

Masterarbeit

**Optimierung des Membranhybridverfahrens
Flockung-Ultrafiltration zur
Huminstoffentfernung bei der
Trinkwasseraufbereitung**

von Dagmar Pohl

Erstprüfer: Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst

Zweitprüfer: Prof. Dr.-Ing. Georg Fieg

Betreuer: Dipl.-Ing. Martin Schulz

Januar 2016



Institut für
**WASSERRESSOURCEN
UND WASSERVERSORGUNG**

TUHH
Technische Universität Hamburg-Harburg

Zusammenfassung

In den letzten drei Jahrzehnten wurde vielerorts ein Anstieg der Konzentration gelöster organischer Kohlenstoffverbindungen, von denen Huminstoffe einen Großteil ausmachen, in zur Trinkwassergewinnung genutzten Wässern beobachtet. Ein hoher Huminstoffgehalt ist sowohl aus praktischen und ästhetischen Gründen als auch aufgrund gesetzlich vorgegebener Grenzwerte im Trinkwasser unerwünscht. Da Huminstoffe durch die herkömmlichen Verfahren der Grundwasseraufbereitung (Belüftung und Schnellfiltration) nur geringfügig zurückgehalten werden, ist die Erforschung geeigneter Verfahren zur Verringerung des Huminstoffgehaltes relevant, um in Zukunft eine weiterhin hohe Trinkwasserqualität gewährleisten zu können.

Ziel dieser Arbeit war es, das Potenzial des kombinierten Verfahrens von In-line-Flockung und Ultrafiltration zur Verringerung der durch Huminstoffe verursachten Färbung in Ergänzung zur bestehenden Aufbereitung in einem norddeutschen Wasserwerk zu untersuchen. Dazu wurden über einen Zeitraum von zehn Wochen Pilotversuche vor Ort durchgeführt, in denen die Einflüsse verschiedener Betriebsparameter und der stufenweisen Dosierung des Flockungsmittels Eisen(III)-chlorid auf die Permeatqualität und das Filtrationsverhalten getestet wurden.

Insgesamt erwies sich das Membranhybridverfahren zur Verringerung des Huminstoffgehaltes und somit der Färbung des behandelten Wassers als geeignet. Die im Permeat erzielte UV-Absorption und Färbung konnten in Abhängigkeit der Flockungsmitteldosierung und der Rohwasserqualität durch ein einfaches empirisches Modell beschrieben werden. In den Versuchen wurde bereits innerhalb der ersten 21 Stunden ein Nachlassen der Permeabilität beobachtet, das durch die Rückspülung mit Permeat nur teilweise reversibel war. Es zeigte sich, dass das Gesamtfouling von dem durch die kompressible Deckschicht hervorgerufenen Druckverlust bestimmt wird und die Darcy-Gleichung, trotz der inhomogenen Verteilung der Deckschicht über die Länge der Kapillarmembran, im untersuchten Bereich gültig ist. Als Einflüsse auf das hydraulisch irreversible Fouling wurden sowohl die Konzentration ungeflokt vorliegender organischer Stoffe als auch die Flockungsmitteldosierung und die Betriebsparameter der Ultrafiltration identifiziert. Es scheint eine von den Betriebsbedingungen abhängige kritische dosierte Flockungsmittelmasse zu geben, ab der die Deckschicht bei der Rückspülung nur unvollständig aus dem Membranmodul ausgetragen wird. Unterhalb dieses kritischen Wertes dominiert der Einfluss der organischen Stoffe das hydraulisch irreversible Fouling. Durch die stufenweise Dosierung des Flockungsmittels konnte im vorliegenden Anwendungsfall keine wesentliche Verbesserung der Färbungsverringerung und des Filtrationsverhaltens erzielt werden. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse konnten Empfehlungen für den Anlagenbetrieb ausgesprochen und weitere Ansätze für die Verfahrensoptimierung aufgezeigt werden.

Abstract

Over the past three decades increasing concentrations of natural organic matter, which is in large part composed of humic substances, in drinking water reservoirs have been observed. High contents of humic substances in drinking water are undesirable for practical and aesthetical reasons as well as due to statutory limits. As their removal by common processes in drinking water treatment, such as aeration and rapid filtration, is low, research into efficient methods for the reduction of the humic content is important to ensure the supply of high quality drinking water in the future.

This thesis is aimed at exploring the potential of the hybrid process in-line coagulation-ultrafiltration for the reduction of colour caused by humic substances as an additional treatment step in a Northern German water supply facility. In pilot-scale experiments on site the influence of several operational parameters and of a stepwise decrease of coagulant dosing (ferric chloride) was investigated.

Overall, the membrane hybrid process proved to be suitable to reduce the content of humic substances and hence the colour of the treated water. The resulting UV absorption and colour in the permeate could be described as a function of coagulant concentration and raw water quality by a simple empirical model. A loss of permeability, which was only partly reversible by hydraulic backwashing, occurred already during the first 21 hours of filtration. Total fouling was dominated by the compressible cake layer deposited on the membrane. The associated pressure drop could be estimated by Darcy's law in spite of the inhomogeneous distribution of the cake layer along the length of the capillary membrane. Main influences on the hydraulically irreversible fouling turned out to be the concentration of uncoagulated natural organic matter as well as the dosed amount of coagulant and the operational parameters of the ultrafiltration. It seems that beyond a certain mass of coagulant, which depends on the operating conditions, the removal of the cake layer by hydraulic backwashing is incomplete. Below this critical value the extent of hydraulically irreversible fouling was presumably determined by the concentration of organic substances. The stepwise decrease of coagulant dosing provided no significant advantage in terms of the removal of colour and the mitigation of membrane fouling for the investigated application. Based on the insights gained during the ten weeks of pilot plant operation recommendations were given and approaches for further optimization developed.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Abstract	iii
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xi
Symbolverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Huminstoffe in der Trinkwasseraufbereitung	1
1.2 Problemstellung	2
1.3 Vorgehen	3
2 Theorie	5
2.1 Flockung	5
2.2 Ultrafiltration	8
2.3 Membranhybridverfahren	11
3 Material und Methoden	13
3.1 Anlagenbetrieb	13
3.2 Probenahme und Analytik	20
3.3 Datenauswertung	23
3.3.1 Quantifizierung des Foulings mittels Unified Membrane Fouling Index .	23
3.3.2 Korrelationsanalyse	25
4 Ergebnisse und Diskussion	27
4.1 Charakterisierung der Rohwässer	27
4.2 Veränderung der Permeatqualität durch die Flockung	31
4.3 Einfluss der Betriebsbedingungen und der Wasserqualität auf das Fouling	42
4.3.1 Gesamtfouling	45
4.3.2 Hydraulisch und chemisch irreversibles Fouling	51
4.4 Untersuchung des Einsparpotenzials durch stufenweise Flockungsmitteldosierung	65
4.4.1 UV-Absorptions- und Färbungsverringerung	66
4.4.2 Gesamtfouling	72
4.4.3 Hydraulisch irreversibles Fouling	74
5 Fazit und Ausblick	83

Abbildungsverzeichnis

0.1	Beispiele für Boxplots	xv
2.1	Konzentration der Hydrolyseprodukte von Eisen(III) im Gleichgewicht mit amorphem Eisenhydroxid bei 25 °C in Abwesenheit anderer Ionen, übernommen aus Duan u. Gregory (2003)	6
2.2	Typischer Verlauf der Permeabilität über die Filtrationszeit mit Rückspülungen und CEB, verändert nach Dietze (2004)	9
3.1	Lageplan der Brunnen	13
3.2	R&I-Schema der Pilotanlage	16
3.3	Beispiel eines LC-OCD-Chromatogramms eines Oberflächenwassers, verändert nach Huber u. a. (2011)	22
4.1	Charakterisierung der Rohwässer nach UV-Absorption und Färbung, links unfiltrierte Proben, rechts über 0,45 µm filtriert, mit Grenzwert für die Färbung nach der Trinkwasserverordnung bei $SAK_{436} = 0,5 \text{ m}^{-1}$	28
4.2	Charakterisierung der Rohwässer nach Leitfähigkeit, pH-Wert, TOC, SUVA und Oxidierbarkeit	29
4.3	LC-OCD-Chromatogramm der Rohwässer verschiedener Szenarien	31
4.4	LC-OCD-Chromatogramme der Zuläufe und Permeate verschiedener Szenarien bei unterschiedlicher FM-Dosierung (Versuche V00, V02, V26, V10, V19 und V14)	32
4.5	LC-OCD-Chromatogramm der Permeate verschiedener Szenarien bei unterschiedlicher FM-Dosierung (Versuche V00, V02, V26, V10, V19 und V14)	33
4.6	UV-Absorption (links) und Färbung (rechts) der Rohwässer und Permeate verschiedener Szenarien bei steigender Flockungsmitteldosierung (von oben nach unten V01: Sz. A , V25: Sz. B, V08: Sz. C und V13: Sz. F)	35
4.7	Auf das Rohwasser normierte UV-Absorption (links) und Färbung (rechts) im Permeat in Abhängigkeit der FM-Dosierung, oben absolut, unten auf den Rohwasser-TOC normiert (Daten aller Versuche außer V15 und V20-V22, ohne Proben aus dem ersten Filtrationszyklus und dem zweiten Teil der diskontinuierlichen Dosierung, n = 184); mit Regressionskurven der Daten, deren Gleichung und Bestimmtheitsmaß ebenfalls angegeben sind.	36
4.8	Modellierte und nach Szenario gekennzeichnete, gemessene Werte der auf das Rohwasser normierten UV-Absorption (links) und Färbung (rechts) im Permeat in Abhängigkeit der FM-Dosierung, oben absolut, unten auf den Rohwasser-TOC normiert	39
4.9	Modellierte und nach Aufenthaltszeit gekennzeichnete, gemessene Werte der auf das Rohwasser normierten UV-Absorption (links) und Färbung (rechts) im Permeat in Abhängigkeit der FM-Dosierung, oben absolut, unten auf den Rohwasser-TOC normiert	40

4.10	Modellierte und nach Konzentration der FM-Dosierlösung gekennzeichnete, gemessene Werte der auf das Rohwasser normierten UV-Absorption (links) und Färbung (rechts) im Permeat in Abhängigkeit der FM-Dosierung, oben absolut, unten auf den Rohwasser-TOC normiert	41
4.11	Verlauf der auf die Anfangspermeabilität des Versuches normierten Permeabilität über das spezifische Permeatvolumen der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (bis V23); gleitender Durchschnitt der Daten von jeweils 2 min	43
4.12	Verlauf der auf die Anfangspermeabilität des Versuches normierten Permeabilität über das spezifische Permeatvolumen der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (ab V24); gleitender Durchschnitt der Daten von jeweils 2 min	44
4.13	Mit dem Start-TMP multiplizierter $UMFI_{ges}$ (Boxplot der Werte aller Filtrationszyklen pro Versuch) in Abhängigkeit von der mit der Viskosität und dem Flux multiplizierten FM-Dosierung (vgl. Gl. 4.11) sowie lineare Regression der Daten ohne Ausreißer (V09-V14), $n = 396$	48
4.14	Mit dem Start-TMP multiplizierter $UMFI_{ges}$ in Abhängigkeit von der mit der Viskosität und dem Flux multiplizierten FM-Dosierung (vgl. Gl. 4.11), schattiert nach verschiedenen Parametern (von oben links nach unten rechts: SAK_{254} des Permeates, TMP-Niveau, Aufenthaltszeit zwischen Flockung und Filtration, Konzentration der FM-Dosierlösung)	50
4.15	Verlauf der inversen normierten Startpermeabilitäten (Kreise) über das spezifische Permeatvolumen mit linearer Regression, deren Steigung dem $UMFI_{hi}$ (ohne den ersten Filtrationszyklus) entspricht und gemeinsam mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben ist, und inverse normierte Permeabilitäten nach der basischen Reinigung (Quadrate) und nach der basischen und sauren Reinigung (Dreiecke); Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (bis V23)	53
4.16	Verlauf der inversen normierten Startpermeabilitäten (Kreise) über das spezifische Permeatvolumen mit linearer Regression, deren Steigung dem $UMFI_{hi}$ (ohne den ersten Filtrationszyklus) entspricht und gemeinsam mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben ist, und inverse normierte Permeabilitäten nach der basischen Reinigung (Quadrate) und nach der basischen und sauren Reinigung (Dreiecke); Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (ab V24)	54
4.17	Verlauf des Fluxes in den einzelnen Segmenten über die Filtrationsdauer der Versuche mit dem segmentierten Modul und kontinuierlicher FM-Dosierung; gleitender Durchschnitt der Daten von jeweils 2 min	55
4.18	Streudiagramm-Matrix von $UMFI_{CEB-H_2SO_4}$, $UMFI_{CEB-NaOH}$, $UMFI_{hi}$, $UMFI_{hi,0}$, UV-Absorption des Permeates und pro Rückspülvolume dosierter FM-Masse; die Hintergrundfarbe richtet sich nach dem Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman (je größer desto dunkler), der ebenfalls angegeben ist.	58
4.19	$UMFI_{hi,0}$ des ersten Filtrationszyklus der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (ohne V30) in Abhängigkeit der pro Rückspülvolume dosierten FM-Masse (links) und der UV-Absorption im Permeat (rechts); Schattierung der Punkte nach dem jeweils anderen Parameter	59

4.20	UMFI _{hi} der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (ohne V30) in Abhängigkeit der pro Rückspülvolumen dosierten FM-Masse (links) und der UV-Absorption im Permeat (rechts), Schattierung der Punkte nach dem jeweils anderen Parameter. Versuche mit einer auf das Rückspülvolumen bezogenen FM-Masse unter 1750 mg Fe ³⁺ /(L m ²) sind blau umrandet.	61
4.21	Verlauf der auf das unfiltrierte Rohwasser normierten UV-Absorption und der Färbung im Permeat innerhalb eines Filtrationszyklus und Bereiche, in denen die Werte nach dem Modell für kontinuierliche FM-Dosierung (siehe Abschnitt 4.2) und unter Berücksichtigung der Verweilzeitverteilung zu erwarten sind (Vorhersage); oben: Abschalten der FM-Dosierung nach 20 min, Mitte: Abschalten der FM-Dosierung nach 45 min, unten: verringerte FM-Dosierung nach 45 min	67
4.22	Übereinandergelegte Verläufe der zu Beginn der Filtration und nach Verringerung der FM-Dosierung online gemessenen Färbung; oben: Abschalten der FM-Dosierung nach 20 min, Mitte: Abschalten der FM-Dosierung nach 45 min, unten: verringerte FM-Dosierung nach 45 min	68
4.23	Mittlere Verringerung der UV-Absorption (oben) und der Färbung (unten) bei stufenweiser FM-Dosierung: experimentell ermittelte Werte, theoretisch erwartete Werte sowie theoretische Verringerung bei kontinuierlicher Dosierung derselben FM-Menge (Fehlerbalken entsprechen 95 %-Konfidenzintervall des Modells für neue Beobachtungen)	70
4.24	Theoretischer Verlauf des TMP über einen Filtrationszyklus bei kontinuierlicher, stufenweiser und diskontinuierlicher FM-Dosierung; Kompression der Deckschicht nicht berücksichtigt	73
4.25	Verlauf der auf die Anfangspermeabilität normierten Permeabilität über das spezifische Permeatvolumen der Versuche mit diskontinuierlicher bzw. stufenweiser FM-Dosierung, von oben nach unten: Abschalten der FM-Dosierung nach 20 min, Abschalten der FM-Dosierung nach 45 min, Verringerung der FM-Dosierung nach 45 min	74
4.26	Mit dem Start-TMP multiplizierter UMFI _{ges} (Boxplot der Werte aller Filtrationszyklen pro Versuch) in Abhängigkeit von der mit der Viskosität und dem Flux multiplizierten FM-Dosierung (vgl. Gl. 4.11) sowie lineare Regression der Daten, ohne zweiten Teil der FM-Dosierung und ohne Ausreißer (V09-V14), n = 396; grau: Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung, schwarz: erster Teil der diskontinuierlichen bzw. stufenweisen FM-Dosierung, blau: zweiter Teil der diskontinuierlichen bzw. stufenweisen FM-Dosierung	75
4.27	Verlauf der inversen, auf die Anfangspermeabilität normierten Startpermeabilitäten (Kreise) über das spezifische Permeatvolumen mit linearer Regression, deren Steigung dem UMFI _{hi} (ohne den ersten Filtrationszyklus) entspricht und gemeinsam mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben ist, und inverse normierte Permeabilitäten nach der basischen Reinigung (Quadrate) und nach der basischen und sauren Reinigung (Dreiecke); Versuche mit diskontinuierlicher FM-Dosierung, von oben nach unten: Abschalten der FM-Dosierung nach 20 min, Abschalten nach 45 min, Verringerung nach 45 min	77

