science* 313, 1-2/2008, S. 52–59.
- Bhatnagar, A., M. Sillanpää (2017): Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption - A review. *Chemosphere* 166, 2017, S. 497–510.
- Bijsterbosch, B. H. (1983): Zur Stabilität von Kolloiden in wässrigen Systemen. Die Rolle des Zetapotentials und der Einfluss adsorbierter Polymere. *Zeitschrift für Wasser- und Abwasserforschung* 16, 1983, S. 125–131.
- Bolto, B., D. Dixon, R. Eldridge (2004): Ion exchange for the removal of natural organic matter. *Reactive and Functional Polymers* 60, 2004, S. 171–182.
- Bond, T., E. H. Goslan, S. A. Parsons, B. Jefferson (2010): Disinfection by-product formation of natural organic matter surrogates and treatment by coagulation, MIEEX and nanofiltration. *Water research* 44, 5/2010, S. 1645–1653.
- Bose, P., D. A. Reckhow (2007): The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. *Water research* 41, 7/2007, S. 1516–1524.
- Bratby, J. (2008): *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London.
- Breck, W. G. (1981): *Water chemistry* (Snoeyink, V. L.; Jenkins, D.). Wiley, New York [u.a.], New York [u.a.].
- Budd, G. C., A. F. Hess, H. Shorney-Darby, J. J. Neemann, C. M. Spencer, J. D. Bellamy, P. H. Hargette (2004): Coagulation applications for new treatment goals. *Journal AWWA* 96, 2/2004, S. 102–113.
- Bünting, S. (2015): *Integrated adsorption for an improved retention and reduced fouling of humic substances in Ultrafiltration of drinking water*. Masterarbeit, Technische Universität Hamburg.
- Cai, Z., J. Kim, M. M. Benjamin (2008): NOM Removal by Adsorption and Membrane Filtration Using Heated Aluminum Oxide Particles. *Environmental Science & Technology* 42, 2/2008, S. 619–623.
- Cai, Z., C. Wee, M. M. Benjamin (2013): Fouling mechanisms in low-pressure membrane filtration in the presence of an adsorbent cake layer. *Journal of Membrane Science* 433, 2013, S. 32–38.
- Carroll, T. (2001): The effect of cake and fibre properties on flux declines in hollow-fibre microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 189, 2/2001, S. 167–178.
- Carroll, T., N. A. Booker (2000): Axial features in the fouling of hollow-fibre membranes. *Journal of Membrane Science* 168, 1-2/2000, S. 203–212.
- Carroll, T., S. King, S. R. Gray, B. A. Bolto, N. A. Booker (2000): The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. *Water research* 34, 11/2000, S. 2861–2868.
- Çeçen, F., Ö. Aktaş (2011): *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Chen, J., E. J. LeBoeuf, S. Dai, B. Gu (2003): Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 50, 5/2003, S. 639–647.
- Chen, V., K. J. Kim, A. G. Fane (1995): Effect of membrane morphology and operation on protein deposition in ultrafiltration membranes. *Biotechnology and bioengineering* 47, 2/1995, S. 174–180.
- Chen, Y., B. Z. Dong, N. Y. Gao, J. C. Fan (2007): Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane. *Desalination* 204, 1-3/2007, S. 181–188.
- Cheng, W. P., F. H. Chi, C. C. Li, R. F. Yu (2008): A study on the removal of organic substances from low-turbidity and low-alkalinity water with metal-polysilicate coagulants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 312, 2-3/2008, S. 238–244.
- Cheng, Y.-L., R.-J. Wong, J. C.-T. Lin, C. Huang, D.-J. Lee, A. S. Mujumdar (2010): Water Coagulation Using Electrostatic Patch Coagulation (EPC) Mechanism. *Drying Technology* 28, 7/2010, S. 850–857.

- Cho, J., G. Amy, J. Pellegrino (2000): Membrane filtration of natural organic matter. Factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane. *Journal of Membrane Science* 164, 1-2/2000, S. 89–110.
- Cho, J., G. Amy, J. Pellegrino (1999): Membrane filtration of natural organic matter. Initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Water research* 33, 11/1999, S. 2517–2526.
- Cho, M.-H., C.-H. Lee, S. Lee (2006): Effect of flocculation conditions on membrane permeability in coagulation–microfiltration. *Desalination* 191, 1-3/2006, S. 386–396.
- Chok, S. C. (2010): Pearson's versus Spearman's and Kendall's correlation coefficients for continuous data. Master Thesis, University of Pittsburgh.
- Choo, K.-H., S.-J. Choi, E.-D. Hwang (2007): Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system. *Desalination* 202, 1-3/2007, S. 262–270.
- Chow, C. W.K., R. Fabris, J. van Leeuwen, D. Wang, M. Drikas (2008): Assessing Natural Organic Matter Treatability Using High Performance Size Exclusion Chromatography. *Environmental Science & Technology* 42, 17/2008, S. 6683–6689.
- Chow, C. W.K., J. A. van Leeuwen, R. Fabris, M. Drikas (2009): Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon. *Desalination* 245, 1-3/2009, S. 120–134.
- Collins, M. R., G. L. Amy, C. Steelink (1986): Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: implications for removal during water treatment. *Environmental Science & Technology* 20, 10/1986, S. 1028–1032.
- Cornelissen, E. R., N. Moreau, W. G. Siegers, A. J. Abrahamse, L. C. Rietveld, A. Grefte, M. Dignum, G. Amy, L. P. Wessels (2008): Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions. *Water research* 42, 1-2/2008, S. 413–423.
- Costa, A., M. Depinho, M. Elimelech (2006): Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 281, 1-2/2006, S. 716–725.
- Costa, A., M. de Pinho (2005): Effect of membrane pore size and solution chemistry on the ultrafiltration of humic substances solutions. *Journal of Membrane Science* 255, 1-2/2005, S. 49–56.
- Crittenden, J. C. (2012): *Water treatment principles and design*. John Wiley, Hoboken, N.J.
- Croué, J.-P.: Structural characteristics of NOM and reactive properties. In: *Conference Proceedings: Workshop on utilization of NOM characteristics to improve process selection and performance*. AWWARF, Vivendi Water, CRC for Water Quality and Treatment, Berlin, DE. 9.-12. Oktober 2001.
- Dignac, M. F., V. Urbain, D. Rybacki, A. Bruchet, D. Snidaro, P. Scribe (1998): Chemical description of extracellular polymers. Implication on activated sludge floc structure. *Water Science and Technology* 38, 8-9/1998.
- DIN 38404-3: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) - Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C 3) DIN 38404-3:2005-07.
- DIN EN 13346: Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser (EN 13346:2001-04); Deutsche Fassung EN 13346:2000.
- DIN EN 1484: Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484:1997.
- DIN EN 27888: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO 7888:1985); Deutsche Fassung EN 27 88:1993.
- DIN EN 881: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Aluminiumchlorid (monomer), Aluminiumhydroxidchlorid (monomer) und Aluminiumhydroxidchloridsulfat (monomer); (DIN EN 881:2005-02); Deutsche Fassung EN 881:2004.

- DIN EN 888: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Eisen(III)chlorid (DIN EN 888:2005-02); Deutsche Fassung EN 888:2004.
- DIN EN ISO 10304-1: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007); Deutsche Fassung EN ISO 10304-1:2009.
- DIN EN ISO 10523: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Wertes (ISO 10523:2008); Deutsche Fassung EN ISO 10523:2012.
- DIN EN ISO 11885: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektroskopie (ICP-OES) (ISO 11885:2007); Deutsche Fassung EN ISO 11885:2009.
- DIN EN ISO 7027-1: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Trübung - Teil 1: Quantitative Verfahren (ISO 7027-1:2016); Deutsche Fassung EN ISO 7027-1:2016.
- DIN EN ISO 7887: Wasserbeschaffenheit - Untersuchung und Bestimmung der Färbung (ISO 7887:2011); Deutsche Fassung EN ISO 7887:2011.
- DIN ISO 15923-1: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Parametern mittels Einzelanalysensystemen – Teil 1: Ammonium, Nitrat, Nitrit, Chlorid, Orthophosphat, Sulfat und Silikat durch photometrische Detektion (ISO 15923-1:2013).
- Dittmann, W. (1990): Vergleich unterschiedlicher Mischeinrichtungen zur Dosierung von Fällungs- und Flockungsmitteln bei der Wasseraufbereitung in Rohrreaktoren. VDI-Verl., Düsseldorf.
- Dixon, M., C. Staaks, R. Fabris, V. Vimonses, C. W.K. Chow, S. Panglisch, J. A. van Leeuwen, M. Drikas (2013): The impact of optimised coagulation on membrane fouling for coagulation/ultrafiltration process. *Desalination and Water Treatment* 51, 13-15/2013, S. 2718–2725.
- Domany, Z., I. Galambos, G. Vatai, E. Bekassy-Molnar (2002): Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. *Desalination* 145, 1-3/2002, S. 333–337.
- Dong, B. Z., Y. Chen, N. Y. Gao, J. C. Fan (2007): Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane. *Journal of Environmental Sciences* 19, 3/2007, S. 278–283.
- Dongsheng, W., L. Hong, L. Chunhua, T. Hongxiao (2008): Removal of humic acid by coagulation with nano-Al 13. *Water Science & Technology: Water Supply* 6, 1/2008, S. 59–67.
- Dorsch, T., M. Schulz (2015): Verringerung der Färbung im Trinkwasser mittels Rohrflockung und Membranhybridverfahren. *energie-wasser-praxis*, 03/2015, S. 48–54.
- Drewes, J. E., J.-P. Croué (2002): New approaches for structural characterization of organic matter in drinking water and waste water effluents. *Water Science & Technology: Water Supply* 2, 2/2002, S. 1–10.
- Duan, J., J. Gregory (2003): Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in colloid and interface science* 100-102, 2003, S. 475–502.
- DVGW W 214-1 (2016): Entsäuerung von Wasser; Teil 1: Grundsätze und Verfahren. Deutscher Verband des Gas- und Wasserfaches.
- DVGW W 218 (1998): Flockung in der Wasseraufbereitung - Flockungstestverfahren.
- DVGW W 223-1 (2005): Enteisung und Entmanganung; Teil 1: Grundlagen und Verfahren. Teil 1: Grundlagen und Verfahren.
- DVGW W 290 (2005): Trinkwasserdesinfektion - Einsatz- und Anforderungskriterien. Deutscher Verband des Gas- und Wasserfaches.
- DVGW W-PK1-3-3~06-14 (2006): Hygienische Sicherheit von Ultrafiltrations- und Mikrofiltrationsanlagen zur Trinkwasseraufbereitung. Deutscher Verband des Gas- und Wasserfaches.
- Eckert, P., R. Imscher (2006): Over 130 years of experience with Riverbank Filtration in Düsseldorf, Germany. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 55, 4/2006, S. 283–291.