4.28	UMFI _{hi,0} (oben) und UMFI _{hi} (unten) in Abhängigkeit der mittleren FM-Dosierung (links) und der gemittelten UV-Absorption (rechts), Schattierung der Kreise nach dem jeweils anderen Parameter; alle Versuche mit einem Flux von 80 LMH, einer Filtrationsdauer von 90 min und einer Rückspüldauer von 40 s, Versuche mit nicht-kontinuierlicher FM-Dosierung sind blau umrandet	78
4.29	UMFI _{hi,0} (oben) und UMFI _{hi} (unten) in Abhängigkeit von der mittleren FM-Dosierung (links) und der gemittelten UV-Absorption (rechts), Schattierung der Kreise nach dem jeweils anderen Parameter; alle Versuche mit einem Flux von 80 LMH, einer Filtrationsdauer von 90 min und einer Rückspüldauer von 40 s, Versuche mit nicht-kontinuierlicher FM-Dosierung sind blau umrandet	80

Tabellenverzeichnis

3.1 Übersicht der Brunnenschaltungen der einzelnen Szenarien	14
3.2 Zusammenfassung der Membranspezifikationen und Betriebsweise	15
3.3 Chronologische Übersicht der durchgeführten Versuche	18
4.1 Untersuchter Bereich der FM-Dosierung, angepasste Modellparameter und Bestimmtheitsmaß für UV-Absorption und Färbung in Abhängigkeit der absoluten und der auf den Rohwasser-TOC bezogenen FM-Dosierung	37
4.2 Szenario, Dosierdauer und Dosierung der Versuche zur stufenweisen FM-Dosierung .	65

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

A_M	Membranfläche	m^2
a	Modellparameter (nicht flockbarer Anteil)	m^{-1}
b	Modellparameter (Abnahmerate)	L/mg Fe^{3+} bzw. mg TOC/mg Fe^{3+}
c_{Fe}	FM-Dosierung	mg Fe^{3+} /L
d	Innendurchmesser der Kapillaren	m
H	Deckschichthöhe	m
J	Flux	L/(m^2 h)
K	Konstante	-
n	Anzahl der Datenpaare	-
p	Druck	Pa
P	Permeabilität	L/(m^2 h bar)
P'	normierte Permeabilität	-
R^2	Bestimmtheitsmaß	-
r_s	Spearman-Korrelationskoeffizient	-
Re_K	Reynoldszahl für Gültigkeitsbereich der Darcy-Gleichung	-
t	Zeit	min
u	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
v_{Fl}	Flockenvolumen pro dosierter Flockungsmittelmasse	m^3/kg Fe^{3+}
V_P	filtriertes Permeatvolumen	m^3
V_s	flächenspezifischer Permeatdurchsatz	L/ m^2
z	Rangplatz	-

Griechische Symbole

α	spezifischer Deckschichtwiderstand	m^{-2}
α'	massenbezogener Deckschichtwiderstand	m/kg
Δ	Differenz	-
η	dynamische Viskosität	Pa s

Indizes

0	Start-/Anfangswert
254	bei 254 nm
436	bei 436 nm
CEB-H ₂ SO ₄	chemisch unterstützte Rückspülung mit Säure
CEB-NaOH	chemisch unterstützte Rückspülung mit Lauge
DS	Deckschicht
ges	gesamt
hi	hydraulisch irreversibel

Abkürzungen

CEB	chemisch unterstützte Rückspülung (engl. <i>chemically enhanced backwash</i>)
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (engl. <i>dissolved organic carbon</i>)
FM	Flockungsmittel
LC-OCD	Liquid Chromatography-Organic Carbon Detection
LMH	L/(m ² h)
MFI	Modified Fouling Index
MWCO	molekulare Trenngrenze (engl. <i>molecular weight cut-off</i>)
NOM	natürliche organische Stoffe (engl. <i>natural organic matter</i>)
OCD	organische Kohlenstoffdetektion (engl. <i>organic carbon detection</i>)
OND	organische Stickstoffdetektion (engl. <i>organic nitrogen detection</i>)
PES	Polyethersulfon
R&I-Schema	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema
SAK	spektraler Absorptionskoeffizient
SDI	Silt Density Index
SEC	Größenausschlusschromatographie (engl. <i>Size Exclusion Chromatography</i>)
SUVA	spezifische UV-Absorption
TMP	transmembrane Druckdifferenz (engl. <i>transmembrane pressure</i>)
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (engl. <i>total organic carbon</i>)
UMFI	Unified Membrane Fouling Index (in m ² /L)
UVD	UV-Detektion

Zusätzliche Erläuterungen

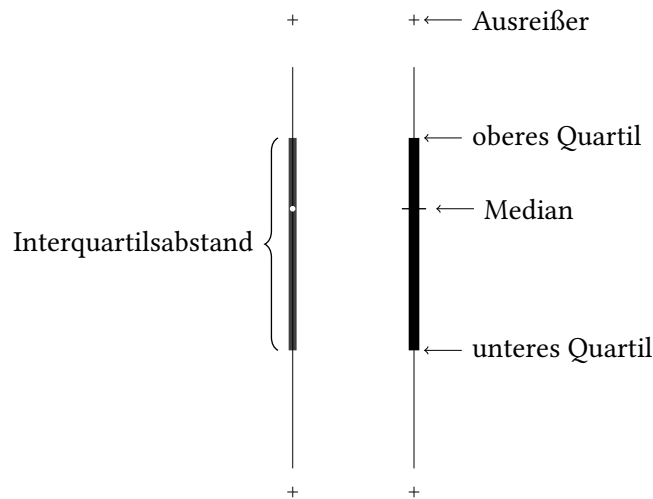


Abbildung 0.1 Beispiele für Boxplots

Abbildung 0.1 zeigt beispielhaft zwei Arten von Boxplots (siehe z.B. Eckey u. a., 2008), wie sie in der vorliegenden Arbeit zur Darstellung der Verteilung von Daten genutzt werden. Unter- bzw. oberhalb des Medianwertes liegt jeweils eine Hälfte der Daten; dieser Wert wird durch einen weißen Punkt bzw. einen waagerechten Strich markiert. Das obere und untere Quartil (25. bzw. 75. Perzentil) bilden die Begrenzung der Box, innerhalb derer die mittleren 50 % der Daten liegen. Die Länge der sogenannten „Antennen“ (engl. *whiskers*) beträgt maximal das 1,5-fache der Länge der Box (Interquartilsabstand); ihr äußeres Ende wird durch den größten bzw. kleinsten Wert, der innerhalb dieses Bereiches liegt, bestimmt. Alle Werte außerhalb des anderthalbfachen Interquartilsabstandes werden als (potenzielle) Ausreißer dargestellt.

1 Einleitung

1.1 Huminstoffe in der Trinkwasseraufbereitung

Einen Großteil der in Grundwässern enthaltenen natürlichen organischen Stoffe (NOM, engl. *natural organic matter*) bilden die Huminstoffe, welche das schwer abbaubare Endprodukt der Zersetzung pflanzlicher und tierischer Gewebe darstellen (Grohmann, 2011; Sutzkover-Gutman u. a., 2010). Dabei handelt es sich um eine heterogene Gruppe komplexer organischer Verbindungen, die sowohl aromatische als auch aliphatische Anteile sowie verschiedene funktionelle Gruppen (z. B. Carboxyl-, Phenylgruppen) aufweisen. Sie zeigen überwiegend hydrophobe Eigenschaften, sind oberflächenaktiv und bei pH-Werten >4 negativ geladen (Duan u. Gregory, 2003; Matilainen u. a., 2010; Ødegaard u. a., 1999; Siélichi u. a., 2008; Sutzkover-Gutman u. a., 2010). Huminstoffe bilden ein flexibles, bis zu 100 kDa großes Netzwerk, dessen Konformation in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenstärke des umgebenden Mediums sowie durch Interaktion mit anderen Substanzen veränderlich ist (Grohmann, 2011; Siélichi u. a., 2008). Typische Größen aquatischer Huminstoffe liegen bei 0,5 bis 8 kDa (Artinger u. a., 2000; Grøn u. a., 1996). Die Beschaffenheit der Sekundärstruktur der Huminstoffe ist bislang nicht abschließend geklärt. Nach der Theorie von Ghosh (1980) könnten sie als wenig verzweigte Polymere vorliegen, die je nach Umgebungsbedingungen gestreckt oder aufgewickelt sind. Neuere Erkenntnisse (Piccolo, 2001) sprechen für die Zusammenlagerung niedermolekularer Substanzen im Größenbereich von ca. 0,1 bis 2 kDa zu supramolekularen Aggregaten durch Wasserstoffbrückenbindungen und schwache unpolare Wechselwirkungen. Die Zusammensetzung, Struktur und Größe der Huminstoffe bzw. ihrer Aggregate ist je nach Herkunft und Alter sehr variabel (Sutzkover-Gutman u. a., 2010). Üblicherweise werden Huminstoffe nach ihrer Löslichkeit in Wasser grob in drei Gruppen unterteilt: Fulvinsäuren, die bei allen pH-Werten löslich sind und mittlere Molekulargewichte von rund 2 kDa aufweisen; die hydrophoberen, bei pH-Werten unter 2 unlöslichen Huminsäuren mit mittleren Molekulargewichten von 2 bis 5 kDa und Humine, die unabhängig vom pH-Wert in Wasser unlöslich sind (Sutzkover-Gutman u. a., 2010).

Obwohl die Huminstoffe an sich für Menschen harmlos sind, ist ihre Entfernung in der Trinkwasseraufbereitung aus verschiedenen Gründen sinnvoll (Kaleta u. Elektorowicz, 2009). Huminstoffe können Schwermetallionen komplexieren und organische Schadstoffe adsorbieren, was einerseits zu größerer Mobilität und erhöhten Konzentrationen dieser Stoffe im Trinkwasser führen kann (Kaleta u. Elektorowicz, 2009; Matilainen u. a., 2011), andererseits den Vorteil hat, dass sie zusammen mit den Huminstoffen entfernt werden können (Hankins u. a., 2006; Rebhun u. a., 1998). Bei der Desinfektion fungieren Huminstoffe als Vorstufe für kanzerogene Desinfektionsnebenprodukte, wie Trihalomethane und Halogenessigsäuren (Matilainen u. a., 2011; Nikolaou u. a., 2004). Zudem beeinträchtigen sie etliche Prozesse der Wasseraufbereitung, z. B. durch die Verursachung eines höheren Desinfektions- und Flockungsmittelbedarfs (FM-Bedarfs) (Matilainen u. a., 2011),

des verstärkten Foulings von Membranen (Sutskover-Gutman u. a., 2010) und der Konkurrenz bei der Entfernung anderer Stoffe z. B. durch Adsorption (Grohmann, 2011). Ein erhöhtes Wiederverkeimungspotential im Verteilungsnetz wird ebenfalls mit Huminstoffen in Verbindung gebracht, insbesondere in Kombination mit Desinfektionsmitteln (Grunewald u. Schmidt, 2005). Zudem verursachen Huminstoffe eine gelb-bräunliche Färbung und beeinflussen den Geruch und Geschmack des Wassers (Grohmann, 2011).

In den letzten Jahrzehnten wurde vielerorts ein Anstieg der Huminstoffkonzentration in zur Trinkwassergewinnung genutzten Wässern beobachtet, dessen Ursachen bisher nicht vollständig verstanden sind (Korth u. a., 2004). Mögliche Gründe könnten u. a. der Klimawandel bzw. der damit einhergehende Temperaturanstieg, die veränderten Niederschläge und Vegetationsperioden sowie die sich wandelnde Landnutzung und die abnehmende Versauerung der Böden sein (Delpla u. a., 2009; Grunewald u. Schmidt, 2005). Angesichts dieses Trends ist die Untersuchung effizienter und kostengünstiger Verfahren zur Verringerung des Huminstoffgehaltes relevant, um eine weiterhin hohe Trinkwasserqualität trotz sich verändernder Ausgangsbedingungen gewährleisten zu können.

Durch die herkömmlichen Verfahren der Grundwasseraufbereitung (Belüftung und Schnellfiltration) werden Huminstoffe kaum zurückgehalten. Zur Entfernung des NOM und der darin einbegriffenen Huminstoffe geeignete Verfahren sind beispielsweise die Flockung mit anschließender Abtrennung der Flocken, Membranfiltration (Nanofiltration), Adsorption an Aktivkohle, Anionenaustausch und eine Kombination aus Ozonisierung mit anschließender Biofiltration. Für eine Erläuterung der Hintergründe sowie der Vor- und Nachteile der jeweiligen Verfahren sei auf die ausführlichen Besprechungen der in den USA bzw. in Norwegen angewandten Verfahren durch Jacangelo u. a. (1995) und Ødegaard u. a. (1999) verwiesen.

1.2 Problemstellung

In einem norddeutschen Wasserwerk wurde in den letzten Jahren ein Anstieg der Färbung, d.h. des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 436 nm (SAK_{436}), im Reinwasser beobachtet. Es zeichnet sich ab, dass die Einhaltung des in der Trinkwasserverordnung vorgegebenen Grenzwertes von $0,5 \text{ m}^{-1}$ (TrinkwV 2001, Anlage 3) mit der vorhandenen Technik nicht langfristig sichergestellt werden kann. Vorversuche haben ergeben, dass die nachgeschaltete Behandlung des Reinwassers durch eine Kombination aus In-line-Flockung mit Eisen(III)-chlorid und einer anschließenden Abtrennung der Flocken mittels Ultrafiltration ein vielversprechendes Verfahren zur Reduktion der Färbung darstellt (unveröffentlichte DVGW¹-Forschungsberichte). Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, in Pilotversuchen vor Ort das Potenzial dieses Verfahrens in Hinblick auf die Färbungsreduktion, das Filtrationsverhalten und mögliche Optimierungsansätze zu untersuchen.

¹Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches

1.3 Vorgehen

Zunächst wird die Beschaffenheit des Reinwassers, das den Zulauf des Membranhybridverfahrens darstellt, bei verschiedenen Brunnenschaltungen über den Versuchszeitraum charakterisiert. Hierzu werden neben dem pH-Wert und der Leitfähigkeit diverse organische Summenparameter und die Analyse der einzelnen Fraktionen des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC, engl. *dissolved organic carbon*) mittels LC-OCD (engl. *Liquid Chromatography-Organic Carbon Detection*) herangezogen.

Aufgrund der variierenden Zusammensetzung der organischen Bestandteile verschiedener Wässer und der vielfältigen weiteren Einflüsse, wie der Wasserbeschaffenheit und den hydrodynamischen Bedingungen, ist eine zuverlässige Vorhersage der Wirksamkeit der Flockung für einen bestimmten Anwendungsfall nicht trivial und Gegenstand aktueller Forschung (Chow u. a., 2008; Wang u. a., 2012; Xing u. a., 2012). Daher wird zunächst die Veränderung der DOC-Zusammensetzung durch die Flockung und die Filtration anhand einer LC-OCD-Analyse ausgewählter Permeatproben untersucht. Der Einfluss verschiedener FM-Dosierungen, sowie auch der Konzentration der FM-Dosierlösung und der Aufenthaltszeit vor der Abtrennung, auf die UV-Absorption und die Färbung des Permeates wird experimentell ermittelt. Der Zusammenhang zwischen der durch das Hybridverfahren erzielten Entfernungsleistung, gemessen an den spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm und 436 nm, und der FM-Dosierung wird mittels eines einfachen empirischen Modells beschrieben.

Um einen stabilen und effizienten Anlagenbetrieb zu ermöglichen und Optimierungsansätze zu finden, ist ein Verständnis des Einflusses der Flockung auf das Verhalten der anschließenden Ultrafiltration hilfreich. Ob die Flockung eine Verbesserung oder Verschlechterung des Filtrationsverhaltens hervorruft, hängt u. a. von dem Gehalt an gelösten und partikulären Stoffen im Zulauf, den Betriebsbedingungen der Flockung und Filtration, der Beschaffenheit der Membran sowie dem Zusammenspiel dieser Faktoren ab (Howe u. Clark, 2006).

Um Einblicke in die Zusammenhänge zwischen dem Gesamtfouling und dem hydraulisch bzw. chemisch irreversiblen Fouling auf der einen Seite sowie der Wasserqualität, der FM-Dosierung und den Betriebsbedingungen auf der anderen Seite zu erhalten, werden Versuche bei unterschiedlichen Wasserqualitäten, FM-Dosierungen und Betriebsbedingungen verglichen. Zur Quantifizierung des Foulings wird der Unified Membrane Fouling Index (UMFI) herangezogen, der von Huang u. a. (2008) vorgestellt wurde. Die Darcy-Gleichung dient als Ansatz zur Beschreibung des Druckverlustes, der durch die sich während der Filtration aufbauende Deckschicht verursacht wird. Um die Einflüsse auf das hydraulisch bzw. chemisch irreversible Fouling zu untersuchen, wird eine Korrelationsanalyse möglicher Einflussgrößen und der entsprechenden UMFI-Werte durchgeführt. Dazu werden die verschiedenen Betriebsparameter in aussagekräftigen Größen zusammengefasst.

Verschiedene Studien weisen darauf hin, dass durch die diskontinuierliche bzw. zeitlich variable Dosierung eine Einsparung von Flockungsmittel bei gleicher oder besserer Filtrationsleistung erreicht werden könnte (Blankert u. a., 2007; Naim u. a., 2014). Unter der Annahme, dass die Adsorption von Huminstoffen an Eisenhydroxid in einer hinreichenden Größenordnung stattfindet, ist auch eine Verbesserung der Entfernungsleistung durch den Aufbau einer als Adsorbens funktierenden initialen Flockenschicht auf der Membran denkbar (vgl. Duan u. Gregory, 2003; Guigui

u. a., 2002). Zudem könnte die Schicht eine Art Schutz darstellen, indem kleinere Moleküle oder Kolloide, die in den Poren der Membran adsorbieren bzw. diese verblocken könnten, abgefangen werden und somit das hydraulisch irreversible Fouling verringert wird.

Um das Einsparpotenzial durch diskontinuierliche bzw. stufenweise FM-Dosierung und deren Wirkung auf das Filtrationsverhalten zu untersuchen, wurde die FM-Dosierung in einigen Versuchen nach einer gewissen Zeit verringert. Die Daten dieser Versuche werden, unter Berücksichtigung der zuvor gewonnen Erkenntnisse, im Hinblick auf die Entfernungsleistung sowie das Gesamt-fouling und das hydraulisch irreversible Fouling mit den Beobachtungen bei kontinuierlicher FM-Dosierung verglichen.

Abschließend wird die Eignung des Verfahrens als Ergänzung zur bestehenden Aufbereitung anhand der zuvor dargestellten Ergebnisse erörtert und es werden Empfehlungen für den Anlagenbetrieb abgeleitet. Zudem werden Ansätze für die weitere Optimierung aufgezeigt.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: Zunächst erfolgt eine kurze Einführung zum theoretischen Hintergrund der Flockung und der Ultrafiltration sowie des kombinierten Verfahrens, die zudem Anmerkungen zum aktuellen Kenntnisstand umfasst (Kapitel 2). Anschließend werden die Versuchsdurchführung, die Probenanalytik und die zur Auswertung der Daten genutzten Methoden erläutert (Kapitel 3). Die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse, unterteilt in die Charakterisierung der Zuläufe, die Erkenntnisse zur NOM-Entfernung durch die Flockung, den Einfluss der Flockung und der Wasserqualität auf das Filtrationsverhalten bei kontinuierlicher FM-Dosierung und den Vergleich von Entfernungsleistung und Filtrationsverhalten bei stufenweiser FM-Dosierung, schließt sich an (Kapitel 4). Ein Fazit in Hinblick auf die Eignung des Verfahrens für den betrachteten Anwendungsfall und die Optimierungsmöglichkeiten sowie eine Zusammenfassung der noch offenen Fragen, die zu weiteren Forschungsvorhaben führen könnten, schließen die Arbeit ab (Kapitel 5).

2 Theorie

Dieses Kapitel enthält Erläuterungen zu den für die vorliegende Arbeit relevanten theoretischen Hintergründen der Flockung, der Ultrafiltration und des kombinierten Verfahrens aus In-line-Flockung und Ultrafiltration. Beschreibungen der wesentlichen Einflussgrößen und Anmerkungen zum aktuellen Kenntnisstand ergänzen die Ausführungen.

2.1 Flockung

Die Flockung ist ein etablierter Prozess der Trinkwasserbehandlung, der zur Minderung der Trübung und Färbung, zur Entfernung gelöster organischer Kohlenstoffverbindungen (Matilainen u. a., 2010) und, in Kombination mit Membranverfahren, auch zur Foulingprävention (Naim u. a., 2014) eingesetzt wird. Durch Zugabe eines Flockungsmittels wird die Aggregation kleinerer Teilchen zu sichtbaren Flocken induziert, die anschließend durch geeignete Verfahren abgetrennt werden können.

Die Stabilität im Wasser dispergierter Teilchen wird bestimmt durch das Zusammenspiel von anziehenden van-der-Waals- und abstoßenden elektrostatischen Kräften, die durch die Oberflächenladung der Teilchen hervorgerufen werden (Lagaly, 2000). Durch die Zugabe eines Flockungsmittels kann einerseits die abstoßende Wirkung zwischen den Teilchen herabgesetzt und so die Aggregation zu Primärpartikeln, welche durch Kollision zu sichtbaren Flocken wachsen können, ermöglicht werden (Matilainen u. a., 2010). Andererseits kann eine Vernetzung der Teilchen durch das Flockungsmittel oder ihre Einbettung in wachsende Flocken die Entstabilisierung hervorrufen (Jekel, 2004). Es werden vier grundlegende Mechanismen unterschieden, die zur Zusammenlagerung und Ausflockung der Teilchen führen (nach Jekel, 2004):

Entstabilisierung durch Elektrolyte Die Anlagerung von Gegenionen führt zur Kompression der diffusen Doppelschicht und verringert so die Reichweite der abstoßenden Kräfte zwischen den dispergierten Teilchen.

Adsorption-Ladungsneutralisation Durch Adsorption anders geladener Ionen wird die Oberflächenladung der Teilchen neutralisiert, sodass die anziehenden van-der-Waals-Kräfte dominieren.

Adsorption-Brückenbildung/Flocculation Die Adsorption langkettiger Moleküle (z. B. Polymere) führt zur Vernetzung der Teilchen.

Einschlussflockung/Mitfällung Ausfallende Flockungsmittelteilchen schließen andere disperse Stoffe bei der Fällung mit ein, wobei die Art der eingeschlossenen Teilchen keinen Einfluss auf die Flockung hat.

Zudem kann auch die Adsorption von dispergierten Stoffen an der Oberfläche der gebildeten Flocken zur Entfernung beitragen (Matilainen u. a., 2010).

Die bei der Flockung von NOM mit Metallsalzen, wie dem hier verwendeten Eisen(III)-chlorid, stattfindenden Vorgänge sind bisher nicht vollständig aufgeklärt. Im sauren pH-Bereich bilden die Metallsalze stark positiv geladene Hydroxokomplexe; bei neutralen pH-Werten fallen sie als neutrale Metallhydroxide aus, die sich bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes wieder lösen (Jekel, 2004). In Abbildung 2.1 sind die logarithmierten Konzentrationen der jeweiligen Eisen-Komplexe in Abhängigkeit des pH-Wertes aufgetragen.

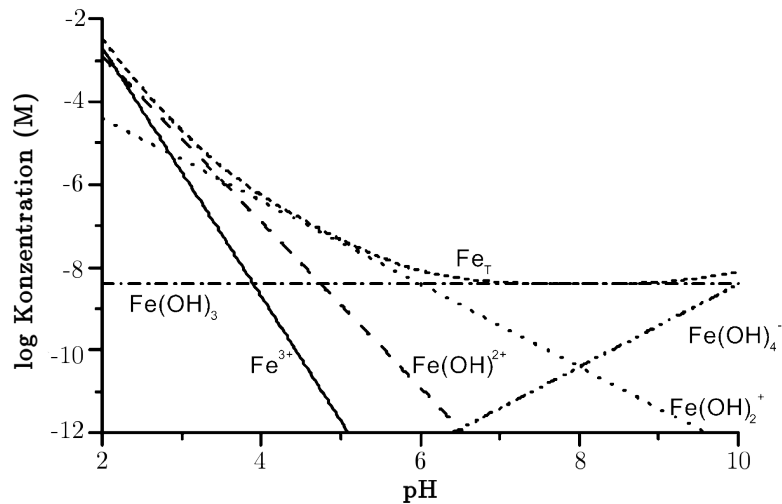


Abbildung 2.1 Konzentration der Hydrolyseprodukte von Eisen(III) im Gleichgewicht mit amorphem Eisenhydroxid bei 25 °C in Abwesenheit anderer Ionen, übernommen aus Duan u. Gregory (2003)

Bei saurem pH folgt die Flockung der negativ geladenen Huminstoffe dem Adsorptions-Ladungsneutralisations-Mechanismus. Bisher wurde davon ausgegangen, dass bei pH-Werten, die die Ausfällung neutraler Eisenhydroxid-Flocken begünstigen, die Einschlussflockung in Kombination mit der Adsorption von Huminstoffen auf dem Präzipitat entscheidend ist (Jekel, 2004). Die Arbeiten von Vilg -Ritter u. a. (1999), Jung u. a. (2005) und Si li chi u. a. (2008) weisen jedoch darauf hin, dass auch bei höheren pH-Werten die Ladungsneutralisation durch Adsorption geringfügig hydrolysierter Eisenspezies der vorherrschende Flockungsmechanismus sein könnte. Jung u. a. (2005) konnten interessanterweise kein ausgef lltes Eisenhydroxid im Präzipitat dreier verschiedener, mit Eisennitrat geflockter Wässer nachweisen.

Die Flockung ist ein komplexer Vorgang, der von vielen Parametern beeinflusst wird; darunter spielen vor allem das Flockungsmittel und dessen Dosierung, die hydrodynamischen Bedingungen, der pH-Wert und die Temperatur sowie die Beschaffenheit der zu flockenden Partikel und Stoffe (Ladung, Größe, Hydrophobizität) und deren Wechselwirkungen mit anderen gelösten Stoffen eine Rolle (Matilainen u. a., 2010). Neben der Entfernungsleistung sind die Größe und Stabilität

der gebildeten Flocken wichtige Prozessparameter.

Als Flockungsmittel werden häufig Aluminium(III)- und Eisen(III)-Salze, wie Aluminiumsulfat und Eisenchlorid, oder organische Polymere eingesetzt. Welches Flockungsmittel sich am besten eignet, ist je nach zu behandelndem Wasser und den Betriebsbedingungen, wie z. B. der Temperatur, unterschiedlich. Für eine ausführliche Übersicht von Flockungsmitteln, die in Studien zur Entfernung von NOM aus dem Trinkwasser eingesetzt wurden, samt ihrer Vor- und Nachteile sei auf Matilainen u. a. (2010) verwiesen.

Die optimale Dosierung hängt neben der Beschaffenheit des Wassers auch vom Zweck der Flockung ab. Die zur Trübungs- und Färbungsverringerung verwendeten Dosierungen sind in der Regel geringer als die zur weitgehenden Entfernung des DOC benötigten (Matilainen u. a., 2010). Wird die Flockung lediglich zum Schutz einer Membran vor irreversiblen Fouling eingesetzt, können sogar noch niedrigere Dosierungen ausreichend sein (Naim u. a., 2014). Um eine Überschreitung der für das jeweilige Flockungsmittel geltenden Grenzwerte im Trinkwasser zu verhindern, ist eine effiziente Umsetzung der Flockung notwendig, bei der das eingesetzte Flockungsmittel möglichst vollständig in den Flocken zurückgehalten wird.

Die hydrodynamischen Bedingungen, insbesondere die Scherrate, haben einen großen Einfluss auf die Größe und Stabilität der gebildeten Flocken. Ein hoher Energieeintrag und damit eine hohe Scherrate führen zu einer guten Einmischung des Flockungsmittels und einer hohen Flockenbildungsgeschwindigkeit. Andererseits ist die maximal erreichbare Flockengröße aufgrund der Zerstörung der Flocken durch Scherkräfte limitiert (Jekel, 2004). Bei der Flockung von Huminstoffen mit Eisensalzen spielt zudem das Verhältnis der Umstrukturierung der Huminstoffe, die aufgrund der Interaktion mit den positiv geladenen Eisenionen stattfindet, zur Kollisionsrate mit anderen destabilisierten Komponenten eine wesentliche Rolle für die Größe und Dichte der geformten Aggregate (Siélichi u. a., 2008).

Temperatur und pH-Wert beeinflussen die Spezifizierung des Flockungsmittels (vgl. Abb. 2.1) und der zu flockenden Stoffe. Der optimale pH-Wert für die Flockung von NOM mit Eisensalzen liegt bei 4,5 bis 6 (Matilainen u. a., 2010). Bei höherem pH nehmen die positive Ladung der hydrolysierten Eisensalze ab und die Deprotonierung, und damit die negative Ladung, der Huminstoffe zu. Zusätzlich führt eine Veränderung der Konformation der Huminstoffe dazu, dass mehr Bindungsstellen für das Flockungsmittel verfügbar sind (Siélichi u. a., 2008), wodurch der FM-Bedarf zusätzlich erhöht wird. Bei niedrigeren Temperaturen verschieben sich das Löslichkeitsminimum der Metallsalze und der pH-Wert für optimale Flockung zu höheren pH-Werten. Im Allgemeinen sind niedrigere Temperaturen eher nachteilig für die Flockung, was unter anderem auf den langsameren Ablauf und die Bildung kleinerer, weniger stabiler Flocken zurückzuführen ist (Duan u. Gregory, 2003).

Je hydrophober ein Stoff ist, desto leichter ist er durch Flockung zu entfernen. Im Falle von NOM, insbesondere von Huminstoffen, sind dies vor allem die Komponenten, die ein hohes Molekulargewicht aufweisen (Huber u. a., 2011; Matilainen u. a., 2011). Umgekehrt sind weniger hydrophobe, kleine Moleküle auch mit hohen FM-Dosierungen nicht entfernbar (Chow u. a., 2008). Der Anteil dieser nicht flockbaren Fraktion des DOC ist je nach Wasser unterschiedlich und hängt auch von dem verwendeten Flockungsmittel ab (Edwards, 1997).

Die Anwesenheit bivalenter Kationen, wie Mg^{2+} und Ca^{2+} , fördert die Flockung von Huminstoffen aufgrund der Verringerung der negativen Ladung durch die Anlagerung an funktionelle

Gruppen (O'Melia u. a., 1999). Anionen, wie Sulfat-, Hydroxid- und Hydrogencarbonat-Ionen, vermindern, vermutlich aufgrund von Komplexbildung mit dem Flockungsmittel und Konkurrenz um Adsorptionsplätze, die Effektivität der Flockung (Jacangelo u. a., 1995; Matilainen u. a., 2010).

2.2 Ultrafiltration

Die Ultrafiltration ist ein neuerer Prozess, der inzwischen jedoch breite Anwendung in der Trinkwasserbehandlung findet (Lipp, 2008). Dabei wird das zu behandelnde Wasser durch eine feinporige Membran gefiltert, die einen Teil der im Wasser enthaltenen Stoffe zurückhält. Diese bilden eine Deckschicht auf der Membran. Welche Stoffe zurückgehalten werden, wird zunächst im Wesentlichen durch die Porengrößenverteilung der Membran, aber auch durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der Membran und den Stoffen bestimmt; im Verlauf der Filtration nimmt der Einfluss der wachsenden Deckschicht auf die Selektivität und das Filtrationsverhalten zu (Melin u. Rautenbach, 2007). Im Allgemeinen werden Partikel, Bakterien und Viren und teilweise auch Makromoleküle durch die Ultrafiltration entfernt (Van Der Brugge u. a., 2003). Die Triebkraft für den Prozess ist die Druckdifferenz zwischen Zulauf- und Permeatseite, die als Transmembrandruck (TMP, engl. *transmembrane pressure*) bezeichnet wird. Grundsätzlich werden zwei Betriebsweisen unterschieden: Bei der Querstromfiltration wird die Membran tangential überströmt; nur ein Teil des Zulaufs verlässt den Prozess als Permeat, der Rest als Retentat. Im sogenannten Dead-End-Modus wird die Membran orthogonal durchströmt; der gesamte Zulauf wird als Permeat gewonnen. Im Folgenden wird die Filtration im Dead-End-Modus betrachtet, wobei einige Aussagen auch für die Querstromfiltration gültig sind.