- Edwards, M. (1997): Predicting DOC removal during enhanced coagulation. *Journal AWWA* 89, 5/1997, S. 78–89.
- Edzwald, J. K., J. E. Tobiason (1999): Enhanced coagulation. Us requirements and a broader view. *Water Science and Technology* 40, 9/1999.
- Edzwald, J. K., J. E. van Benschoten (1990): Aluminum Coagulation of Natural Organic Matter. In: Hahn, H. H., R. Klute (Hrsg.): *Chemical Water and Wastewater Treatment*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, S. 341–359.
- Eifler, D. (2005): Charakterisierung von Huminstoffen durch Fraktionierung und Metallgehaltsbestimmung mittels eines gekoppelten Systems Kapillarelektrophorese - induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometer. Dissertation, Universität Hamburg.
- Eikebrokk, B., R. D. Vogt, H. Liltved (2004): NOM increase in Northern European source waters: discussion of possible causes and impacts on coagulation/contact filtration processes. *Water Science & Technology: Water Supply* 4, 4/2004, S. 47–54.
- Ellerie, J. R., O. G. Apul, T. Karanfil, D. A. Ladner (2013): Comparing graphene, carbon nanotubes, and superfine powdered activated carbon as adsorptive coating materials for microfiltration membranes. *Journal of hazardous materials* 261, 2013, S. 91–98.
- Esteves, V. I., M. Otero, A. C. Duarte (2009): Comparative characterization of humic substances from the open ocean, estuarine water and fresh water. *Organic Geochemistry* 40, 9/2009, S. 942–950.
- Evans, P. J., M. R. Bird, A. Pihlajamäki, M. Nyström (2008): The influence of hydrophobicity, roughness and charge upon ultrafiltration membranes for black tea liquor clarification. *Journal of Membrane Science* 313, 1-2/2008, S. 250–262.
- Fabris, R., E. K. Lee, C. W.K. Chow, V. Chen, M. Drikas (2007): Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (MF) membranes. *Journal of Membrane Science* 289, 1-2/2007, S. 231–240.
- Fan, L., T. Nguyen, F. A. Roddick, J. L. Harris (2008): Low-pressure membrane filtration of secondary effluent in water reuse. Pre-treatment for fouling reduction. *Journal of Membrane Science* 320, 1-2/2008, S. 135–142.
- Filella, M. (2009): Freshwaters. Which NOM matters? *Environmental Chemistry Letters* 7, 1/2009, S. 21–35.
- Flemming, H. C., J. Wingender (2001): Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs)--Part I. Structural and ecological aspects. *Water Science and Technology* 43, 6/2001, S. 1–8.
- Förstner, U., W. Calmano, Ahlf, W. (1999): Sedimente als Schadstoffsinken und -quellen: Gedächtnis, Schutzgut, Zeitbombe, Endlager. In: Frimmel, Fritz H. (Hrsg.) *Wasser und Gewässer - Ein Handbuch*. Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin.
- François, R. J. (1987): Strength of aluminium hydroxide flocs. *Water research* 21, 9/1987, S. 1023–1030.
- Frimmel, F. H., R. F. Christman, J. M. Bracewell (1988): Humic substances and their role in the environment. Report of the Dahlem Workshop on Humic Substances and Their Role in the Environment, Berlin 1987, March 29-April 3. John Wiley & Sons, Chichester [etc.].
- Frølund, B., R. Palmgren, K. Keiding, P. H. Nielsen (1996): Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. *Water research* 30, 8/1996, S. 1749–1758.
- Fusheng, L., Y. Akira, A. Yuka (2008): Characterization of micro-flocs of NOM coagulated by PACl, alum and polysilicate-iron in terms of molecular weight and floc size. *Water Science and Technology* 57, 1/2008, S. 83–90.
- Galambos, I., G. Vatai, E. Bekáássy-Molnár (2004): Membrane screening for humic substances removal. *Desalination* 162, 2004, S. 111–116.
- Gao, W., H. Liang, J. Ma, M. Han, Z.-l. Chen, Z.-s. Han, G.-b. Li (2011): Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production. A review. *Desalination* 272, 1-3/2011, S. 1–8.

- Garnier, C., T. Görner, B. S. Lartiges, S. Abdelouhab, P. de Donato (2005): Characterization of activated sludge exopolymers from various origins. A combined size-exclusion chromatography and infrared microscopy study. *Water research* 39, 13/2005, S. 3044–3054.
- Gaudichetmaurin, E., F. ThomINETTE (2006): Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions. *Journal of Membrane Science* 282, 1-2/2006, S. 198–204.
- Genz, A. (2005): Entwicklung einer neuen Adsorptionstechnik zur Entfernung natürlicher Organika mit granuliertem Eisenhydroxid. Dissertation, Technische Universität Berlin.
- Genz, C., U. MIEHE, R. Gnirß, M. Jekel (2011): The effect of pre-ozonation and subsequent coagulation on the filtration of WWTP effluent with low-pressure membranes. *Water Science & Technology* 64, 6/2011, S. 1270.
- Geyer, S. (1993): Isotopengeochemische Untersuchungen an Fraktionen von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) zur Bestimmung der Herkunft und Evolution des DOC im Hinblick auf die Datierung von Grundwasser. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Ghabbour, E. A., G. Davies (Hrsg.) (2001): Humic substances. Structures, models and functions. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Gilbert, E. (2004): Chemische Oxidation. In: Gimbel, R. (Hrsg.); Jekel, M. (Hrsg.); Liesfeld, R. (Hrsg.): Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren Bd. 6. Oldenbourg Industrieverl., München [u.a.].
- Gitis, V., A. Lerch, R. Gimbel (2005): Retention of humic acid by ultrafiltration with polyaluminium coagulant. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 54, 4/2005, S. 213–223.
- Gjessing, E.T. (1976): Physical and chemical characteristics of aquatic humus, Ann Arbor, Mich., Ann Arbor science, 1976.
- Gkotsis, P. K., E. L. Batsari, E. N. Peleka, A. K. Tolkou, A. I. Zouboulis (2017): Fouling control in a lab-scale MBR system. Comparison of several commercially applied coagulants. *Journal of environmental management* 203, Pt 2/2017, S. 838–846.
- Godehardt, M. (2015): Fouling von Niederdruckmembranen in der weitergehenden Abwasserreinigung. Dissertation, Technische Universität Berlin.
- Goh, P. S., A. F. Ismail (2017): A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. *Desalination*, 2017.
- Gonzalez-Torres, A., J. Putnam, B. Jefferson, R. M. Stuetz, R. K. Henderson (2014): Examination of the physical properties of *Microcystis aeruginosa* flocs produced on coagulation with metal salts. *Water research* 60, 2014, S. 197–209.
- Gough, R., P. J. Holliman, N. Willis, C. Freeman (2014): Dissolved organic carbon and trihalomethane precursor removal at a UK upland water treatment works. *The Science of the total environment* 468-469, 2014, S. 228–239.
- Grohmann, A., W. Nissing (1985): Flockungschemikalien: Anorganische Stoffe. In: DVGW-Schriftenreihe - Wasser Nr. 42 - Flockung in der Wasseraufbereitung. Deutscher Verband des Gas- und Wasserfaches, Karlsruhe.
- Groth, P. (1987): Enteisenung und Entmanganung. In: DVGW-Schriftenreihe 206: Wasseraufbereitungstechnik für Ingenieure. Deutscher Verband des Gas- und Wasserfaches, Frankfurt a.M.
- Guigui, C., J. C. Rouch, L. Durand-Bourlier, V. Bonnelye, P. Aptel (2002): Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production. *Desalination* 147, 1-3/2002, S. 95–100.
- Gunten, U. von (2003): Ozonation of drinking water. Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water research* 37, 7/2003, S. 1443–1467.
- Haas, M. (2014): Influence of Membrane Properties and Material on the Static Fouling Potential of Humic Acid and Bovin Serum Albumin. Projektarbeit, Technische Universität Hamburg.
- Haberkamp, J. (2008): Organisches Membranfouling bei der Ultrafiltration kommunaler Kläranlagenabläufe. Ursachen, Mechanismen und Maßnahmen zur Verringerung. Dissertation, Technische Universität Berlin.