Die Filtration kann sowohl bei konstantem TMP als auch bei konstantem Fluss erfolgen. Mit der Zeit nimmt der Permeatfluss ab bzw. der benötigte Druck zu, d. h. die Permeabilität¹ (auf Membranfläche und TMP bezogener Permeatfluss) lässt nach. Dieser Effekt, der diverse Ursachen hat, wird unter dem Begriff Fouling zusammengefasst. Das Ausmaß des Foulings wird außer von der Beschaffenheit des Wassers auch von den Betriebsparametern und dem Material und der Geometrie der verwendeten Membran bestimmt (Krause, 2012). Teilweise kann der Permeabilitätsverlust durch Rückspülungen, bei denen gereinigtes Wasser von der Permeatseite her durch die Membran gedrückt wird, rückgängig gemacht werden. Dieser Teil des Foulings wird im Folgenden als reversibel bezeichnet², der verbleibende Teil als hydraulisch irreversibel und die Summe aus reversiblen und irreversiblen Fouling als Gesamtfouling. Der Abschnitt zwischen zwei Rückspülungen stellt einen Filtrationszyklus dar.

Durch Zusatz von Lauge, Säure und ggf. Desinfektionsmitteln zum Rückspülwasser, oft verbunden mit dem längeren Einwirken dieser Lösung, ist ein größerer Rückgewinn der Permeabilität möglich. Bei hohem pH-Wert ist die Membranoberfläche stark negativ geladen; auch die negative Ladung vieler natürlicher organischer Stoffe nimmt zu und führt in manchen Fällen zu einer gestreckten Konformation der Moleküle (Melin u. Rautenbach, 2007; Shi u. a., 2014). Dadurch wird

¹Hiermit ist die Permeabilität der verschmutzten Membran inklusive der Deckschicht gemeint.

²Die Definition des Foulingbegriffes ist nicht eindeutig. Im Gegensatz zu der hier verwendeten Auffassung zählen z. B. Melin u. Rautenbach (2007) den durch eine mechanisch abtragbare Deckschicht hervorgerufenen Widerstand nicht zum Fouling.

die durch organische Stoffe gebildete Schicht gelockert und kann besser entfernt werden. Durch die Zugabe von Säure werden anorganische Ablagerungen, z. B. von Metalloxiden, aufgelöst. Die Entfernung bivalenter Kationen erleichtert die Reinigung zusätzlich (Melin u. Rautenbach, 2007). Aufgrund des Chemikalieneinsatzes und der damit verbundenen komplizierteren Entsorgung des Spülwassers sollte eine chemisch unterstützte Rückspülung (CEB, engl. *chemically enhanced backwash*) jedoch möglichst selten durchgeführt werden. Auch mit dieser Maßnahme ist es nicht immer möglich, die ursprüngliche Permeabilität der Membran wiederherzustellen. Der durch den CEB nicht entfernbare Anteil des Foulings wird als chemisch irreversibles Fouling bezeichnet. Die zwischen zwei CEBs stattfindenden Filtrationszyklen bilden zusammen einen CEB-Zyklus. Zur Verdeutlichung der oben beschriebenen Sachverhalte zeigt Abbildung 2.2 einen typischen Verlauf der Permeabilität über die Filtrationszeit bei wiederholten Rückspülungen und einem CEB.

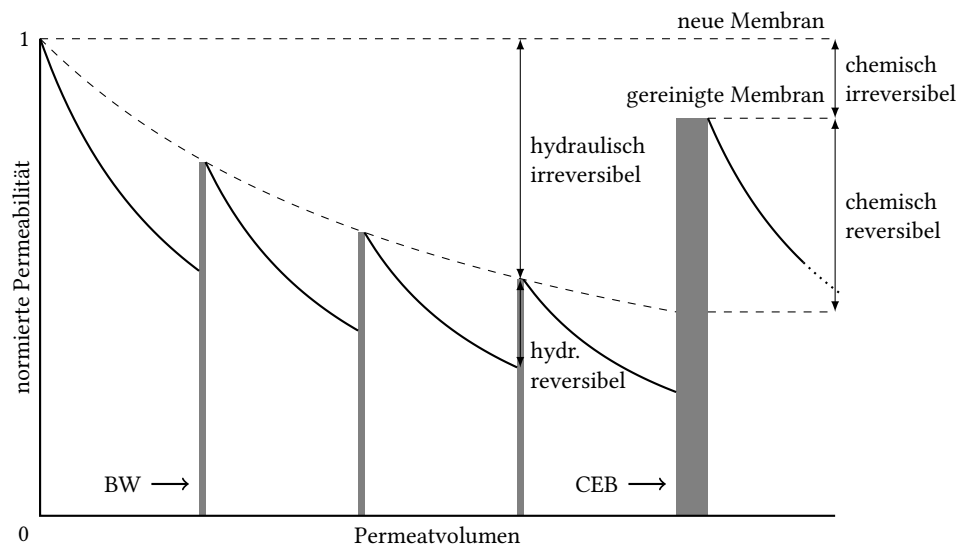


Abbildung 2.2 Typischer Verlauf der Permeabilität über die Filtrationszeit mit Rückspülungen (BW, engl. *backwash*) und CEB, verändert nach Dietze (2004)

Das Gesamtfouling beeinflusst die Rate des TMP-Anstiegs bzw. der Flussabnahme während eines Filtrationszyklus und damit die Häufigkeit der Rückspülungen und die erreichbare Ausbeute der Filtration. Dennoch ist das hydraulisch irreversible Fouling für den langfristigen Anlagenbetrieb der wichtigere Faktor, weil es das allgemeine Druckniveau der Anlage bzw. den Permeatfluss bestimmt und die Notwendigkeit chemisch unterstützter Rückspülungen bedingt. Je größer das chemisch irreversible Fouling ist, desto eher ist eine umfassende chemische Reinigung der Membran unter Einsatz ggf. erwärmter Reinigungslösung nötig. Details zur Durchführung einer solchen Reinigung können beispielsweise Krause (2012) entnommen werden.

Die Ursachen des Foulings sind vielfältig und Gegenstand reger Forschung. Wesentlich für das irreversible Fouling sind die Wechselwirkungen zwischen den zurückgehaltenen Stoffen und der

Membran und den Stoffen untereinander (Melin u. Rautenbach, 2007). Allgemein ist zwischen der Verschmutzung und Veränderung der Membran einerseits und dem durch die wachsende Deckschicht verursachten zusätzlichen Filtrationswiderstand andererseits zu unterscheiden. Zudem kann es durch auf der Membran oder in den Poren wachsenden Mikroorganismen zum sogenannten Biofouling kommen.

Wenn spezifische Wechselwirkungen zwischen der Membran und den im Zulauf enthaltenen Stoffen oder Partikeln auftreten, können diese auf der Oberfläche und in den Poren der Membran adsorbieren. Dies hat zum einen eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften der Membran, wie Hydrophobizität und Ladung, zur Folge (Shi u. a., 2014). Zum anderen kommt es zu einer Verengung des effektiven Porendurchmessers und damit zum Anstieg des Filtrationswiderstandes (Melin u. Rautenbach, 2007). Die Wechselwirkungen können sowohl van-der-Waals-Kräfte als auch elektrostatische Anziehungskräfte und kovalente Bindungen sein. Diese sind normalerweise nicht durch die bei der Rückspülung auftretenden hydrodynamischen Kräfte zu überwinden, weshalb die Adsorption zum hydraulisch irreversiblen Fouling beiträgt. Im Gegensatz zu den im Folgenden beschriebenen Mechanismen handelt es sich bei der Adsorption um einen thermodynamischen Gleichgewichtsvorgang, der auch bei Kontakt der Membran mit dem ruhenden Zulauf stattfindet (Shi u. a., 2014).

Insbesondere zu Beginn der Filtration lagern sich Partikel und Stoffe, die in etwa dieselbe Größenordnung wie die Membranporen aufweisen oder kleiner sind, in und an den Poren ab und führen so zu deren Verengung bis hin zur Verblockung (Melin u. Rautenbach, 2007; Shi u. a., 2014). Infolge dessen steigen der Membranwiderstand und, bei Filtration mit konstantem Fluss, der lokale Fluss durch die nicht verblockten Poren an. Diese Art des Foulings führt zu einer rapiden anfänglichen Abnahme der Permeabilität und ist nur teilweise reversibel (Katsoufidou u. a., 2005).

Der durch die Deckschicht hervorgerufene Filtrationswiderstand hängt vor allem von der Dicke und Porosität derselben ab, die wiederum von den Eigenschaften der abgelagerten Partikel, dem aufgebrachten Druck und den Strömungsverhältnissen beeinflusst werden (Guigui u. a., 2002; Melin u. Rautenbach, 2007; Wiesner u. a., 2005). Ein höherer Druck kann zur Kompression der Deckschicht und zur Deformation der Partikel führen, was einen Anstieg des Filtrationswiderstandes zur Folge hat (Costa u. a., 2006; Guigui u. a., 2002). Wie groß der Anteil der Deckschicht ist, der durch eine Rückspülung abgetragen werden kann, ist je nach Beschaffenheit der Schicht und den Strömungsbedingungen unterschiedlich (Jermann u. a., 2007; Shi u. a., 2014). Starke Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen der Deckschicht und der Oberfläche der Membran können die Reversibilität verringern (Jermann u. a., 2007). Zudem lässt die Reversibilität der Deckschicht aufgrund von Kompaktierung im Verlauf eines Filtrationszyklus ggf. nach (Smith u. a., 2006). Die Deckschicht bildet sich nicht unbedingt gleichmäßig auf der Membranfläche aus (Heijman u. a., 2005; Panglisch, 2003). Bei der Rückspülung werden stärker verschmutzte Stellen der Membran aufgrund ihres höheren Durchströmungswiderstandes weniger gut gereinigt (Krause, 2012; Panglisch, 2003). Insbesondere bei der Dead-End-Filtration mit Kapillarmodulen, die die in der Trinkwasseraufbereitung gängige Praxis darstellt, kann es durch die ungleichmäßige Durchströmung verschiedener Teile der Membran (Carroll, 2000) sowie eine größenspezifische Verteilung von Partikeln (Lerch, 2008; Panglisch, 2003) zur Ausbildung eines heterogenen Filterkuchens und unter Umständen auch von Pfropfen akkumulierter Partikel in den Kapillaren kommen. Dies hat eine weniger effiziente Reinigung und ggf. eine Verminderung der für die Filtration zur Verfügung

stehenden Membranfläche zur Folge (Heijman u. a., 2007; Panglisch, 2003). Zudem steigt der Fluss durch die weniger verschmutzten Bereiche an, was zu einem verstärkten Anwachsen der Deckschicht an diesen Stellen führt (Arkhangelsky u. a., 2011; Carroll, 2000; Heijman u. a., 2005).

Biofouling wird durch lebende, auf und in der Membran wachsende Mikroorganismen verursacht, die z. B. aus dem Zulauf stammen und auf der Membran zurückgehalten werden. Bei ausreichender Versorgung mit Nährstoffen, die durch die Strömung herangetragen werden, und geringer mechanischer Belastung können die Organismen sich vermehren und sich in eine Schicht aus extrazellulären Stoffwechselprodukten einbetten, die für zusätzliche Haftung sorgt. Durch regelmäßige Rückspülungen und ggf. gelegentlichen Einsatz von Desinfektionsmitteln, wie z. B. Natriumhypochlorit, beim CEB kann das Biofouling in der Trinkwasseraufbereitung normalerweise erfolgreich eingeschränkt werden (Melin u. Rautenbach, 2007).

Die verschiedenen Foulingmechanismen treten simultan auf, wobei ihre relative Wichtigkeit je nach Zulauf, verwendeter Membran und Betriebsbedingungen unterschiedlich ist (Shi u. a., 2014; Wang u. Tarabara, 2008). Etliche Studien weisen darauf hin, dass zu Beginn der Filtration die Porenverengung und -verblockung sowie die Adsorption die dominanten Foulingmechanismen sind und zu einem erheblichen, irreversiblen Verlust der Permeabilität führen (Costa u. a., 2006; Katsoufidou u. a., 2005; Myat u. a., 2014; Wang u. Tarabara, 2008; Yamamura u. a., 2007a,b). Im Laufe der Filtration nimmt die Relevanz der aufgebauten Deckschicht zu, wobei diese jedoch meist weniger zum irreversiblen Fouling beiträgt.

2.3 Membranhybridverfahren

Aufgrund ihrer Größe können Huminstoffe mit Hilfe von Ultrafiltrationsmembranen allein nicht hinreichend entfernt werden. Hierzu wäre der Einsatz von Nanofiltrationsmembranen erforderlich, die allerdings bei einem wesentlich höheren Druckniveau arbeiten und somit einen höheren Energiebedarf aufweisen (Park u. a., 2000). Die Flockung bietet zwar eine effektive Möglichkeit zur Huminstoffentfernung, erfordert allerdings einen weiteren Prozessschritt, um die gebildeten Flocken abzutrennen. Der Einsatz der Ultrafiltration zum Rückhalt der Flocken zeichnet sich durch den geringen Flächenbedarf, den automatisierbaren Anlagenbetrieb, gute Integrationsmöglichkeiten in bestehende Prozesse und die Flexibilität bezüglich Kapazitätserweiterungen aus (Krause, 2012; Melin u. Rautenbach, 2007). Zudem sorgt der zuverlässige Rückhalt von Mikroorganismen, unabhängig von der Beschaffenheit des Rohwassers, für eine hohe mikrobiologische Wasserqualität (Lerch, 2008; Melin u. Rautenbach, 2007). Um einen wirtschaftlichen und robusten Anlagenbetrieb zu gewährleisten, ist es allerdings entscheidend, die Auswirkungen des Foulings auf ein möglichst geringes Maß zu reduzieren.

Der Einfluss der Flockung auf das Membranfouling ist je nach Anwendungsfall unterschiedlich und kann sowohl zur Verbesserung als auch zur Verschlechterung des Filtrationsverhaltens führen (Howe u. Clark, 2006). Einerseits wird das durch Porenverblockung und Adsorption von NOM hervorgerufene Fouling durch die vorgeschaltete Flockung verringert, was in vielen Fällen sogar die Motivation für den Einsatz der Flockung darstellt (Gao u. a., 2011; Naim u. a., 2014). Andererseits tragen die Flocken durch den Filtrationswiderstand der gebildeten Deckschicht und, im Falle sehr kleiner Flocken, durch Porenverblockung zum Fouling bei (Dixon u. a., 2013;

Lerch, 2008). Für die Leistung des Hybridverfahrens sind somit die Entfernung des NOM durch die Flockung (Howe u. Clark, 2006), die Eigenschaften der Flocken (Barbot u. a., 2008; Gitis u. a., 2005) und die Wahl geeigneter Betriebsparameter für die Filtration entscheidend.

Zur Ausbildung einer porösen, inkompressiblen und gut durch Rückspülung entfernbaren Deckschicht sollten die Flocken möglichst groß und stabil sein. Dadurch wird auch die Verblockung von Membranporen minimiert (Dixon u. a., 2013). Allerdings dürfen die Flocken nicht zu groß werden, weil es sonst zur Verstopfung von Feedkanälen z. B. in Kapillarmodulen kommen kann (Lerch, 2008). Größe und Stabilität der Flocken werden durch das Gleichgewicht von Flockenwachstum und -bruch und durch die Struktur der Flocken bestimmt (Jarvis u. a., 2005). In Bezug auf die technische Umsetzung spielen somit die Scherraten bei Einmischung, Flockenwachstum und -transport, die FM-Konzentration, die Dauer des Flockenwachstums und jegliche Parameter, die den Zustand der aggregierenden Stoffe beeinflussen, wie z. B. der pH-Wert, eine Rolle (Barbot u. a., 2008; Dixon u. a., 2013; Guigui u. a., 2002; Vilg -Ritter u. a., 1999).

Weiterhin ist für die Filtration ein möglichst geringer TMP anzustreben, weil höhere Drücke zur Kompression der Deckschicht führen und einen Anstieg des hydraulisch irreversiblen Foulings verursachen können (Crozes u. a., 1997). Die Begrenzung des TMP-Anstiegs kann z. B. durch eine hohe R cksp lfrequenz erzielt werden. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass die Deckschicht durch den Rückhalt kleinerer Stoffe zum Schutz der Membran vor hydraulisch irreversiblen Fouling beitragen kann. Zudem muss die durch häufige Rückspülungen verringerte Ausbeute berücksichtigt werden.