- Haberkamp, J., M. Ernst, U. Böckelmann, U. Szewzyk, M. Jekel (2008): Complexity of ultrafiltration membrane fouling caused by macromolecular dissolved organic compounds in secondary effluents. *Water research* 42, 12/2008, S. 3153–3161.
- Haberkamp, J., A. S. Ruhl, M. Ernst, M. Jekel (2007): Impact of coagulation and adsorption on DOC fractions of secondary effluent and resulting fouling behaviour in ultrafiltration. *Water research* 41, 17/2007, S. 3794–3802.
- Hanson, A., Cleasby, John L. (1990): The Effects of Temperature on Turbulent Flocculation: Fluid Dynamics and Chemistry. *Journal AWWA* 82, 11/1990, S. 56–73.
- Heijman, S.G.J., M. D. Kennedy, G. J. van Hek (2005): Heterogeneous fouling in dead-end ultrafiltration. *Desalination* 178, 1-3/2005, S. 295–301.
- Her, N., G. Amy, D. Foss, J. Cho (2002): Variations of Molecular Weight Estimation by HP-Size Exclusion Chromatography with UVA versus Online DOC Detection. *Environmental Science & Technology* 36, 15/2002, S. 3393–3399.
- Hermia, J. (1982): Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non-Newtonian fluids. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 60, 3/1982, S. 183–187.
- Hessen, D. O., L. J. Tranvik (1998): Aquatic humic substances. Ecology and biogeochemistry. Springer, Berlin et al.
- Hoffmann, T., v. d. F. Kammer (2010): An introduction to natural and engineered colloids and nanoparticles. In: 5th late summer workshop on Nanoparticles and Nanomaterials. 29. September – 1. Oktober 2010, Maurach, Germany.
- Hofmann, O., O. Hoyer, D. Schoenen, B. Wricke (2004): Desinfektion. In: Gimbel, R. (Hrsg.); Jekel, M. (Hrsg.); Liesfeld, R. (Hrsg.): Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren Bd. 6. Oldenbourg Industrieverl., München [u.a.].
- Hong, S., M. Elimelech (1997): Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 132, 2/1997, S. 159–181.
- Hopp, W. (1985): Fluoreszenzspektrometrische und potentiometrische Untersuchungen aquatischer Huminstoffe und ihrer Komplexbildung mit Metallionen. Dissertation, Technische Universität München.
- Hoppe-Jones, C., G. Oldham, J. E. Drewes (2010): Attenuation of total organic carbon and unregulated trace organic chemicals in U.S. riverbank filtration systems. *Water research* 44, 15/2010, S. 4643–4659.
- Howe, K. J., M. M. Clark (2006): Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance. *Journal AWWA* 98, 4/2006, S. 133–146.
- Howe, K. J., M. M. Clark (2002a): Coagulation pretreatment for membrane filtration. AWWA Research Foundation and American Water Works Association, Denver, Colo.
- Howe, K. J., M. M. Clark (2002b): Fouling of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes by Natural Waters. *Environmental Science & Technology* 36, 16/2002, S. 3571–3576.
- Howe, K. J., A. Marwah, K.-P. Chiu, S. S. Adham (2006): Effect of Coagulation on the Size of MF and UF Membrane Fouling. *Environmental Science & Technology* 40, 24/2006, S. 7908–7913.
- Hu, C., H. Liu, J. Qu, D. Wang, J. Ru (2006): Coagulation Behavior of Aluminum Salts in Eutrophic Water: Significance of Al¹³ Species and pH Control. *Environmental Science & Technology* 40, 1/2006, S. 325–331.
- Huang, H., H.-H. Cho, K. J. Schwab, J. G. Jacangelo (2012): Effects of magnetic ion exchange pretreatment on low pressure membrane filtration of natural surface water. *Water research* 46, 17/2012, S. 5483–5490.
- Huang, H., K. Schwab, J. G. Jacangelo (2009): Pretreatment for Low Pressure Membranes in Water Treatment. A Review. *Environmental Science & Technology* 43, 9/2009, S. 3011–3019.

- Huang, H., T. A. Young, J. G. Jacangelo (2008): Unified Membrane Fouling Index for Low Pressure Membrane Filtration of Natural Waters. Principles and Methodology. *Environmental Science & Technology* 42, 3/2008, S. 714–720.
- Huber, S. A., A. Balz, M. Abert, W. Pronk (2011): Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography--organic carbon detection--organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water research* 45, 2/2011, S. 879–885.
- Huber, S. A., F. H. Frimmel (1996): Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC-OCD). Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe. *Vom Wasser* 86, 1996, S. 277–290.
- Huck, P. M., M. M. Sozan'ski (2008): Biological filtration for membrane pre-treatment and other applications. Towards the development of a practically-oriented performance parameter. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 57, 4/2008, S. 203.
- Humbert, H., H. Gallard, H. Suty, J.-P. Croué (2005): Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water. *Water research* 39, 9/2005, S. 1699–1708.
- Hunter, R. J. (1988): Zeta potential in colloid science. Principles and applications. Academic Press, London, San Diego.
- Jacangelo, J. G., J. DeMarco, D. M. Owen, S. J. Randtke (1995): Selected Processes for Removing NOM: An Overview. *Journal AWWA*, 1995, S. 64–77.
- Janoš, P., S. Kříženecká, L. Madronová (2008): Acid–base titration curves of solid humic acids. *Reactive and Functional Polymers* 68, 1/2008, S. 242–247.
- Jarusutthirak, C., G. Amy (2006): Role of Soluble Microbial Products (SMP) in Membrane Fouling and Flux Decline. *Environmental Science & Technology* 40, 3/2006, S. 969–974.
- Jarvis, P., J. Banks, R. Molinder, T. Stephenson, S. A. Parsons, B. Jefferson (2008): Processes for enhanced NOM removal. Beyond Fe and Al coagulation. *Water Science & Technology: Water Supply* 8, 6/2008, S. 709.
- Jarvis, P., B. Jefferson, S. A. Parsons (2006): Floc structural characteristics using conventional coagulation for a high doc, low alkalinity surface water source. *Water research* 40, 14/2006, S. 2727–2737.
- Jarvis, P., B. Jefferson, S. A. Parsons (2005): Breakage, Regrowth, and Fractal Nature of Natural Organic Matter Flocs. *Environmental Science & Technology* 39, 7/2005, S. 2307–2314.
- Jarvis, P., B. Jefferson, S. A. Parsons (2004): Characterising natural organic matter flocs. *Water Science & Technology: Water Supply* 4, 4/2004, S. 79–87.
- Jarvis, P., E. Sharp, M. Pidou, R. Molinder, S. A. Parsons, B. Jefferson (2012): Comparison of coagulation performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants. *Water research* 46, 13/2012, S. 4179–4187.
- Jekel, M. (2004): Flockung, Sedimentation und Flotation. In: Gimbel, R. (Hrsg.); Jekel, M. (Hrsg.); Liesfeld, R. (Hrsg.): *Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren* Bd. 6. Oldenbourg Industrieverl., München [u.a.].
- Jekel, M. (1986a): Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process. *Water research* 20, 12/1986, S. 1535–1542.
- Jekel, M. (1986b): The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances. *Water research* 20, 12/1986, S. 1543–1554.
- Jermann, D., W. Pronk, R. Kägi, M. Halbeisen, M. Boller (2008): Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms. *Water research* 42, 14/2008, S. 3870–3878.
- Jermann, D., W. Pronk, S. Meylan, M. Boller (2007): Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. *Water research* 41, 8/2007, S. 1713–1722.

- Ji, J., J. Qiu, N. Wai, F.-S. Wong, Y. Li (2010): Influence of organic and inorganic flocculants on physical-chemical properties of biomass and membrane-fouling rate. *Water research* 44, 5/2010, S. 1627–1635.
- Jiang, J.-Q., N. J.D. Graham (1998): Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus. *Water SA* 24, 2/1998, S. 237–244.
- Jones, K. L., C. R. O'Melia (2001): Ultrafiltration of protein and humic substances. Effect of solution chemistry on fouling and flux decline. *Journal of Membrane Science* 193, 2/2001, S. 163–173.
- Jones, K. L., C. R. O'Melia (2000): Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces. Effects of pH and ionic strength. *Journal of Membrane Science* 165, 1/2000, S. 31–46.
- Joo, D. (2000): The effects of data preprocessing in the determination of coagulant dosing rate. *Water research* 34, 13/2000, S. 3295–3302.
- Judd, S. J., P. Hillis (2001): Optimisation of combined coagulation and microfiltration for water treatment. *Water research* 35, 12/2001, S. 2895–2904.
- Jung, A.-V., V. Chanudet, J. Ghanbaja, B. S. Lartiges, J.-L. Bersillon (2005): Coagulation of humic substances and dissolved organic matter with a ferric salt. An electron energy loss spectroscopy investigation. *Water research* 39, 16/2005, S. 3849–3862.
- Jung, C.-W., H.-J. Son, L.-S. Kang (2006): Effects of membrane material and pretreatment coagulation on membrane fouling. Fouling mechanism and NOM removal. *Desalination* 197, 1-3/2006, S. 154–164.
- Kabsch-Korbutowicz, M. (2005): Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafiltration process. *Desalination* 185, 1-3/2005, S. 327–333.
- Kastl, G., A. Sathasivan, I. Fisher, J. van Leeuwen (2004): Modeling DOC Removal by Enhanced Coagulation. *Journal AWWA* 96, 2/2004, S. 79–89.
- Katsoufidou, K., S. G. Yiantsios, A. J. Karabelas (2008): An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions. The effect of backwashing on flux recovery. *Desalination* 220, 1-3/2008, S. 214–227.
- Katsoufidou, K., S. G. Yiantsios, A. J. Karabelas (2005): A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing. Experiments and modeling. *Journal of Membrane Science* 266, 1-2/2005, S. 40–50.
- Kim, H. C., S. Lee, Byun, S.J., M. J. Yu (2006a): Application of improved rapid mixing for enhanced removal of dissolved organic matter and DBPFP (disinfection by-product formation potential) control. *Water Science & Technology: Water Supply* 6, 1/2006, S. 49–57.
- Kim, H.-C., J.-H. Hong, S. Lee (2006b): Fouling of microfiltration membranes by natural organic matter after coagulation treatment. A comparison of different initial mixing conditions. *Journal of Membrane Science* 283, 1-2/2006, S. 266–272.
- Kim, J., Z. Cai, M. M. Benjamin (2010): NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system. *Journal of Membrane Science* 349, 1-2/2010, S. 35–43.
- Kim, J., Z. Cai, M. M. Benjamin (2008): Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. *Journal of Membrane Science* 310, 1-2/2008, S. 356–364.
- Kim, S.-C. (2016): Application of response surface method as an experimental design to optimize coagulation–flocculation process for pre-treating paper wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 38, 2016, S. 93–102.
- Kloth, S. (2016): Reduction of humic substances by nanofiltration and its impact on water chemistry. Projektarbeit, Technische Universität Hamburg.
- Köhler, S. J., E. Lavonen, A. Keucken, P. Schmitt-Kopplin, T. Spanjer, K. Persson (2016): Upgrading coagulation with hollow-fibre nanofiltration for improved organic matter removal during surface water treatment. *Water research* 89, 2016, S. 232–240.

- Kölle, W. (2009): Wasseranalysen - richtig beurteilt. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Köneke, F. (2008): Veränderung des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC) im Verlauf der Aufbereitung reduzierter Grundwässer zu Trinkwasser. Dissertation, Technische Universität Hamburg.
- Korshin, G., C. W. K. Chow, R. Fabris, M. Drikas (2009): Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights. *Water research* 43, 6/2009, S. 1541–1548.
- Krause, S. (2012): Ultrafiltration für kleine Trinkwasseraufbereitungsanlagen. Empfehlungen zu Planung und Betrieb. Oldenbourg Industrieverl., München.
- Krause, S., A. Baur (2006): Erfahrungen mit Membranverfahren bei kleinen Wasserversorgern in Bayern. *ewp - energie, wasser, praxis* 57, 4/2006, S. 32–38.
- Kreissel, K., M. Bösl, P. Lipp, M. Franzreb, B. Hamsch (2012): Study on the removal efficiency of UF membranes using bacteriophages in bench-scale and semi-technical scale. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 66, 6/2012, S. 1195–1202.
- Kuckartz, U., S. Rädiker, T. Ebert, J. Schehl (2013): Statistik. Eine verständliche Einführung. Imprint: VS Verlag für Sozialwissenschaften, Wiesbaden.
- Kuehn, W., U. Mueller (2000): Riverbank filtration: An overview. *Journal AWWA* 92, 12/2000, S. 60–69.
- Kulovaara, M., S. Metsämuuronen, M. Nyström (1999): Effects of aquatic humic substances on a hydrophobic ultrafiltration membrane. *Chemosphere* 38, 15/1999, S. 3485–3496.
- Kumke, M. U., G. Abbt-Braun, F. H. Frimmel (1998): Time-resolved Fluorescence Measurements of Aquatic Natural Organic Matter (NOM). *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 26, 2/1998, S. 73–81.
- Kuntze, H., G. Roeschmann, G. Schwerdtfeger (1994): Bodenkunde. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
- Laabs, C. N., G. L. Amy, M. Jekel (2006): Understanding the Size and Character of Fouling-Causing Substances from Effluent Organic Matter (EfOM) in Low-Pressure Membrane Filtration. *Environmental Science & Technology* 40, 14/2006, S. 4495–4499.
- Lage, J. L.: The fundamental theory of flow through permeable media from Darcy to turbulence. In: Ingham, Pop (Ed.) 1998 - *Transport phenomena in porous media*, S. 1–30.
- Lakowicz, J. R. (2006): Principles of fluorescence spectroscopy. Springer, New York, NY.
- Langlet, J., F. Gaboriaud, J. F. L. Duval, C. Gantzer (2008): Aggregation and surface properties of F-specific RNA phages. Implication for membrane filtration processes. *Water research* 42, 10-11/2008, S. 2769–2777.
- Larsson, T., M. Wedborg, D. Turner (2007): Correction of inner-filter effect in fluorescence excitation-emission matrix spectrometry using Raman scatter. *Analytica chimica acta* 583, 2/2007, S. 357–363.
- Lead, J. R., K. J. Wilkinson (2006): Aquatic Colloids and Nanoparticles. *Current Knowledge and Future Trends. Environmental Chemistry* 3, 3/2006, S. 159.
- Lee, J.-D., S.-H. Lee, M.-H. Jo, P.-K. Park, C.-H. Lee, J.-W. Kwak (2000): Effect of Coagulation Conditions on Membrane Filtration Characteristics in Coagulation–Microfiltration Process for Water Treatment. *Environmental Science & Technology* 34, 17/2000, S. 3780–3788.
- Lee, N., G. Amy, J.-P. Croué, H. Buisson (2004): Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water research* 38, 20/2004, S. 4511–4523.
- Lee, S., K. Lee, W. M. Wan, Y. Choi (2005): Comparison of membrane permeability and a fouling mechanism by pre-ozonation followed by membrane filtration and residual ozone in membrane cells. *Desalination* 178, 1-3/2005, S. 287–294.
- Leenheer, J. A., J.-P. Croué (2003): Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 37, 1/2003, S. 18.

- Lerch, A. (2008): Fouling layer formation by flocs in inside-out driven capillary ultrafiltration membranes. Dissertation, Universität Duisburg-Essen.
- Lerch, A., R. Gimbel, J. Fehn (2003): A comparison of laboratory and pilot plant experiments on the combination of flocculation/ultrafiltration for direct potable water treatment of river water. *Water Science & Technology: Water Supply* 3, 5-6/2003, S. 345–352.
- Levitsky, I., A. Duek, E. Arkhangelsky, D. Pinchev, T. Kadoshian, H. Shetrit, R. Naim, V. Gitis (2011): Understanding the oxidative cleaning of UF membranes. *Journal of Membrane Science* 377, 1-2/2011, S. 206–213.
- Li, K., H. Liang, F. Qu, S. Shao, H. Yu, Z.-s. Han, X. Du, G. Li (2014): Control of natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane by adsorption pretreatment. Comparison of mesoporous adsorbent resin and powdered activated carbon. *Journal of Membrane Science* 471, 2014, S. 94–102.
- Li, Q., M. Elimelech (2006): Synergistic effects in combined fouling of a loose nanofiltration membrane by colloidal materials and natural organic matter. *Journal of Membrane Science* 278, 1-2/2006, S. 72–82.
- Lin, C., T. Y. Lin, O. J. Hao (2000): Effects of humic substance characteristics on UF performance. *Water research* 34, 4/2000, S. 1097–1106.
- Lin, C.-F., Y.-J. Huang, O. J. Hao (1999): Ultrafiltration processes for removing humic substances. Effect of molecular weight fractions and PAC treatment. *Water research* 33, 5/1999, S. 1252–1264.
- Lin, C.-F., S.-H. Liu, O. J. Hao (2001): Effect of functional groups of humic substances on uf performance. *Water research* 35, 10/2001, S. 2395–2402.
- Lindqvist, N., S. Korhonen, J. Jokela, T. Tuhkanen (2004): Hahn, H. H., Hoffmann, E., Ødegaard, H. (Eds.), *Chemical water and wastewater treatment VIII. Proceedings of the Gothenburg Symposium 2004*, 8-10 November, 2004, Orlando, Florida, USA, 2004, p.133.
- Lipp, P. (2008): State of the art in drinking water treatment by MF/UF in Germany—a survey among MF/UF plants. *Water Science & Technology: Water Supply* 8, 4/2008, S. 377.
- Lipp, P. (2007): Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe - Band33: Bestandsaufnahme zum Betrieb von MF/UF-Anlagen in der öffentlichen Wasserversorgung in Deutschland. DVGW-Forschungsvorhaben W4/03/05, Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (TZW).
- Lipp, P., B. Hamsch, M. Bösl, A. Nahrstedt, R. Herzog (2017): Standardisierte Testverfahren für den Virenrückhalt von Ultrafiltrationsmembranen. *energie-wasser-praxis* 9, 2017, S. 34–41.
- Logan, B. E., Q. Jiang (1990): Molecular Size Distributions of Dissolved Organic Matter. *Journal of Environmental Engineering* 116, 6/1990, S. 1046–1062.
- Lowe, J., M.M. Hossain (2008): Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. *Desalination* 218, 1-3/2008, S. 343–354.
- Malcolm, R. L. (1990): The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. *Analytica chimica acta* 232, 1990, S. 19–30.
- Martell, A. E., R. J. Motekaitis (1992): Determination and use of stability constants. Wiley-VCH, New York.
- Matas, J., J. Morris, E. Guazzelli (2004): Lateral Forces on a Sphere. *Oil & Gas Science and Technology* 59, 1/2004, S. 59–70.
- Matilainen, A., M. Vepsäläinen, M. Sillanpää (2010): Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment. A review. *Advances in colloid and interface science* 159, 2/2010, S. 189–197.
- Matsui, Y., S. Nakao, T. Yoshida, T. Taniguchi, T. Matsushita (2013): Natural organic matter that penetrates or does not penetrate activated carbon and competes or does not compete with geosmin. *Separation and Purification Technology* 113, 2013, S. 75–82.