Die zuvor erläuterten Punkte stellen eine Grundlage für das Verständnis der Einflussfaktoren der einzelnen Prozesse und ihres Zusammenspiels dar und liefern Anhaltspunkte für die Prozessoptimierung. Aufgrund der Vielfalt und der oft nur qualitativen Kenntnis der Einflüsse ist eine Untersuchung der im jeweiligen Anwendungsfall vorherrschenden Verhältnisse jedoch unerlässlich.

3 Material und Methoden

Dieses Kapitel beginnt mit der Vorstellung der vor Einsatz des Hybridverfahrens stattfindenden Aufbereitung des Grundwassers und der verwendeten Pilotanlage. Eine ausführliche Beschreibung der durchgeführten Versuche und der dabei erfolgten Probenahmen sowie der Analytik schließen sich an. Abschließend werden das Vorgehen bei der Datenauswertung und Hintergründe zu den genutzten Methoden, dem UMFI und der Korrelationsanalyse, erläutert.

3.1 Anlagenbetrieb

Das Wasserwerk, in dem die Versuche durchgeführt wurden, bezieht das Rohwasser aus insgesamt 23 Brunnen in vier Fassungen, deren Lage der Abbildung 3.1 zu entnehmen ist. Während des achtwöchigen Versuchszeitraumes wurden sechs verschiedene Brunnenschaltungen gefahren, die unterschiedliche Wasserqualitäten lieferten. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht der Brunnenschaltungen der einzelnen Szenarien. Während einiger Versuche kam es zu kurzfristigen Abweichungen durch Zuschaltung zusätzlicher Brunnen. Aufgrund der ähnlichen Wasserqualität der zugeschalteten Brunnen und der vergleichsweise geringen geförderten Wassermenge sollte dies jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse haben. Die Bezeichnung der Szenarien ist von A bis F nach aufsteigender scheinbarer Färbung sortiert.

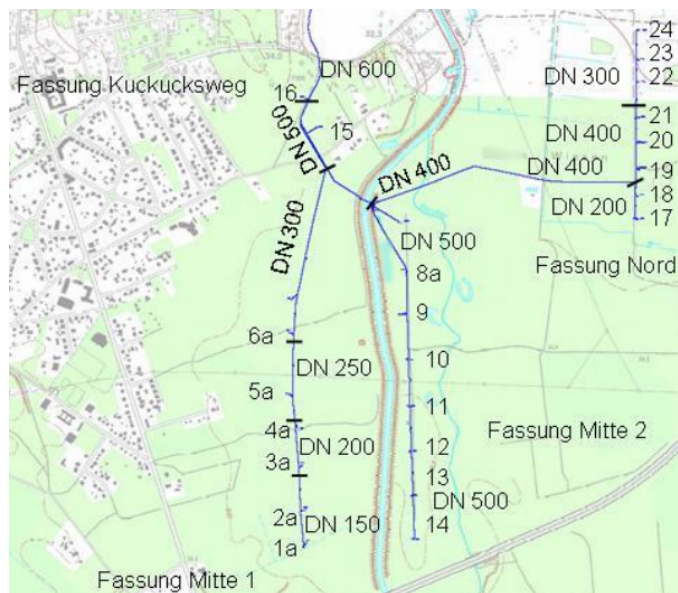


Abbildung 3.1 Lageplan der Brunnen

Tabelle 3.1 Übersicht der Brunnenschaltungen der einzelnen Szenarien; Brunnen 9 und 22 wurden nicht eingesetzt.

	1a	2a	3a	4a	5a	6a	8a	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	23	24
A	•			•					•				•		•				•		
B	•	•			•					•		•					•				
C			•			•					•			•				•		•	
D						•		•						•		•					•
E	•					•	•	•						•					•		•
F						•	•	•						•							•

Das Wasserwerk bereitet das geförderte Grundwasser durch Belüftung über Rohrgitterkaskaden zur Ausfällung von Eisen und Mangan und anschließende Filtration über offene Schnellfilter auf. Das so gewonnene Trinkwasser diene als Zulauf für das Membranhybridverfahren und wird daher im Folgenden als Rohwasser bezeichnet. Dies ist jedoch nicht mit dem unbehandelten Grundwasser zu verwechseln.

Abbildung 3.2 zeigt das Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema (R&I-Schema) der Pilotanlage. Das Wasser wird mittels einer Schneckenpumpe gefördert, die unabhängig vom Gegendruck einen konstanten Volumenstrom liefert. Nach der Vorfiltration über einen handelsüblichen 320 µm-Filter zum Schutz der Membran vor möglicherweise im Zulauf enthaltenen groben Partikeln wird das Flockungsmittel durch eine in das Rohr hineinragende Spitze zugegeben und mit Hilfe eines statischen Mischers eingemischt. Die Aufenthaltszeit der Flocken vor Eintritt in das Membranmodul kann durch Öffnen und Schließen der Handventile HV6.1 bis HV6.7 verändert werden. In den durchgeführten Versuchen wurde die längstmögliche Strecke von 320 cm genutzt, die in einigen Versuchen durch Anschluss eines zusätzlichen flexiblen Schlauches auf 1000 cm erweitert wurde. Das Membranmodul besteht aus acht vertikal angeordneten multibore®-Fasern (Firma inge, Greifenberg) mit einer Länge von je 1,45 m. Dabei handelt es sich um eine hydrophile Membran aus modifiziertem Polyethersulfon (PES) mit einer Porengröße von ca. 20 nm, was in etwa einer molekularen Trenngrenze (MWCO, engl. *molecular weight cut-off*) von 100 kDa entspricht (Jekel u. a., 2010). Jede Faser verfügt über sieben Kanäle mit einem Innendurchmesser von 0,9 mm. Der Außendurchmesser der einzelnen Fasern beträgt 4 mm. Am oberen und unteren Ende sind die Fasern in Epoxidharz eingegossen, um die Feed- und Permeatseite voneinander zu trennen. Die effektive Membranfläche A_M des verwendeten Moduls betrug 0,23 m². Das geflockte Wasser tritt von unten auf der Innenseite der Kapillaren ein und permeiert nach außen (engl. *inside-out*) in die Fasern umgebendes PVC-Rohr, aus dem es von oben in den Permeatbehälter abfließt. Die Spezifikationen des Membranmoduls und die Betriebsweise sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. In den Versuchen V00 bis V06 wurde ein modifiziertes Modul verwendet, bei dem der Permeatraum durch eingesetzte Plexiglasscheiben in vier Segmente unterteilt wurde (Membranfläche: 0,21 m²). Die Installation zusätzlicher Flusssensoren erlaubt die separate Messung der Permeatflüsse in den einzelnen Segmenten (nicht im R&I-Schema aufgeführt). Durch die beim CEB eingesetzten Chemikalien kam es jedoch zur Auflösung des beim Einkleben der Plexiglasscheiben zur Abdichtung verwendeten Silikons, was einen starken Abfall der Permeabilität und möglicherweise eine

Veränderung der Membran zur Folge hatte. Daher wurden die späteren Versuche (ab V07) mit einem neuen, unveränderten Modul durchgeführt.

Die Anlage wird über eine in LabVIEW implementierte Steuerung bedient, welche einen vollautomatischen Anlagenbetrieb ermöglicht. Neben den im R&I-Schema (Abb. 3.2) gekennzeichneten Größen (Folgebuchstabe R, engl. *record*, in der Bezeichnung der Messstelle) werden der aktuelle Betriebszustand der Anlage, der Zustand der FM-Dosierpumpe P3 (an/aus), die eingestellte Konzentration der FM-Dosierlösung und die prozentualen Leistungen der Feedpumpe P1 und der Backwashpumpe P2 alle zehn Sekunden aufgezeichnet.

Als Flockungsmittel wurde eine auf 2, 4 bzw. 8 mg Fe³⁺/L verdünnte, 40 %-ige Eisenchlorid-Lösung verwendet, die über eine Schlauchpumpe dosiert wurde. Um die Dosierung zu überprüfen, wurde die Lösung vor und nach den Versuchen gewogen und die Menge des verbrauchten Flockungsmittels berechnet. Dieses wurde mit der aus den aufgezeichneten Daten ermittelten, theoretisch dosierten Menge verglichen. Aus dem eingestellten Wert, multipliziert mit dem Verhältnis von tatsächlicher zu theoretisch dosierter FM-Menge ergibt sich die (durchschnittliche) tatsächliche FM-Dosierung. In einigen Versuchen kam es zur Verstopfung des statischen Mischers durch darin hängengebliebene Flocken (siehe Bemerkungen in Tab. 3.3). In diesem Fall mussten die Versuche für ca. 15 min unterbrochen werden, um den Mischer auszubauen und mechanisch zu reinigen.

Die Filtration wurde bei allen Versuchen im Dead-End-Modus betrieben, d. h. das gesamte Rohwasser konnte das Modul nur als Permeat verlassen (MV1 offen, MV2 geschlossen) und die zurückgehaltenen Stoffe verblieben auf der Membran. Tabelle 3.3 zeigt eine Übersicht aller durchgeführten Versuche mit den wichtigsten Betriebsparametern. Im Wesentlichen wurden drei Typen von Versuchen durchgeführt: kurze Versuche, in denen der Einfluss der FM-Dosierung im Vordergrund stand; längere Versuche, in denen primär das Filtrationsverhalten bei kontinuierlicher FM-Dosierung untersucht werden sollte, und Versuche zur Erprobung der stufenweisen Dosierstrategie. Bei den erstgenannten Versuchen dauerten die Filtrationszyklen jeweils 30 min und die FM-Dosierung wurde mit jedem Zyklus schrittweise erhöht. Diese Versuche fanden bei einem konstanten Flux (auf die Membranfläche bezogener Permeatfluss, in L/(m² h) = LMH) von

Tabelle 3.2 Zusammenfassung der Membranspezifikationen und Betriebsweise

Typ	inge multibore® 0.9	Innen-/ Außendurchmesser	0,9 mm/4 mm
Konfiguration	Kapillarmembran, inside-out	Faserlänge	1,45 m
Material	PES, hydrophilisiert	Anzahl	acht Fasern mit je sieben Feedkanälen
MWCO	100 kDa	Membranfläche	0,23 m ²
Porendurchmesser	20 nm	Betriebsweise	Dead-End, konstanter Fluss

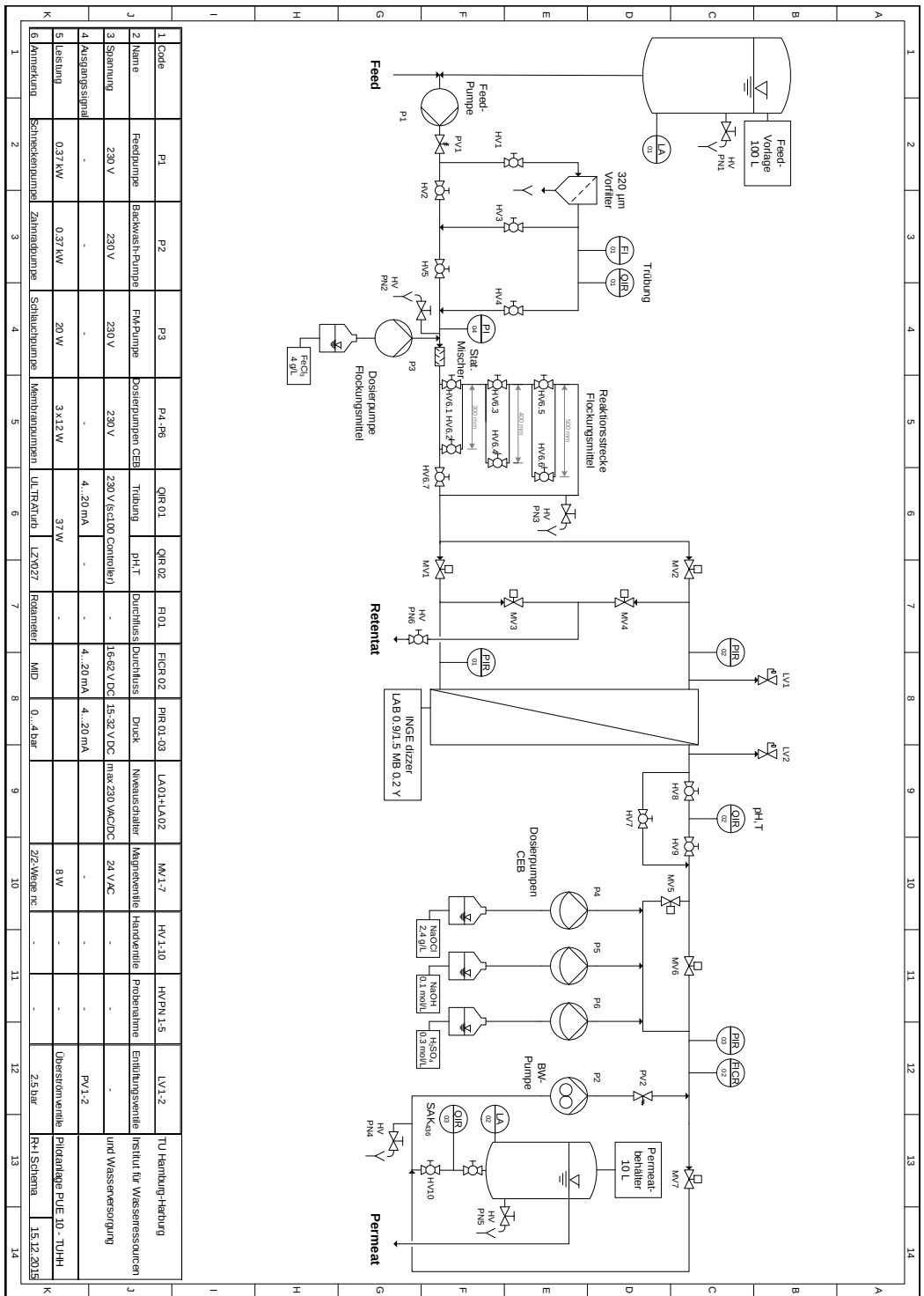


Abbildung 3.2 R&I-Schema der Pilotanlage

80 LMH und einer Rückspüldauer von 40 s statt und umfassten sechs bis sieben Filtrationszyklen. Bei den längeren Versuchen wurde das Flockungsmittel in jedem Zyklus durchgehend und identisch dosiert. Nach 90 bis 120 min Filtration bei einem konstanten Flux von zwischen 80 und 120 LMH wurde jeweils zwischen 20 und 40 s lang rückgespült. Die meisten dieser Versuche liefen über einen Zeitraum von ca. 21 h; zudem wurde ein Langzeitversuch (V31) mit einer Dauer von gut 80 h durchgeführt. Die Versuche zur nicht-kontinuierlichen Dosierung wurden mit konstanten Filtrationsparametern von 80 LMH, 90 min Filtrationszeit und 40 s Rückspülung durchgeführt. Die FM-Dosierung wurde nach 20 bzw. 45 min verringert oder abgeschaltet.

Die nach jedem Filtrationszyklus stattfindende Rückspülung mit Filtrat erfolgte ab V07 für die erste Hälfte der eingestellten Zeit unter Öffnung des unteren Ventils (MV3); während der zweiten Hälfte war das obere Ventil (MV4) geöffnet. Bei den Versuchen mit dem segmentierten Modul war die Reihenfolge der Ventilöffnung umgekehrt. Der Permeatfluss während der Rückspülung betrug stets 46 L/h, was in dem unmodifizierten Modul einem Flux von 200 LMH entspricht.

Zur Reinigung der Membran wurde nach jedem Versuch ein CEB durchgeführt. Dabei wurde das Membranmodul zunächst drei Minuten lang mit Permeat unter Zusatz von einmolarer Natronlauge (NaOH) gespült, wodurch ein pH-Wert >12 erzielt wurde. Nach einer Einwirkzeit von 60 min wurde die Lösung mit Permeat ausgespült. Um den Kontakt von Lauge und Säure zu verhindern, wurde vor der Säuredosierung zehn Minuten lang mit geflocktem Wasser filtriert (Zwischenfiltration). Die saure Reinigung mit 0,3-molarer Schwefelsäure (H_2SO_4) verlief analog zur alkalischen Reinigung, wobei der pH-Wert bei etwa 2 lag. Bei den kürzeren Versuchen zur FM-Dosierung wurden die Einwirkzeiten auf jeweils 30 min reduziert. Wegen gelegentlich auftretender Probleme mit der automatischen Dosierung der Chemikalien wurde nicht immer derselbe pH-Wert erreicht. Zudem wurde aus organisatorischen Gründen die Einwirkzeit bei manchen Reinigungen verlängert.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Versuchen wurde ein Tracerversuch zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung der Anlage zwischen FM-Dosierstelle und Permeatbehälter durchgeführt. Dazu wurde während der Filtration von Reinstwasser anstatt des Flockungsmittels eine Natriumchlorid-Lösung (300 g/L) dosiert und die Leitfähigkeit im Ablauf (HV PN4) kontinuierlich aufgezeichnet. Der Versuch fand bei den gleichen Bedingungen wie die Versuche zur diskontinuierlichen Dosierung statt (80 LMH, 90 min Filtrationszeit und 40 s Rückspülung).