- Melin, T., R. Rautenbach (2007): *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer, Berlin [u.a.].
- Meyn, T., A. Bahn, T. O. Leiknes (2008): Significance of flocculation for NOM removal by coagulation–ceramic membrane microfiltration. *Water Science & Technology: Water Supply* 8, 6/2008, S. 691.
- Moreau, R. J., J. Happel, H. Brenner (1981): *Low Reynolds number hydrodynamics*. Springer Netherlands, Dordrecht.
- Morel, F. M. M., J. G. Hering (1993): *Principles and applications of aquatic chemistry*. Wiley, New York [u.a.].
- Mousa, H. A. (2007): Investigation of UF membranes fouling by humic acid. *Desalination* 217, 1-3/2007, S. 38–51.
- Mulder, M. (1996): *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer Netherlands, Dordrecht.
- Myat, D. T., M. Mergen, O. Zhao, M. B. Stewart, J. D. Orbell, T. Merle, J.-P. Croué, S. R. Gray (2014): Membrane fouling mechanism transition in relation to feed water composition. *Journal of Membrane Science* 471, 2014, S. 265–273.
- Naim, R., R. Epsztein, A. Felder, M. Heyer, M. Heijnen, V. Gitis (2014): Rethinking the role of in-line coagulation in tertiary membrane filtration of municipal effluents. *Separation and Purification Technology* 125, 2014, S. 11–20.
- Nakamura, K., K. Matsumoto (2006): Protein adsorption properties on a microfiltration membrane. A comparison between static and dynamic adsorption methods. *Journal of Membrane Science* 285, 1-2/2006, S. 126–136.
- Newcombe, G., J. Morrison, C. Hepplewhite, D.R.U. Knappe (2002): Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. *Carbon* 40, 12/2002, S. 2147–2156.
- Nguyen, A. H., J. E. Tobiasson, K. J. Howe (2011): Fouling indices for low pressure hollow fiber membrane performance assessment. *Water research* 45, 8/2011, S. 2627–2637.
- Nilson, J. A., F. A. DiGiano (1996): Influence of NOM Composition on Nanofiltration. *Journal AWWA* 88, 5/1996, S. 53–66.
- O’Melia, C. R., W. C. Becker, K. K. Au (1999): Removal of humic substances by coagulation. *Water Science and Technology* 40, 9/1999.
- Ødegaard, H., S. Østerhus, E. Melin, B. Eikebrokk (2010): NOM removal technologies – Norwegian experiences. *Drinking Water Engineering and Science* 3, 1/2010, S. 1–9.
- Ødegaard, H., T. Thorsen, E. Melin (2000): Practical experiences from membrane filtration plants for humic substance removal. *Water Science & Technology* 41, 10-11/2000, S. 33–41.
- Ohman, L. O., L. Wagberg (1997): Freshly formed aluminum (III) hydroxide colloids - Influence of aging, surface complexation and silicate substitution. *Journal of Pulp and Paper Science* 23, 10/1997, S. 475–480.
- Orlov, D. S. (1986): *Humus acids of soils*. Balkema, Rotterdam [Netherlands].
- Oseen, C. W. (1927): *Neuere Methoden und Ergebnisse in der Hydrodynamik*. Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig.
- Osterwald, A. (2009): Einfluss von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) auf die Eisen(II)-Oxidation bei der Grundwasseraufbereitung. *Dissertation, Technische Universität Hamburg*.
- Panglisch, S. (2003): Formation and prevention of hardly removable particle layers in inside-out capillary membranes operating in dead-end mode. *Water Science & Technology: Water Supply* 3, 5-6/2003, S. 117–124.
- Panglisch, S. (2001): Zur Bildung und Vermeidung schwer entfernbarer Partikelablagerungen in Kapillarmembranen bei der Dead-End Filtration. *Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität-Duisburg*.
- Panglisch, S., R. Gimbel (2001): Die Membranfiltration bei der Trinkwasseraufbereitung in Deutschland - Stand der Technik und Perspektiven. *gwf - Wasser/Abwasser* 142, 13/2001, S. 78–83.

- Park, S.-j., T.-i. Yoon (2009): Effects of iron species and inert minerals on coagulation and direct filtration for humic acid removal. *Desalination* 239, 1-3/2009, S. 146–158.
- Pashley, R. M., M. E. Karaman (2007): *Applied colloid and surface chemistry*. Wiley, Chichester [u.a.].
- Peiris, R. H., H. Budman, R. L. Legge, C. Moresoli (2011): Assessing irreversible fouling behavior of membrane foulants in the ultrafiltration of natural water using principal component analysis of fluorescence excitation-emission matrices. *Water Science & Technology: Water Supply* 11, 2/2011, S. 179.
- Peiris, R. H., C. Hallé, H. Budman, C. Moresoli, S. Peldszus, P. M. Huck, R. L. Legge (2010): Identifying fouling events in a membrane-based drinking water treatment process using principal component analysis of fluorescence excitation-emission matrices. *Water research* 44, 1/2010, S. 185–194.
- Peldszus, S., J. Benecke, M. Jekel, P.M. Huck (2012): Direct biofiltration pretreatment for fouling control of ultrafiltration membranes. *Journal - American Water Works Association* 104, 7/2012, E430-E445.
- Pettersson, C., J. Ephraim, B. Allard (1994): On the composition and properties of humic substances isolated from deep groundwater and surface waters. *Organic Geochemistry* 21, 5/1994, S. 443–451.
- Philippe, A., G. E. Schaumann (2014): Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids. A review. *Environmental science & technology* 48, 16/2014, S. 8946–8962.
- Pohl, D. (2016): Experimental investigations of floc transport in inside-out capillary membranes operated in dead-end mode. Projektarbeit, Technische Universität Hamburg.
- Pohl, D. (2015): Optimierung des Membranhybridverfahrens Flockung-Ultrafiltration zur Huminstoffentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung. Masterarbeit, Technische Universität Hamburg.
- Prest, E. I., F. Hammes, S. Kotzsch, M. C. M. van Loosdrecht, J. S. Vrouwenvelder (2016a): A systematic approach for the assessment of bacterial growth-controlling factors linked to biological stability of drinking water in distribution systems. *Water Science and Technology: Water Supply* 16, 4/2016, S. 865–880.
- Prest, E. I., F. Hammes, M. C. M. van Loosdrecht, J. S. Vrouwenvelder (2016b): Biological Stability of Drinking Water. Controlling Factors, Methods, and Challenges. *Frontiers in microbiology* 7, 2016, S. 45.
- Qin, J., M. Oo, K. Kekre, F. Knops, P. Miller (2006): Impact of coagulation pH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water. *Separation and Purification Technology* 49, 3/2006, S. 295–298.
- Randtke, S. J. (1988): Organic Contaminant Removal by Coagulation and Related Process Combinations. *Journal AWWA* 80, 5/1988, S. 40–56.
- Ratnaweera, H., E. Gjessing, E. Oug (1999): Influence of physical-chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: An analysis of eight Norwegian water sources. *Water Science and Technology* 40, 9/1999, S. 89–95.
- Rautenbach, R., R. Albrecht (1981): *Membrantrennverfahren. Ultrafiltration und Umkehrosiose*. Otto Salle Verlag; Sauerländer, Frankfurt am Main, Aarau.
- Regula, C., E. Carretier, Y. Wyart, M. Sergent, G. Gésan-Guizieu, D. Ferry, A. Vincent, D. Boudot, P. Moulin (2013): Ageing of ultrafiltration membranes in contact with sodium hypochlorite and commercial oxidant. Experimental designs as a new ageing protocol. *Separation and Purification Technology* 103, 2013, S. 119–138.
- Riedel, E. (2010): *Allgemeine und anorganische Chemie*. De Gruyter, Berlin, New York.
- Roorde, J. H. (2004): Filtration characteristics in dead-end ultrafiltration of wwtp-effluent. Dissertation, Delft University of Technology.
- Rosario-Ortiz, F. L., J. A. Korak (2017): Oversimplification of Dissolved Organic Matter Fluorescence Analysis. Potential Pitfalls of Current Methods. *Environmental science & technology* 51, 2/2017, S. 759–761.
- Rouaix, S., C. Causserand, P. Aimar (2006): Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties. *Journal of Membrane Science* 277, 1-2/2006, S. 137–147.

- Rüdebusch, M. (2004): Membranfiltration von Oberflächen wässern mit Hohlfasermembranen. VDI Verlag, Düsseldorf.
- Salati, S., G. Papa, F. Adani (2011): Perspective on the use of humic acids from biomass as natural surfactants for industrial applications. *Biotechnology advances* 29, 6/2011, S. 913–922.
- Schafer, A. I. (2001): Natural organics removal using membranes. Principles, performance and cost. Technomic Pub, Lancaster, Pa.
- Schäfer, A. I., A. G. Fane, T. D. Waite (1998): Nanofiltration of natural organic matter. Removal, fouling and the influence of multivalent ions. *Desalination* 118, 1-3/1998, S. 109–122.
- Scheffer, F., H.-P. Blume, P. Schachtschabel, S. Thiele (2010): Lehrbuch der Bodenkunde. Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg.
- Scherer, E., K. Rickert, K. Wichmann (1998): Entwicklung eines Klassifizierungssystems für reduzierte Grundwässer - beispielhaft für Grundwässer aus Förderbrunnen des Norddeutschen Flachlandes. *Vom Wasser* 91, 1998, S. 121–136.
- Schlichter, B., V. Mavrov, H. Chmiel (2004): Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water. *Desalination* 168, 2004, S. 307–317.
- Schnitzer, M., S. U. Khan (1978): Soil organic matter. Elsevier Scientific Pub. Co; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier/North-Holland, Amsterdam, New York, New York.
- Schulten, H.-R., P. Leinweber (2000): New insights into organic-mineral particles. Composition, properties and models of molecular structure. *Biology and Fertility of Soils* 30, 5-6/2000, S. 399–432.
- Schulz, M. (2012): Submicron particle analysis to characterize fouling in tertiary membrane filtration. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin.
- Schulz, M., S. Bünting, M. Ernst (2017a): Impact of Powdered Activated Carbon Structural Properties on Removal of Organic Foulants in Combined Adsorption-Ultrafiltration. *Water* 9, 8/2017, S. 580.
- Schulz, M., A. König, A. Deffke, S. Schimmelpfennig, A. Sperlich (2019): Einfluss klimatischer Veränderungen auf die Oberflächenwasseraufbereitung zur künstlichen Grundwasseranreicherung am Beispiel Berlin-Spandau. Tagungsband - Wasser 2019. Jahrestagung der wasserchemischen Gesellschaft, Erfurt 27. - 29. Mai 2019.
- Schulz, M., D. Pohl, M. Ernst (2017b): Predicting NOM removal during drinking water treatment by combined in-line coagulation/ultrafiltration. In: Conference Proceedings - 9th IWA Conference of Young Water Professionals. Budapest, 24. - 26 Mai 2017.
- Schulz, M., A. Soltani, X. Zheng, M. Ernst (2016): Effect of inorganic colloidal water constituents on combined low-pressure membrane fouling with natural organic matter (NOM). *Journal of Membrane Science* 507, 2016, S. 154–164.
- Schulz, M., J. Winter, H. Wray, B. Barbeau, P. Bérubé (2017c): Biologically-active ion exchange (BIEX) for NOM-removal and membrane fouling prevention. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2017, ws2017016.
- Schumacher, J. (2006): Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe. Dissertation, Technische Universität Berlin.
- Scow, K. M. (1982): Rate of Biodegradation. In: Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. (Hrsg.): Handbook of chemical property estimation methods - Environmental behavior of organic compounds. McGraw Hill Higher Education, New York.
- Sharp, E. L., P. Jarvis, S. A. Parsons, B. Jefferson (2006a): Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 286, 1-3/2006, S. 104–111.
- Sharp, E. L., S. A. Parsons, B. Jefferson (2006b): Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. *The Science of the total environment* 363, 1-3/2006, S. 183–194.

- Sharp, E. L., S. A. Parsons, B. Jefferson (2006c): The impact of seasonal variations in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and aluminium salts. *Environmental pollution* (Barking, Essex : 1987) 140, 3/2006, S. 436–443.
- Shi, B., Q. Wei, D. Wang, Z. Zhu, H. Tang (2007): Coagulation of humic acid. The performance of preformed and non-preformed Al species. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 296, 1-3/2007, S. 141–148.
- Shi, X., G. Tal, N. P. Hankins, V. Gitis (2014): Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes. A review. *Journal of Water Process Engineering* 1, 2014, S. 121–138.
- Shin, J. Y., R. F. Spinette, C. R. O'Melia (2008): Stoichiometry of Coagulation Revisited. *Environmental Science & Technology* 42, 7/2008, S. 2582–2589.
- Shon, H. K., S. Vigneswaran, I. S. Kim, J. Cho, H. H. Ngo (2004): The effect of pretreatment to ultrafiltration of biologically treated sewage effluent. A detailed effluent organic matter (EfOM) characterization. *Water research* 38, 7/2004, S. 1933–1939.
- Shon, H. K., S. Vigneswaran, H. H. Ngo, R. Ben Aim (2005): Is semi-flocculation effective as pretreatment to ultrafiltration in wastewater treatment? *Water research* 39, 1/2005, S. 147–153.
- Siéliéchi, J.-M., B. S. Lartiges, G. J. Kayem, S. Hupont, C. Frochot, J. Thieme, J. Ghanbaja, J. B. La d'Espinose de Caillerie, O. Barrès, R. Kanga, P. Levitz, L. J. Michot (2008): Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride. Implications for drinking water treatment. *Water research* 42, 8-9/2008, S. 2111–2123.
- Sigg, L. M., W. Stumm (2011): *Aquatische Chemie. Einführung in die Chemie natürlicher Gewässer*. Vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, Zürich.
- Sillanpää, M. E. T. (Hrsg.) (2015): *Natural organic matter in water. Characterization and treatment methods*. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, Waltham, MA.
- Singer, P. C., K. Bilyk (2002): Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin. *Water research* 36, 16/2002, S. 4009–4022.
- Smith, E., Y. Kamal (2009): Optimizing treatment for reduction of disinfection by-product (DBP) formation. *Water Science & Technology: Water Supply* 9, 2/2009, S. 191.
- Smith, P. J., S. Vigneswaran, H. H. Ngo, R. Ben-Aim, H. Nguyen (2006): A new approach to backwash initiation in membrane systems. *Journal of Membrane Science* 278, 1-2/2006, S. 381–389.
- Soh, Y. C., F. Roddick, J. van Leeuwen (2008): The impact of alum coagulation on the character, biodegradability and disinfection by-product formation potential of reservoir natural organic matter (NOM) fractions. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 58, 6/2008, S. 1173–1179.
- Soltani, A. (2014): *Impact of colloidal water constituents on fouling in low-pressure membrane systems*. Masterarbeit, Technische Universität Hamburg.
- Sonthaimer, H. (1985): *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*. [ZfGW-Verlag], [Frankfurt/Main].
- Stahel, W. A. (1995): *Statistische Datenanalyse. Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Vieweg+Teubner Verlag; Imprint, Wiesbaden.
- Statistisches Bundesamt (2015): *Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung*. Fachserie 19 Reihe 2.1.1. Statistisches Bundesamt, Wiesbaden.
- Stefan, M. I. (2018): *Advanced oxidation processes for water treatment. Fundamentals and applications*. IWA Publishing, London, [England].
- Stoquart, C., P. Servais, P. R. Bérubé, B. Barbeau (2012): Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water. A review. *Journal of Membrane Science* 411-412, 2012, S. 1–12.

- Stumm, W., J. J. Morgan (1996): Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley, New York.
- Stumm, W., C. R. O'Melia (1968): Stoichiometry of Coagulation. *Journal AWWA* 60, 1968, S. 514–539.
- Susanto, H., M. Ulbricht (2005): Influence of ultrafiltration membrane characteristics on adsorptive fouling with dextrans. *Journal of Membrane Science* 266, 1-2/2005, S. 132–142.
- Sutzkover-Gutman, I., D. Hasson, R. Semiat (2010): Humic substances fouling in ultrafiltration processes. *Desalination* 261, 3/2010, S. 218–231.
- Swietlik, J., A. Dabrowska, U. Raczyk-Stanisławiak, J. Nawrocki (2004): Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water research* 38, 3/2004, S. 547–558.
- Szlachta, M., W. Adamski (2009): Effects of natural organic matter removal by integrated processes. Alum coagulation and PAC-adsorption. *Water Science and Technology* 59, 10/2009, S. 1951–1957.
- Taniguchi, M., J. E. Kilduff, G. Belfort (2003): Modes of Natural Organic Matter Fouling during Ultrafiltration. *Environmental Science & Technology* 37, 8/2003, S. 1676–1683.
- Tchobanoglous, G., F. L. Burton, H. D. Stensel (2003): Wastewater engineering. Treatment and reuse. McGraw Hill, Boston.
- Teermann, I. (2000): Untersuchung zur Huminstoffsortion an β -Eisenoxidhydrat. Dissertation, Technische Universität Berlin.
- Tian, J.-y., M. Ernst, F. Cui, M. Jekel (2013): Effect of particle size and concentration on the synergistic UF membrane fouling by particles and NOM fractions. *Journal of Membrane Science* 446, 2013, S. 1–9.
- Toor, R., M. Mohseni (2007): UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere* 66, 11/2007, S. 2087–2095.
- Tran, T., S. Gray, R. Naughton, B. Bolto (2006): Polysilicato-iron for improved NOM removal and membrane performance. *Journal of Membrane Science* 280, 1-2/2006, S. 560–571.
- Trinh, T. K., L. S. Kang (2011): Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. *Chemical Engineering Research and Design* 89, 7/2011, S. 1126–1135.
- Trommler, U. (2007): Einfluss von Huminstoffen auf chemische Reaktionen bei der Reinigung von kontaminierten Wässern. Dissertation, Universität Leipzig.
- Uyak, V., I. Toroz (2007): Disinfection by-product precursors reduction by various coagulation techniques in Istanbul water supplies. *Journal of hazardous materials* 141, 1/2007, S. 320–328.
- Uyak, V., S. Yavuz, I. Toroz, S. Ozaydin, E. A. Genceli (2007): Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption. *Desalination* 216, 1-3/2007, S. 334–344.
- Uyguner, C. S., M. Bekbolet, H. Selcuk (2007a): A Comparative Approach to the Application of a Physico-Chemical and Advanced Oxidation Combined System to Natural Water Samples. *Separation Science and Technology* 42, 7/2007, S. 1405–1419.
- Uyguner, C. S., S. A. Suphandag, A. Kerc, M. Bekbolet (2007b): Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques. *Desalination* 210, 1-3/2007, S. 183–193.
- Uyguner-Demirel, C. S., M. Bekbolet (2011): Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation. *Chemosphere* 84, 8/2011, S. 1009–1031.
- van Benschoten, J. E., J. K. Edzwald (1990): Chemical aspects of coagulation using aluminum salts—I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride. *Water research* 24, 12/1990, S. 1519–1526.
- van de Ven, W.J.C., K. van't Sant, I.G.M. Pünt, A. Zwijnenburg, A.J.B. Kemperman, W.G.J. van der Meer, M. Wessling (2008): Hollow fiber dead-end ultrafiltration. Axial transport variations during humic acid filtration. *Journal of Membrane Science* 314, 1-2/2008, S. 112–122.