Tabelle 3.3 Chronologische Übersicht der durchgeführten Versuche

Versuch	Szenario	Filtrationszyklen	Segmente	Flux	Filtrationszeit		BW-Dauer	Dosierung	Dosierzeit	Konz. FM-Lsg.	Dosierstrecke	Bemerkungen
				LMH	min	s		mg/L	min	g/L	cm	
V00	A	14	●	80	90	40	2,9	0 bis 5	90	4	320	
V01	A	6	●	80	30	40	0 bis 5		30	4	320	
V02	A	14	●	80	90	40	1,7		90	4	320	
V03	A	14	●	80	90	40	2,6/0		45/45	4	320	
V04	A	14	●	80	90	40	2,6		90	4	320	
V05	A	14	●	80	90	40	2,6/0		20/70	4	320	
V06	A	14	●	80	90	40	1,6		90	4	320	
V07	C	24	○	80	90	40	2,6		90	4	320	
V08	C	6	○	80	30	40	0 bis 5		30	4	320	
V09	C	14	○	80	90	40	3,0		90	4	320	Reinigung des stat. Mischers am Ende von Zyklus 13
V10	C	14	○	80	90	40	3,0		90	4	320	
V11	C	14	○	80	90	40	3,0/0		45/45	4	320	frühzeitiger Abbruch (ungeplanter Computerneustart)
V12	C	5	○	80	90	40	3,0/0		20/70	4	320	Ausfall der Flockungsmitteldosierung im ersten Zyklus
V13	F	7	○	80	30	40	0 bis 6		30	4	320	
V14	F	14	○	80	90	40	4,5		90	4	320	
V15	F	14	○	80	90	40	12,2/0		45/45	4	320	
V16	F	14	○	80	90	40	25,4/0		20/70	4	320	
V17	D	14	○	80	90	40	7,0		90	4	320	Verstopfung stat. Mischer ab Ende von Zyklus 11, Abbruch 5 min vor Ende von Zyklus 14
V18	D	14	○	100	90	40	6,7		90	4	320	Reinigung des stat. Mischers in Zyklus 12, 60 min
V19	D	14	○	80	90	40	0,0		90	4	320	
V20	D	14	○	120	90	40	6,4		90	4	320	Verstopfung stat. Mischer ab Zyklus 11, Reinigung in Zyklus 12, 13 min

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 3.3 – Fortsetzung

Versuch	Szenario	Filtrationszyklen	Segmente	Flux	Filtrationszeit	BW-Dauer	Dosierung	Dosierzeit	Konz. Stammlsg.	Dosierstrecke	Bemerkungen
				LMH	min	s	mg/L	min	g/L	cm	
V21	D	14	○	90	90	30	6,7	90	8	320	
V22	D	14	○	90	90	20	6,5	90	8	320	
V23	D	14	○	90	90	30	6,4	90	4	320	
V24	D	14	○	90	90	20	6,3	90	4	320	
V25	B	7	○	80	30	40	0 bis 12	30	2	320	
V26	B	14	○	80	90	40	3,8	90	2	320	
V27	F	10	○	90	120	30	6,4	120	2	320	
V28	F	10	○	90	120	40	6,3	120	2	320	
V29	F	14	○	90	90	30	6,2	90	2	1000	
V30	F	14	○	90	90	30	5,8	90	2	1000	Abbruch wegen Verstopfung des stat. Mischers in Zyklus 14, 51 min
V31	E	53	○	90	90	30	4,8	90	2	1000	in Zyklus 21 Verbindung zwischen Anlage und Computer verloren: ca. 13-stündige Unterbrechung; Reinigung des stat. Mischers zwischen folgenden Zyklen: 13/14, 21a/21b, 37/38
V32	E	14	○	90	90	30	4,8	90	2	1000	Abbruch in Zyklus 14 wegen Computerabsturz; stat. Mischer vor Dosierstelle eingebaut
V33	E/F	14	○	80	90	40	4,8	90	4	320	
V34	F	14	○	80	90	40	9,8/3,3	45/45	4	320	
V35	F	14	○	80	90	40	7,6/4,5	45/45	4	320	
V36	F/A	14	○	80	90	40	3,6/1,2	45/45	4	320	
V37	A	44	○	80	90	40	2,0	90	4	320	keine Onlinedaten

3.2 Probenahme und Analytik

Während der Versuche wurden das Rohwasser (Reinwasser des Wasserwerks), das aktuelle Permeat und das Mischpermeat sowie die bei Rückspülung und CEB anfallenden Abwässer beprobt. Das Rohwasser wurde vor dem Vorlagebehälter, das aktuelle Permeat vor dem Permeatbehälter (HV PN4) und das Mischpermeat am unteren Rand des Permeatbehälters (HV PN5) entnommen (vgl. Abb. 3.2). Zur Untersuchung der Abwässer wurde jeweils das gesamte anfallende Retentat (HV PN6) aufgefangen. Bei den Versuchen zum Einfluss der FM-Dosierung (siehe Abschnitt 3.1) wurden in jedem Filtrationszyklus 5 min nach Filtrationsbeginn je eine Rohwasser- und eine aktuelle Permeatprobe sowie 5 min vor Ende des Filtrationszyklus eine weitere Permeatprobe genommen. Da sich das Permeat verschiedener Zyklen im Permeatbehälter vermischte, wurden von diesen Versuchen keine Mischpermeatproben genommen. Die Versuche zum Filtrationsverhalten bei kontinuierlicher und diskontinuierlicher Dosierung wurden im ersten und im letzten Filtrationszyklus nach dem zuvor beschriebenen Schema beprobt; bei Versuchen mit längerer Aufenthaltsstrecke wurde die erste Probenahme nach 10 min durchgeführt. Bei einigen Versuchen erfolgte außerdem eine Beprobung des nach etwa 18 h stattfindenden Filtrationszyklus, die aufgrund der weitgehenden Übereinstimmung mit den Werten des letzten Zyklus bei späteren Versuchen weggelassen wurde. Im Verlauf eines der späteren Filtrationszyklen wurden zusätzliche Permeatproben genommen, um den zeitlichen Verlauf der Permeatqualität zu analysieren, wobei die Anzahl und die Zeit der Probenahmen dem jeweiligen Versuch angepasst waren. Zudem wurden am Ende der beprobten Filtrationszyklen eine Mischpermeatprobe genommen und das Rückspülwasser aufgefangen. Die CEB-Abwässer wurden bei jeder Reinigung beprobt.

Von jeder Probe wurden die UV-Absorption (SAK_{254} , spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm) und die Färbung (SAK_{436} , spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm) gemessen. Andere organische Summenparameter wie der organische Kohlenstoffgehalt (TOC, engl. *total organic carbon*), die spezifische UV-Absorption (SUVA) und die Oxidierbarkeit sowie wasserchemische Parameter wie die Leitfähigkeit und der pH-Wert wurden nur bei einigen Proben analysiert. Außerdem wurde für alle Szenarien außer Szenario E eine LC-OCD-Analyse eines Rohwassers und eines Permeats durchgeführt. Von Rohwasser- und Permeatproben der Versuche V00, V02, V10, V14, V17, V19, V20, V29, V31 und V37 wurde der Eisengehalt bestimmt. Alle Proben, die nicht sofort vermessen wurden, wurden bei 4 °C im Dunkeln gelagert. Im Folgenden werden die Durchführung der Messungen und die Bedeutung der Messwerte kurz erläutert.

SAK-Werte Die Messung der SAK-Werte wurde vor Ort mit einem Spektralphotometer (photoLab® 6600 UV-VIS, WTW, Weilheim) durchgeführt. Es wurden Quarzglasküvetten mit einer Weglänge des Lichts von 5 cm verwendet. Die Rohwasserproben wurden sowohl unfiltriert als auch nach Filtration über einen Membranfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm gemessen. Die Rückspülwässer wurden vor der Messung stets filtriert. Die UV-Absorption ist ein Maß für den organischen Stoffgehalt des Wassers. Sie wird von aromatischen und ungesättigten Strukturen verursacht. Da größere Moleküle einen höheren Anteil solcher Strukturen aufweisen, ist die UV-Absorptionsmessung tendenziell weniger empfindlich für kleinere Moleküle (Her u. a., 2002).

Die bei 436 nm gemessene Absorption wird vor allem durch gelb färbende Inhaltsstoffe, wie z. B. Huminstoffe, hervorgerufen (Grohmann, 2011). Der nach Filtration über einen 0,45 µm-Filter gemessene SAK₄₃₆ wird auch als wahre Färbung bezeichnet, der einer unfiltrierten Probe als scheinbare Färbung. Für weitere Details sei auf die Normen DIN 38404-3 und DIN EN ISO 7887 verwiesen.

TOC Die TOC-Messung wurde mit dem TOC-Analyzer TOC-VCSN (Shimadzu, Tokyo), der mit dem Autosampler ASI-V (Shimadzu, Tokyo) gekoppelt ist, an der TUHH durchgeführt. Das Verfahren beruht auf der vollständigen Umwandlung des organischen Kohlenstoffs zu CO₂ durch katalytische Oxidation bei 680 °C und anschließender Detektion mit einem nichtdispersiven Infrarotsensor (NDIR-Detektion).

SUVA Der Quotient von SAK₂₅₄ und TOC wird als spezifische UV-Absorption bezeichnet. Der SUVA-Wert ist ein Indikator für die Hydrophobizität der organischen Kohlenstoffverbindungen: hohe SUVA-Werte weisen auf einen großen Anteil hydrophober, hochmolekularer Verbindungen (z. B. Huminstoffe) hin. Je höher der SUVA-Wert, desto größer ist der flockbare Anteil des DOC (Edzwald u. Tobiasson, 1999; Matilainen u. a., 2010).

Oxidierbarkeit Die Oxidierbarkeit mit Kaliumpermanganat wurde in einem externen Auftragslabor (GBA, Pinneberg) nach DIN EN ISO 8467:1995 gemessen. Sie ist ein Maß für den leicht oxidierbaren Anteil der organischen Wasserinhaltsstoffe (Schlett u. a., 2010).

Leitfähigkeit Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte vor Ort mit einer TetraCon® 325 Messzelle (WTW, Weilheim), angeschlossen an ein LF 320 Leitfähigkeitsmessgerät (WTW, Weilheim). Die angegebenen Werte entsprechen der Leitfähigkeit bei einer Temperatur von 25 °C. Die Leitfähigkeit, als Maß für den Gehalt an gelösten Ionen, gibt in erster Linie über die Menge der anorganischen Wasserinhaltsstoffe Auskunft.

pH-Wert Zur pH-Messung wurde ein pH 340i-Messgerät (WTW, Weilheim) mit einer Glaselektrode (SI Analytics, Mainz) verwendet. Die Messungen wurden vor Ort durchgeführt.

Eisengehalt und Ionenanalyse Der Eisengehalt und die Ionenkonzentration (Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Aluminium) wurden in einem externen Auftragslabor (GBA, Pinneberg) bestimmt. Eisen-, Magnesium- und Calciumkonzentration wurden nach DIN EN ISO 11885 gemessen.

Durch den Vergleich des Eisengehaltes vor und nach der Flockung kann überprüft werden, ob Flockungsmittelrückstände im Permeat zu finden sind. Bivalente Kationen wie Calcium und Magnesium können die Flockung und das Membranfouling beeinflussen (siehe hierzu Kapitel 2).

LC-OCD-Analyse Die LC-OCD-Analyse erlaubt eine Fraktionierung und Quantifizierung des DOC nach dessen Größe. Dafür wird eine Größenausschlusschromatographie (SEC, engl. *size exclusion chromatography*) mit UV- (UVD), organischer Kohlenstoff- (OCD, engl. *organic carbon detection*) und organischer Stickstoffdetektion (OND, engl. *organic nitrogen detection*) durchgeführt. Aufgrund der geringeren Interaktion mit der stationären Phase

verlassen im Allgemeinen zuerst die größeren Moleküle die Säule. Die Form der Moleküle sowie intermolekulare Wechselwirkungen mit der Säule können zudem die Retentionszeit beeinflussen. Ein Teil des DOC verbleibt, vermutlich aufgrund starker hydrophober Wechselwirkungen, auf der Säule und wird daher nur im Bypass gemessen. Abbildung 3.3 zeigt ein typisches Chromatogramm eines Oberflächenwassers. Hierin sind Fraktion A Biopolymere (bspw. Polysaccharide, Proteine), Fraktion B Huminstoffe, Fraktion C sogenannte „building blocks“ (Huminstoff-Hydrolysate), Fraktion D niedermolekulare Säuren, Fraktion E niedermolekulare neutrale Stoffe (z. B. Alkohole, Ketone), Fraktion F Nitrat und Fraktion G Ammonium (Baghoth u. a., 2011; Huber u. a., 2011). Details zu dem Verfahren können Huber u. a. (2011) entnommen werden.

Für die LC-OCD-Analyse wurde die Trennsäule HW-50S (DOC Labor, Karlsruhe) verwendet. Der ON-Detektor wurde nicht eingesetzt; daher enthalten die gezeigten Chromatogramme nur UVD- und OCD-Signale.

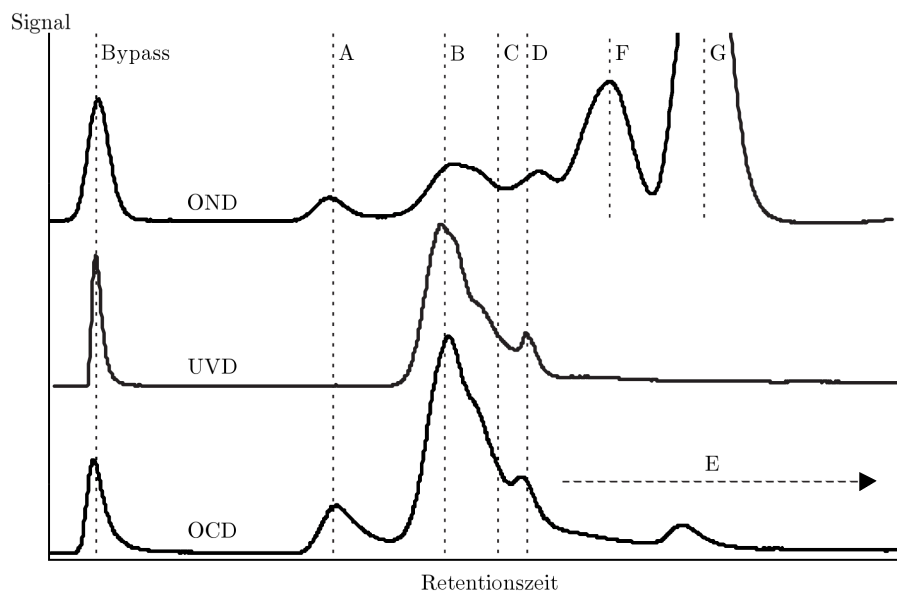


Abbildung 3.3 Beispiel eines LC-OCD-Chromatogramms eines Oberflächenwassers, verändert nach Huber u. a. (2011)

3.3 Datenauswertung

Die Onlinedaten wurden mit MATLAB[®] ausgewertet. Da die Wassertemperaturen während der Versuche mit 12 bis 16 °C relativ konstant waren, wurde keine Temperaturkorrektur der Permeabilität durchgeführt. Die ersten zwei und die letzte halbe Minute der Filtrationszyklen wurden nicht in die Auswertung einbezogen, um durch das Hoch- und Herunterfahren der Pumpe ggf. hervorgerufene Effekte auszuschließen. Als Start- und Endpermeabilitäten wurden die Mittelwerte der ersten bzw. letzten zwei Minuten (entsprechend zwölf Datenpunkten bei einem Aufzeichnungsintervall von zehn Sekunden) der jeweiligen Filtrationszyklen verwendet, um den Einfluss des Rauschens in den Daten zu verringern. Die zugehörigen Permeatvolumina wurden ebenfalls gemittelt.