- van der Hoek, J. P., J.A.M.H. Hofman, P.A.C. Bonn , M. M. Nederlof, H. S. Vrouwenvelder (2000): RO treatment. Selection of a pretreatment scheme based on fouling characteristics and operating conditions based on environmental impact. *Desalination* 127, 1/2000, S. 89–101.
- van Geluwe, S., L. Braeken, B. van der Bruggen (2011): Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter. A review. *Water research* 45, 12/2011, S. 3551–3570.
- Verweij, H. (2012): Inorganic membranes. *Current Opinion in Chemical Engineering* 1, 2/2012, S. 156–162.
- Vilg -Ritter, A., J. Rose, A. Masion, J.-Y. Bottero, J.-M. Lainé (1999): Chemistry and structure of aggregates formed with Fe-salts and natural organic matter. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 147, 3/1999, S. 297–308.
- Wang, D., L. Xing, J. Xie, C. W. K. Chow, Z. Xu, Y. Zhao, M. Drikas (2010): Application of advanced characterization techniques to assess DOM treatability of micro-polluted and un-polluted drinking source waters in China. *Chemosphere* 81, 1/2010, S. 39–45.
- Wang, F., V. V. Tarabara (2008): Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids. *Journal of colloid and interface science* 328, 2/2008, S. 464–469.
- Wang, J., J. Guan, S. R. Santiwong, T. D. Waite (2008): Characterization of floc size and structure under different monomer and polymer coagulants on microfiltration membrane fouling. *Journal of Membrane Science* 321, 2/2008, S. 132–138.
- Wang, Y., K. Chen, L. Mo, J. Li, J. Xu (2014): Optimization of coagulation–flocculation process for papermaking-reconstituted tobacco slice wastewater treatment using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 2/2014, S. 391–396.
- Wang, Y., B.-Y. Gao, X.-M. Xu, W.-Y. Xu, G.-Y. Xu (2009): Characterization of floc size, strength and structure in various aluminum coagulants treatment. *Journal of colloid and interface science* 332, 2/2009, S. 354–359.
- Weiss, J., E. J. Bouwer, W. P. Ball, C. R. O'Melia, M. W. LeChevallier, H. Arora, T. F. Speth (2003): Riverbank Filtration - Fate of DBP Precursors and Selected Microorganisms. *Journal AWWA* 95, 10/2003, S. 68–81.
- Wershaw, R. (1993): Model for Humus in Soils and Sediments. *Environmental Science & Technology* 27, 5/1993, S. 814–816.
- Wichmann, K. (2004): Aufbereitung natürlicher und anthropogen belasteter Grundwässer. In: Gimbel, R. (Hrsg.); Jekel, M. (Hrsg.); Liesfeld, R. (Hrsg.): Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren Bd. 6. Oldenbourg Industrieverl., München [u.a.].
- Wiesner, M. R., J.-M. Lainé (1996): Coagulation and membrane separation. In: Mallevalle, J., O. P., Wiesner, M. (Hrsg.), *Water Treatment Membrane Processes*. McGraw-Hill, New York.
- Wiesner, M. R., V. Tarabara, M. Cortalezzi (2005): Processes of particle deposition in membrane operation and fabrication. *Water Science and Technology* 51, 6-7/2005, S. 345–348.
- Winter, J., H. E. Wray, M. Schulz, R. Vortisch, B. Barbeau, P. R. Bérubé (2018): The impact of loading approach and biological activity on NOM removal by ion exchange resins. *Water research* 134, 2018, S. 301–310.
- Worch, E. (2012): Adsorption technology in water treatment. Fundamentals, processes, and modeling. Walter de Gruyter, Berlin, Boston.
- Worch, E. (1997): Wasser und Wasserinhaltsstoffe. Eine Einführung in die Hydrochemie. Teubner, Stuttgart.
- Xiangli, Q., Z. Zhenjia, W. Nongcun, V. Wee, M. Low, C. S. Loh, N. Teck Hing (2008): Coagulation pretreatment for a large-scale ultrafiltration process treating water from the Taihu River. *Desalination* 230, 1-3/2008, S. 305–313.
- Xing, L., R. Fabris, C. W.K. Chow, J. van Leeuwen, M. Drikas, D. Wang (2012): Prediction of DOM removal of low specific UV absorbance surface waters using HPSEC combined with peak fitting. *Journal of Environmental Sciences* 24, 7/2012, S. 1174–1180.

- Xu, T., R. Fu, L. Yan (2003): A new insight into the adsorption of bovine serum albumin onto porous polyethylene membrane by zeta potential measurements, FTIR analyses, and AFM observations. *Journal of colloid and interface science* 262, 2/2003, S. 342–350.
- Yamamura, H., S. Chae, K. Kimura, Y. Watanabe (2007a): Transition in fouling mechanism in microfiltration of a surface water. *Water research* 41, 17/2007, S. 3812–3822.
- Yamamura, H., K. Kimura, Y. Watanabe (2007b): Mechanism Involved in the Evolution of Physically Irreversible Fouling in Microfiltration and Ultrafiltration Membranes Used for Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology* 41, 19/2007, S. 6789–6794.
- Yamamura, H., K. Okimoto, K. Kimura, Y. Watanabe (2007c): Influence of calcium on the evolution of irreversible fouling in microfiltration/ultrafiltration membranes. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 56, 6–7/2007, S. 425.
- Yan, M., D. Wang, J. Qu, J. Ni, C. W. K. Chow (2008): Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water. The third way through coagulant optimization. *Water research* 42, 8-9/2008, S. 2278–2286.
- You, S.-H., D.-H. Tseng, W.-C. Hsu (2007): Effect and mechanism of ultrafiltration membrane fouling removal by ozonation. *Desalination* 202, 1-3/2007, S. 224–230.
- Yu, J., L. Lv, P. Lan, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang (2012): Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *Journal of hazardous materials* 225-226, 2012, S. 99–106.
- Yu, J., D. Wang, M. Yan, C. Ye, M. Yang, X. Ge (2007): Optimized coagulation of high alkalinity, low temperature and particle water. PH adjustment and polyelectrolytes as coagulant aids. *Environmental monitoring and assessment* 131, 1-3/2007, S. 377–386.
- Yuan, W., A. L. Zydney (2000): Humic Acid Fouling during Ultrafiltration. *Environmental Science & Technology* 34, 23/2000, S. 5043–5050.
- Yuan, W., A. L. Zydney (1999): Humic acid fouling during microfiltration. *Journal of Membrane Science* 157, 1/1999, S. 1–12.
- Yukselen, M. A., J. Gregory (2002): Breakage and Re-formation of Alum Floccs. *Environmental Engineering Science* 19, 4/2002, S. 229–236.
- Zeman, L. J., A. L. Zydney (1996): *Microfiltration and ultrafiltration. Principles and applications.* Marcel Dekker, New York.
- Zhang, G., S. Ji, X. Gao, Z. Liu (2008): Adsorptive fouling of extracellular polymeric substances with polymeric ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 309, 1-2/2008, S. 28–35.
- Zhang, R., S. Vigneswaran, H. H. Ngo, H. Nguyen (2006): Magnetic ion exchange (MIEX®) resin as a pre-treatment to a submerged membrane system in the treatment of biologically treated wastewater. *Desalination* 192, 1-3/2006, S. 296–302.
- Zhao, Y., F. Xiao, D. Wang, M. Yan, Z. Bi (2013): Disinfection byproduct precursor removal by enhanced coagulation and their distribution in chemical fractions. *Journal of Environmental Sciences* 25, 11/2013, S. 2207–2213.
- Zhao, Y. X., B. Y. Gao, G. Z. Zhang, Q. B. Qi, Y. Wang, S. Phuntsho, J.-H. Kim, H. K. Shon, Q. Y. Yue, Q. Li (2014): Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment. A comparison against traditional aluminum and iron salts. *Separation and Purification Technology* 130, 2014, S. 19–27.
- Zheng, H., G. Zhu, S. Jiang, T. Tshukudu, X. Xiang, P. Zhang, Q. He (2011): Investigations of coagulation–flocculation process by performance optimization, model prediction and fractal structure of floccs. *Desalination* 269, 1-3/2011, S. 148–156.
- Zheng, X. (2010): Major organic foulants in ultrafiltration of treated domestic wastewater and their removal by biofiltration as pre-treatment. Dissertation, Technische Universität Berlin.

-
- Zheng, X., S. Plume, M. Ernst, J.-P. Croué, M. Jekel (2012): In-line coagulation prior to UF of treated domestic wastewater – foulants removal, fouling control and phosphorus removal. *Journal of Membrane Science* 403-404, 2012, S. 129–139.
- Zhu, H. T., X. H. Wen, X. Huang (2008): Pre-ozonation for dead-end microfiltration of the secondary effluent. Suspended particles and membrane fouling. *Desalination* 231, 1-3/2008, S. 166–174.
- Ziechmann, W. (1996): Huminstoffe und ihre Wirkungen. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Zietzschmann, F., G. Aschermann, M. Jekel (2016): Comparing and modeling organic micro-pollutant adsorption onto powdered activated carbon in different drinking waters and WWTP effluents. *Water research* 102, 2016, S. 190–201.
- Zietzschmann, F., M. Ernst, M. Godehardt, H. Paar, X. Zheng, M. Jekel (2013): Linking UF reversible and irreversible fouling to the water quality of surface water and treated municipal wastewater. *Desalination and Water Treatment* 52, 40-42/2013, S. 7598–7608.
- Zouboulis, A. I., P. A. Moussas, F. Vasilakou (2008): Polyferric sulphate. Preparation, characterisation and application in coagulation experiments. *Journal of hazardous materials* 155, 3/2008, S. 459–468.
- Zularisam, A. W., A. F. Ismail, M. R. Salim, M. Sakinah, T. Matsuura (2009): Application of coagulation–ultrafiltration hybrid process for drinking water treatment. Optimization of operating conditions using experimental design. *Separation and Purification Technology* 65, 2/2009, S. 193–210.

Publikationen

Ausgewählte Inhalte dieser Arbeit wurden wie folgt veröffentlicht:

Beiträge in Fachzeitschriften:

Winter, J., Wray, H.E., **Schulz, M.**, Vortisch, R., Barbeau, B., Bérubé, P.R., 2018. The impact of loading approach and biological activity on NOM removal by ion exchange resins. *Water Research* 134, 301–310. 10.1016/j.watres.2018.01.052.

Schulz, M., Bünting, S., Ernst, M., 2017. Impact of Powdered Activated Carbon Structural Properties on Removal of Organic Foulants in Combined Adsorption-Ultrafiltration. *Water* 9 (8), 580. 10.3390/w9080580.

Schulz, M., Winter, J., Wray, H., Barbeau, B., Bérubé, P., 2017. Biologically-active ion exchange (BIEX) for NOM-removal and membrane fouling prevention. *Water Sci Technol Water Supply*, ws2017016. 10.2166/ws.2017.016.

Schulz, M., Soltani, A., Zheng, X., Ernst, M., 2016. Effect of inorganic colloidal water constituents on combined low-pressure membrane fouling with natural organic matter (NOM). *Journal of Membrane Science* 507, 154–164. 10.1016/j.memsci.2016.02.008.

Dorsch, T., **Schulz, M.**, 2015. Verringerung der Färbung im Trinkwasser mittels Rohrflockung und Membranhybridverfahren. *energie-wasser-praxis* (03), 48–54.

Vorträge auf Fachtagungen:

Schulz, M., König, A., Deffke, A., Schimmelpfennig, S., Sperlich, A., 2019. Einfluss klimatischer Veränderungen auf die Oberflächenwasseraufbereitung zur künstlichen Grundwasseranreicherung am Beispiel Berlin-Spandau: Tagungsband - Wasser 2019. Jahrestagung der wasserchemischen Gesellschaft. Erfurt, Deutschland, 27. - 29. Mai 2019.

Ernst, M., **Schulz, M.** 2018. Einsatzmöglichkeiten und Einsatzgrenzen von Verfahren zur Verringerung unerwünschter DOC Anteile in huminstoffreichen Grundwässern. 51. Essener Tagung für Wasserwirtschaft. Essen, Deutschland, 14.-16. März 2018.

Schulz, M., Pohl, D., Ernst, M., 2017. Predicting NOM removal during drinking water treatment by combined in-line coagulation/ultrafiltration. In: *Conference Proceedings - 9th IWA Conference of Young Water Professionals*. Budapest, Ungarn, 24. - 26 Mai 2017.

Schulz, M., Winter, J., Wray, H., Barbeau, B., Bérubé, P., 2016. Biologically-active ion exchange (BIEX) for NOM-removal and membrane fouling prevention. *Conference Proceedings, IWA Specialist Conference on Particle Separation*. Oslo, Norwegen, 20.-24. Juni 2016.

Schulz, M., Pohl, D., Dorsch, T., Bendinger, B., Ernst, M. 2016. Combined coagulation/UF for enhanced NOM removal and fouling reduction. *1st International Symposium on Mobile Water Supply in Operations: Research and Field Experience*. Munster, Deutschland, 7.-9. Juni 2016.

Schulz, M., Ernst, M. 2016. Selektive Entfernung gelöster organischer Stoffe durch Membranhybridverfahren bei der Trinkwasseraufbereitung 4. Workshop des FSP „Klimaschonende Energie- und Umwelttechnik“, Technische Universität Hamburg-Harburg. Hamburg, Deutschland, 30. November 2016.

Schulz, M., Pohl, D., Ernst, M. 2016. Verringerung der Gelbfärbung bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Membranhybridverfahren - Ergebnisse aus kleintechnischen Versuchen. DVGW-Erfahrungsaustausch Trinkwasser. Brandenburg a.d. Havel, Deutschland, 7. September 2016.

Wray, H., **Schulz, M.**, Bérubé, P. 2015. Ion Exchange: Predicting NOM Removal During Drinking Water Treatment. Conference Proceedings, IWA Specialist Conference on Natural Organic Matter. Malmö, Schweden, 7.-10. September 2015.

Ernst, M., **Schulz, M.**, Dorsch, T. 2015. Optimizing the Removal of Dissolved Organics and Colour from Northern German Groundwater. Conference Proceedings, 10th International Symposium on Water Supply Technology. Kobe, Japan, 20-22. Juli 2015.

Schulz, M., Dorsch, T., 2014. Verringerung der Färbung im Trinkwasser mittels Membranfiltration und Membranhybridverfahren. DVGW-Arbeitssitzung Trinkwasser, Hannover/Hamburg, Deutschland, 11.-12. November 2014.

Posterbeiträge auf Fachtagungen:

Schulz, M., Pohl, D., Ernst, M., 2017. Experimentelle Untersuchungen zum Flockentransport in von innen nach außen betriebenen dead-end Kapillarmembranen: Tagungsband - Wasser 2017. Jahrestagung der wasserchemischen Gesellschaft, Donaueschingen 21. - 24. Mai 2017.

Schulz, M., Pohl, D., Dorsch, T., Bendinger, B., Ernst, M., 2016. Entfernung von Huminstoffen bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer durch Membranhybridverfahren: Tagungsband -Wasser 2016. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft. Bamberg, 2.-4. Mai 2016.

Schulz, M., Ernst M. 2015. Organisches Fouling während der Trinkwasseraufbereitung durch Ultrafiltration: Einflussfaktoren und Strategien zur Verringerung. 3. Workshop des FSP „Klimaschonende Energie- und Umwelttechnik“, Technische Universität Hamburg-Harburg. Hamburg, Deutschland, 12. Juni 2015.

Schulz, M., Ernst M. 2013. Fouling von Niederdruckmembranen während der Wasseraufbereitung: Analyse und Strategien zur Verringerung. 2. Workshop des FSP „Klimaschonende Energie- und Umwelttechnik“, Technische Universität Hamburg-Harburg. Hamburg, Deutschland, 9. Dezember 2013.

Betreute studentische Arbeiten

Folgende studentische Arbeiten entstanden im Rahmen der vorliegenden Arbeit und haben inhaltlich dazu beigetragen:

Masterarbeiten

T. Struve. Einfluss der Deckschichtverteilung auf die Rückspülwirksamkeit in von innen nach außen betriebenen dead-end Kapillarmembranen. September 2017.

M. Rose. Verteilung von Pulveraktivkohle in Membrankapillaren bei der Ultrafiltration zur Entfernung von Huminstoffen. Oktober 2016.

I. Golibrzuch. Influence of the properties of activated carbon on the adsorption of humic substances from reduced groundwaters. März 2016.

D. Pohl. Optimierung des Membranhybridverfahrens Flockung-Ultrafiltration zur Huminstoffentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung. Januar 2016.

S. Bünting. Integrated Adsorption for an improved Retention and reduced Fouling of Humic Substances in Ultrafiltration of Drinking Water. Mai 2015.

A. Soltani. Impact of colloidal water constituents on Fouling in low-pressure membrane systems. Mai 2014.

K. Wilkolek. Optimization of operational conditions of an ultrafiltration pilot plant regarding the minimization of membrane fouling. Januar 2014.

N. Hewelt. Kolloide und Kleinstpartikel in natürlichen Wasserkörpern: Analyse, Verhalten und Maßnahmen zur Reduktion. Januar 2014.

Bachelorarbeiten

R. Rüter. Vergleich zweier Methoden zur Bestimmung der Größenverteilung von Partikeln in Wasser – Untersuchungen mit der Durchflusszytometrie und Nanoparticle Tracking Analysis. August 2014.

J. Rädcl. Laboruntersuchungen zu einem Tiefenfiltrationssystem für die dezentrale Trinkwasseraufbereitung in Entwicklungsländern. Juli 2013.

Projektarbeiten

I. Golibrzuch. Possibilities of simulating the adsorption of natural organic matter on to powdered activated carbon in the hybrid PAC-UF process. November 2016.

D. Pohl. Experimental investigations of floc transport in inside-out capillary membranes operated in dead-end mode. September 2016.

S. Kloth. Reduction of humic substances by nanofiltration and its impact on water chemistry. Februar 2016.

M. Haas. Influence of Membrane Properties and Material on the Static Fouling Potential of Humic Acid and Bovin Serum Albumin. Dezember 2014.

J. Rädcl. Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen bei der Integritätsüberprüfung von porösen Membranen. Mai 2015.



Die in Norddeutschland vorwiegend als Trinkwasserressource genutzten, reduzierten Grundwässer weisen häufig hohe Konzentrationen natürlicher organischer Stoffe (NOM) auf. Diese werden bei der konventionellen Aufbereitung durch Belüftung und Schnellfiltration nur unzureichend zurückgehalten. Zur sicheren Einhaltung des TrinkwV-Grenzwertes für die Färbung (SAK₄₃₆) einerseits oder zur Minimierung unerwünschter Auswirkungen hoher NOM-Konzentrationen andererseits, besteht für zahlreiche Wasserversorger Handlungsdruck, die bestehende Aufbereitungstechnik durch zusätzliche Verfahren zu ergänzen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Verfahrenskombination Flockung-Ultrafiltration hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit zur Verringerung der NOM-Konzentration bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer untersucht. Das Hybridverfahren erwies sich als leistungsfähige, kompakte sowie energie- und kosteneffiziente Möglichkeit zur Entfernung makromolekularer NOM-Bestandteile. Die gewonnenen Erkenntnisse tragen zu einem tiefgehenden Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen bei und bieten eine wertvolle Grundlage für die Auslegung und Optimierung der Verfahrenskombination Flockung-Ultrafiltration.

DOI:
10.15480/882.2687