3.3.1 Quantifizierung des Foulings mittels Unified Membrane Fouling Index

Es existieren eine Reihe von Fouling-Indizes, deren Sinn darin besteht, das Foulingpotenzial verschiedener Wässer auf eine einheitliche Weise zu quantifizieren. Am weitesten verbreitet sind der Silt Density Index (SDI, ASTM D4189) und der Modified Fouling Index (MFI) mit Mikro-, Ultra- bzw. Nanofiltrationsmembran. Sie werden durch Filtration mit einer Referenzmembran bei konstantem Druck ermittelt und basieren auf Hermias Modell zur Membranverblockung (Huang u. a., 2008). Das Manko dieser Indizes besteht darin, dass die tatsächlichen Betriebsbedingungen, wie z. B. die verwendete Membran und der Betrieb bei konstanter Flussrate, sowie der irreversible Anteil des Foulings nicht darin widerspiegelt werden, obwohl sie für den Anlagenbetrieb von Bedeutung sind (vgl. Abschnitt 2.2). Um diesen Nachteil zu überwinden und eine bessere Vorhersage des Foulings im größeren Maßstab durch Laborversuche zu ermöglichen, wurde der UMFI von Huang u. a. (2008) eingeführt. Dieser basiert auf einer überarbeiteten Version des Hermia-Modells, die auch auf die Filtration bei konstantem Fluss anwendbar ist. Dafür wurden die Annahmen getroffen, dass der Rückhalt der im Zulauf enthaltenen Stoffe nicht von der Filtrationszeit abhängt und die Deckschichtbildung der vorherrschende Foulingmechanismus ist. Nach Nguyen u. a. (2011) kann der UMFI auch auf der Grundlage des Widerstandsmodells interpretiert werden. Demzufolge ist das Fouling nicht auf einen bestimmten Mechanismus festgelegt; allerdings wird von einem linearen Anstieg des Filtrationswiderstandes mit dem filtrierte Permeatvolumen ausgegangen. Im Folgenden wird die Berechnung des UMFI erläutert; für eine von den jeweiligen Modellen ausgehende Herleitung sei auf die Veröffentlichungen von Huang u. a. (2008) und Nguyen u. a. (2011) verwiesen.

Um das Konzept des UMFI auf verschiedene Membranen und Betriebszustände anwendbar zu machen, ist die Betrachtung der normierten Permeabilität P' und des flächenspezifischen Permeatdurchsatzes V_s (in L/m²) sinnvoll. Um die normierte Permeabilität zu erhalten, wird die zu einem beliebigen Zeitpunkt t der Filtration vorliegende Permeabilität P auf eine geeignete Startpermeabilität P_0 bezogen:

$$P'(t) = \frac{P(t)}{P_0} = \frac{J(t)}{\text{TMP}(t)} \frac{\text{TMP}_0}{J_0}. \quad (3.1)$$

J bezeichnet hierin den auf die Membranfläche bezogenen Permeatfluss, d. h. den Flux. Der spezifische Permeatdurchsatz ist das kumulative, flächenbezogene Permeatvolumen zu einem beliebigen

Zeitpunkt. Bei reiner Deckschichtbildung bzw. einem linearem Anstieg des Filtrationswiderstandes (siehe Annahmen oben) kann der Verlauf der Permeabilität über den Permeatdurchsatz, unter Einführung des konstanten UMFI, folgendermaßen beschrieben werden:

$$P(t) = \frac{P_0}{1 + \text{UMFI } V_s(t)}, \quad (3.2)$$

woraus sich mit Gleichung 3.1 durch Umformung die lineare Gleichung

$$\frac{1}{P'(t)} = 1 + \text{UMFI } V_s(t) \quad (3.3)$$

ergibt. Gleichung 3.3 stellt die Grundlage für die Berechnung des UMFI aus den experimentell ermittelten Daten dar. Der UMFI kann durch lineare Regression von P' über V_s , mit oder ohne festgelegten y-Achsenabschnitt, bestimmt werden. Alternativ erfolgt die Berechnung aus der Start- und Endpermeabilität des jeweiligen Zyklus (Zwei-Punkt-Methode). Da stets von mehr oder weniger großen Abweichungen der Daten von der Modellgleichung ausgegangen werden muss, liefern die verschiedenen Methoden im Allgemeinen keine identischen Werte.

Der UMFI kann sowohl auf das Gesamtfouling als Summe aus reversiblen, hydraulisch irreversiblen und chemisch irreversiblen Fouling angewandt werden (UMFI_{ges}) als auch auf das hydraulisch (UMFI_{hi}) bzw. chemisch irreversible Fouling ($\text{UMFI}_{\text{CEB-NaOH}}$ bzw. $\text{UMFI}_{\text{CEB-H}_2\text{SO}_4}$). Der UMFI_{ges} wird aus den Daten eines Filtrationszyklus berechnet und beschreibt die Permeabilitätsabnahme zwischen zwei Rückspülungen. Für den UMFI_{hi} werden die Daten eines CEB-Zyklus, also mehrerer Filtrationszyklen und Rückspülungen, ausgewertet. Analog werden zur Berechnung des $\text{UMFI}_{\text{CEB-NaOH}}$ und des $\text{UMFI}_{\text{CEB-H}_2\text{SO}_4}$ die Daten mehrerer CEB-Zyklen herangezogen.

Die Berechnung der UMFI erfolgte mittels linearer Regression ohne Vorgabe des y-Achsenabschnittes¹.

Für jeden Filtrationszyklus wurde der UMFI_{ges} des Gesamtfouling aus den auf die Startpermeabilität des jeweiligen Filtrationszyklus normierten Permeabilitäten ermittelt. Im Falle der nicht-kontinuierlichen Dosierung wurden zudem jeweils ein UMFI_{ges} für den ersten und zweiten Teil der Dosierung bestimmt, wobei die Normierung auf die Startpermeabilität des Filtrationszyklus für beide Teile identisch war.

Da sich der Permeabilitätsrückgewinn durch die erste Rückspülung bei fast allen Versuchen wesentlich von dem Effekt späterer Rückspülungen unterschied, wurde der UMFI für das hydraulisch irreversible Fouling des ersten Filtrationszyklus gesondert berechnet ($\text{UMFI}_{\text{hi},0}$, siehe auch Abschnitt 4.3.2). In den UMFI_{hi} flossen daher nur alle Startpermeabilitäten ab dem zweiten Filtrationszyklus eines Versuches unter Normierung auf dessen Startpermeabilität ein (ein Versuch entspricht hier einem CEB-Zyklus).

Zur Beschreibung des chemisch irreversiblen Fouling nach der basischen Reinigung wurde der $\text{UMFI}_{\text{CEB-NaOH}}$ mit der Zwei-Punkt-Methode aus der Anfangspermeabilität des jeweiligen Versuches und der Startpermeabilität der Zwischenfiltration berechnet. Für den $\text{UMFI}_{\text{CEB-H}_2\text{SO}_4}$, der das chemisch irreversible Fouling nach basischer und saurer Reinigung beschreibt, wurden die Anfangspermeabilitäten des betrachteten und des darauffolgenden Versuches verwendet.

¹Die Zwei-Punkt-Methode wurde ebenfalls angewandt. Sie lieferte Ergebnisse, die denen der linearen Regression weitgehend ähnlich waren. Da die Regression gegenüber Schwankungen weniger empfindlich ist, werden die derart ermittelten Werte im Folgenden verwendet.

3.3.2 Korrelationsanalyse

Die Korrelationsanalyse ist eine häufig genutzte Methode, um den Zusammenhang zwischen zwei oder mehreren Variablen zu analysieren. Die Stärke des Zusammenhangs kann anhand sogenannter Korrelationskoeffizienten quantifiziert werden, die je nach Art der zu untersuchenden Daten und des ggf. vorliegenden Zusammenhangs unterschiedlich gut geeignet sind. In dieser Arbeit wird der Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman verwendet, der zur Beschreibung nicht-linearer, monotoner Zusammenhänge herangezogen werden kann (Chok, 2010; Kuckartz u. a., 2013). Zu dessen Berechnung werden den Daten Rangplätze z zugeordnet, die sich nach deren relativer Größe richten (höchster Wert: Rang 1, zweithöchster Wert: Rang 2 usw.). Im Fall gleichgroßer Werte wird allen betroffenen Werten der Mittelwert der nicht eindeutig zuzuordnenden Rangplätze zugewiesen. Für jede Beobachtung (hier jeden Versuch) wird die Differenz Δz der Rangplätze der untersuchten Variablen berechnet. Daraus ergibt sich Spearmans Korrelationkoeffizient r_S gemäß

$$r_S = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n \Delta z_i^2}{n(n^2 - 1)}, \quad (3.4)$$

wobei n die Anzahl der Datenpaare bezeichnet. Spearmans Korrelationskoeffizient kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen. Je größer der Betrag des Korrelationskoeffizienten, desto stärker der Zusammenhang zwischen den eingegangenen Variablen, wobei ein positiver Wert auf einen positiven Zusammenhang (wird eine Größe erhöht, steigt auch die andere), ein negativer Wert auf einen negativen Zusammenhang (wird eine Größe erhöht, nimmt die andere ab) hindeutet. Ein Korrelationskoeffizient von 0 bedeutet allerdings nicht zwangsläufig, dass es keine Korrelation zwischen den betrachteten Variablen gibt; es könnte ebenso ein nichtmonotoner Zusammenhang vorliegen.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Versuche dargestellt und aufbauend auf den zuvor erörterten theoretischen Hintergründen diskutiert. Zunächst werden die bei verschiedenen Brunnenschaltungen bereitgestellten Rohwässer anhand diverser organischer und anorganischer Parameter und den Ergebnissen der LC-OCD-Analyse charakterisiert (Abs. 4.1).

Durch den Vergleich der Zusammensetzung der organischen Stoffe in Rohwasser und Permeat wird der Einfluss der Flockung auf die verschiedenen Fraktionen des DOC untersucht. Die Beschreibung und Modellierung der durch unterschiedliche kontinuierliche FM-Dosierungen erreichbaren SAK-Verringerung schließt sich an (Abs. 4.2).

Im Abschnitt 4.3 werden der Einfluss der Betriebsparameter und der Wasserqualität auf das Gesamtfouling (4.3.1) und das hydraulisch bzw. chemisch irreversible Fouling (4.3.2) bei kontinuierlicher FM-Dosierung analysiert.

Die Ergebnisse der Versuche mit diskontinuierlicher bzw. stufenweiser FM-Dosierung werden in Abschnitt 4.4 vorgestellt. Zunächst wird die in diesen Versuchen erzielte SAK-Verringerung mit der bei kontinuierlicher FM-Dosierung zu erwartenden Verringerung verglichen und in Hinblick auf eine möglicherweise stattfindende Adsorption organischer Stoffe an der Deckschicht untersucht (4.4.1). Anschließend werden das Gesamtfouling (4.4.2) und das hydraulisch und chemisch irreversible Fouling (4.4.3) dem bei vergleichbaren Betriebsparametern und kontinuierlicher FM-Dosierung beobachteten Filtrationsverhalten gegenübergestellt.

4.1 Charakterisierung der Rohwässer

Das über den Versuchszeitraum bereitgestellte Rohwasser wurde bei verschiedenen Brunnenschaltungen gefördert (siehe Tabelle 3.1), die im Folgenden als Szenario A bis F bezeichnet werden (nach aufsteigender scheinbarer Färbung). Abbildung 4.1 zeigt Boxplots der SAK-Werte der unfiltrierten (links) und über $0,45\ \mu\text{m}$ filtrierten Rohwasser-Proben (rechts); in Abbildung 4.2 sind die gemessenen Leitfähigkeiten, pH-Werte, TOC, SUVA und die Oxidierbarkeit für die einzelnen Szenarien dargestellt (siehe Abb. 0.1 zur Boxplot-Darstellung). Darin sind die Messwerte aller 107 Rohwasserproben eingeflossen, von denen jedoch, abgesehen von den SAK-Werten, nicht immer alle Parameter bestimmt wurden.

Die SAK_{254} -Werte der filtrierten Proben entsprechen rund 96 bis 100 % der Werte der unfiltrierten Proben; bei der Färbung sind es ca. 79 bis 100 %. Je stärker die Färbung der Wässer, desto größer ist deren UV-Absorption; nur Szenario B bildet eine Ausnahme mit einer im Vergleich zu den anderen Szenarien höheren UV-Absorption. Die Färbungswerte der unfiltrierten Wässer der Szenarien D bis F überschreiten den in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001, Anlage 3) vorgegebenen Grenzwert von $0,5\ \text{m}^{-1}$ (zum Vergleich in Abbildung 4.1 gestrichelt eingezeichnet); die Färbung der Wässer der Szenarien B und C liegt knapp darunter.

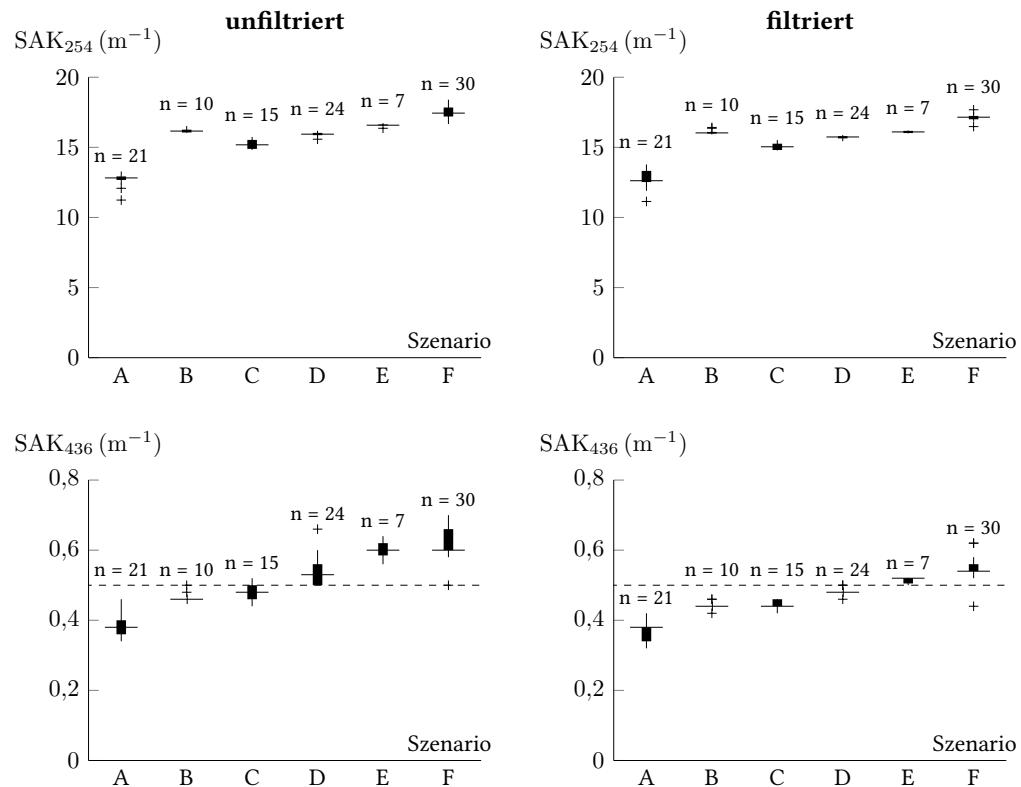


Abbildung 4.1 Charakterisierung der Rohwässer nach UV-Absorption und Färbung, links unfiltrierte Proben, rechts über 0,45 µm filtriert, mit Grenzwert für die Färbung nach der Trinkwasserverordnung bei $SAK_{436} = 0,5 \text{ m}^{-1}$

Die Oxidierbarkeit und der TOC nehmen mit steigender Färbung zu. Aufgrund des vergleichsweise hohen TOC fällt Szenario B auch hier auf. Die UV-Absorption scheint für diese Wässer somit ein besserer Indikator für den TOC zu sein als die Färbung.

Die pH-Werte der Wässer aller Szenarien sind sehr ähnlich und liegen bei ca. 7,7. Bis auf Szenario B mit rund 900 µS/cm weisen alle Szenarien weitgehend übereinstimmende Leitfähigkeiten von knapp 800 µS/cm auf. Da nur drei Messwerte für Szenario B vorliegen, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Abweichung auf Messungenauigkeiten beruht.

Im Hinblick auf die SUVA liegen die Werte der verschiedenen Szenarien in derselben Größenordnung. Szenario F scheint im Vergleich zu den anderen Wässern einen etwas höheren Wert von ungefähr 3,0 L/(mg m) aufzuweisen, Szenario A und B liegen mit etwa 2,6 L/(mg m) leicht unter dem Durchschnitt. Nach Edzwald u. Tobiason (1999) setzt sich der NOM von Wässern mit einer SUVA zwischen 2 und 4 L/(mg m) aus Huminstoffen und anderen organischen Stoffen verschiedener Molekulargewichte zusammen und weist keinen ausgeprägt hydrophoben oder hydrophilen Charakter auf. Bei der Flockung mit Eisensalzen kann mit einer DOC-Entfernung von etwas mehr als 25 bis 50 % gerechnet werden.

Die Ionenanalyse der Rohwässer ergab einen Calcium-Gehalt von 100 bis 120 mg Ca^{2+} /L.

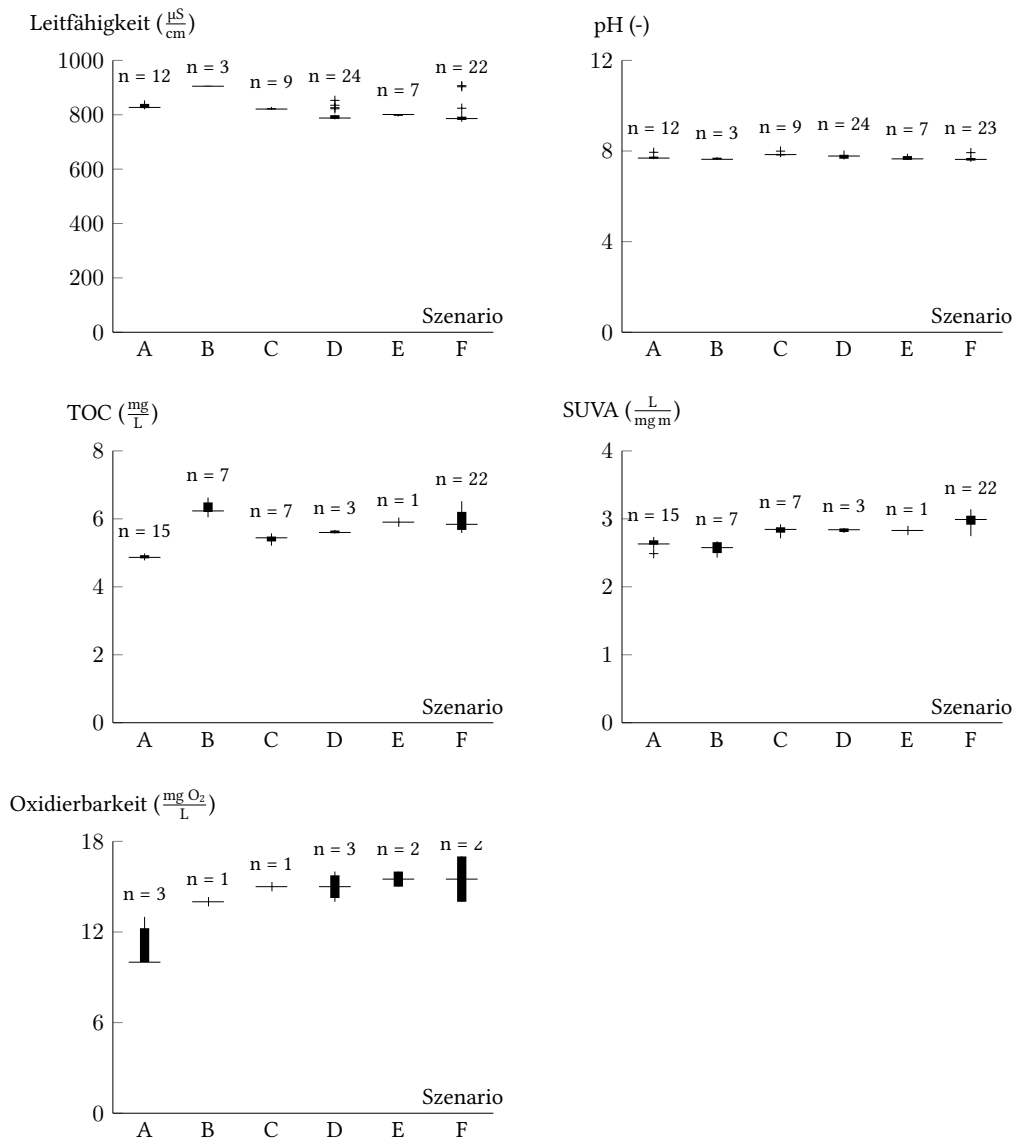


Abbildung 4.2 Charakterisierung der Rohwässer nach Leitfähigkeit, pH-Wert, TOC, SUVA und Oxidierbarkeit

Abbildung 4.3 zeigt die Ergebnisse der LC-OCD-Analyse ausgewählter Rohwasserproben verschiedener Szenarien. Die Proben wurden während der Versuche V00, V02, V10, V14, V19 und V26 genommen.

Von Szenario A wurden zwei Proben gemessen; die gute Übereinstimmung dieser Messungen ist ein Indiz für die Repräsentativität der Stichproben. Die Chromatogramme der Wässer sind in Hinblick auf den Verlauf sehr ähnlich; zwischen den einzelnen Szenarien bestehen vorwiegend

quantitative Unterschiede. Alle Wässer weisen einen ausgeprägten Huminstoffpeak mit „building blocks“ auf sowie einen kleineren Peak, der niedermolekularen Säuren zuzuordnen ist. In keinem der Wässer sind Biopolymere oder niedermolekulare neutrale Stoffe vorhanden (vgl. Abb. 3.3). Diese Stoffe können während der Untergrundpassage und dem Aufenthalt des Wassers im Grundwasserleiter biologisch abgebaut werden (Preuß u. Schminke, 2004). Die Huminstoffe und ihre Hydrolysate, die „building blocks“, sind für den Abbau schlechter zugänglich; vermutlich verbleiben sie deshalb als dominierende Fraktion des DOC im aufbereiteten Wasser. Die Peakhöhen der verschiedenen Szenarien spiegeln die oben beschriebenen Tendenzen der SAK- und TOC-Werte wider: Szenario B weist den höchsten OCD-Peak auf, wobei der UVD-Peak in etwa dem von Szenario F entspricht. Abgesehen von Szenario B sind die Peakhöhen nach der Färbung geordnet. Allgemein nimmt der UVD-Peak im Vergleich zum OCD-Peak mit steigender Retentionszeit, also kleinerer Molekülgröße, stärker ab. Dies ist ein typisches Bild, das sich aufgrund des höheren Anteils ungesättigter und aromatischer Strukturen in größeren Huminstoffmolekülen ergibt (vgl. Huber u. a., 2011).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass mit Ausnahme von Szenario B alle Szenarien in etwa die gleiche Zusammensetzung des DOC in unterschiedlicher Konzentration aufweisen. Wodurch die leichte Abweichung von Szenario B hervorgerufen wird, lässt sich allein anhand der Brunnenschaltungen (Tab. 3.1) und des Lageplans (Abb. 3.1) nicht ergründen. Eine genauere Betrachtung der hydrogeologischen Verhältnisse vor Ort könnte hierbei helfen; dies liegt jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Die hier gezeigten Charakterisierungen der Zuläufe stellen nur eine Momentaufnahme dar; vor allem die Konzentration und Zusammensetzung des DOC unterliegen sowohl kurzfristigen Schwankungen, die u. a. wetter- und jahreszeitlich bedingt sind, als auch den eingangs erwähnten langfristigen Trends (siehe Kapitel 1).

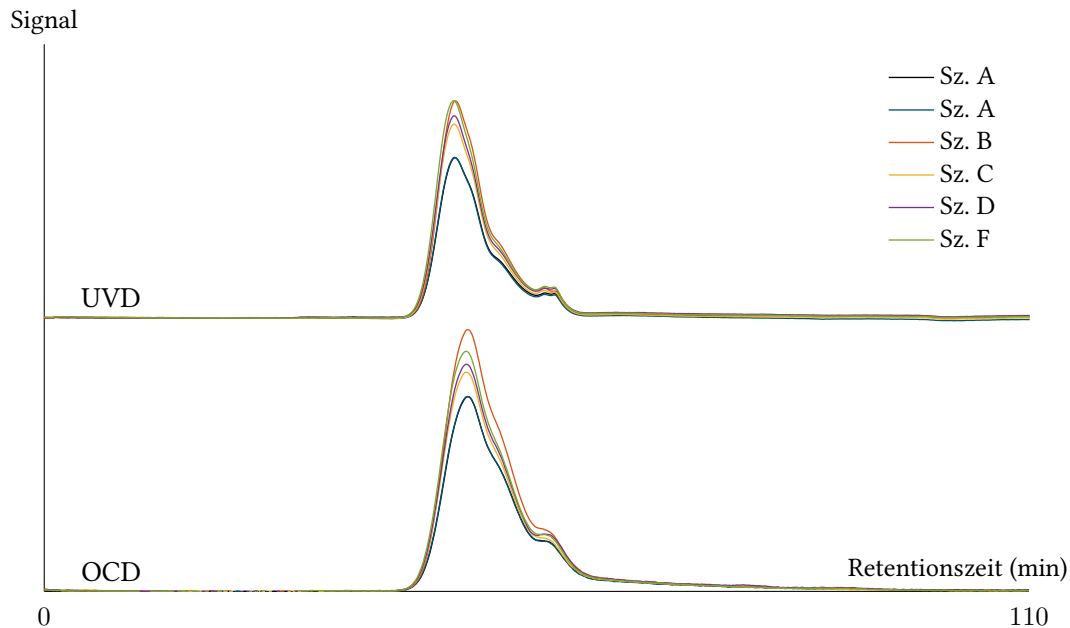


Abbildung 4.3 LC-OCD-Chromatogramm der Rohwässer verschiedener Szenarien

4.2 Veränderung der Permeatqualität durch die Flockung

Anhand der Stichproben kann keine wesentliche Veränderung des Eisengehaltes und der Ionenkonzentrationen durch das Membranhybridverfahren festgestellt werden. Dies spricht dafür, dass das Flockungsmittel vollständig umgesetzt wurde und es zu keinem Durchbruch von Eisen kam.

In Abbildung 4.4 sind die LC-OCD-Chromatogramme einiger Mischpermeate bei unterschiedlichen Szenarien und FM-Dosierungen zusammen mit dem Chromatogramm des jeweiligen Rohwassers zu sehen. Die Proben wurden während der Versuche V00, V02, V10, V14, V19 und V26 (kontinuierliche Dosierung, FM-Aufenthaltszeit: 68 s, Konzentration der FM-Dosierlösung: 4 g/L) jeweils im 14. Filtrationszyklus genommen; die FM-Dosierung lag bei 0 bis 4,5 mg Fe^{3+} /L.

Es ist zu erkennen, dass vor allem größere Huminstoffe durch die Flockung entfernt werden, was in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen ist (siehe z. B. Haberkamp u. a., 2007; Randtke, 1988). Beim Vergleich der UVD- und OCD-Signale wird zudem deutlich, dass die UV-Absorption stärker reduziert wird als der DOC. Auch dies ist ein typisches Phänomen bei der Flockung von NOM (Guigui u. a., 2002; Randtke, 1988), das aufgrund der besseren Flockbarkeit von hydrophoben Stoffen, die eine höhere UV-Absorption aufweisen, hervorgerufen wird und damit in enger Verbindung zu der bevorzugten Huminstoffentfernung steht (vgl. auch Zusammenhang von SUVA und Flockbarkeit in Edzwald u. Tobiason, 1999; Matilainen u. a., 2010). In Versuch V19 (Sz. D, unten links) wurde kein Flockungsmittel dosiert. Anhand der Übereinstimmung der Kurven des Rohwassers und des Permeats zeigt sich, dass die im Rohwasser enthaltenen Stoffe durch die hier verwendete Ultrafiltrationsmembran (MWCO: 100 kDa) nicht zurückgehalten werden.

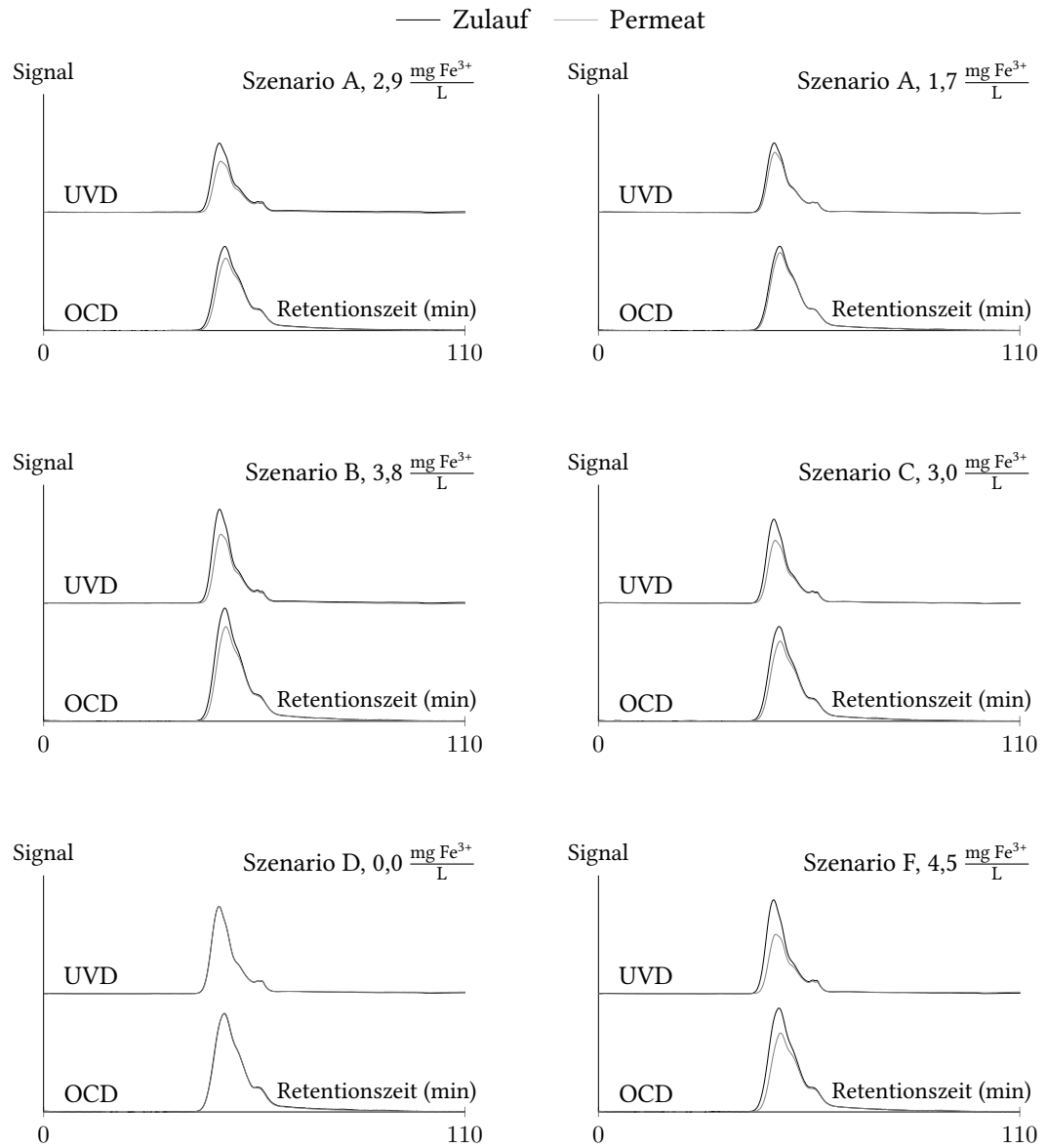


Abbildung 4.4 LC-OCD-Chromatogramme der Zuläufe und Permeate verschiedener Szenarien bei unterschiedlicher FM-Dosierung (Versuche V00, V02, V26, V10, V19 und V14)

Die Chromatogramme der zuvor betrachteten Permeate sind in Abbildung 4.5 zur besseren Vergleichbarkeit noch einmal gemeinsam abgebildet. Der für Szenario B charakteristische, im Verhältnis zur UV-Absorption hohe DOC ist auch nach der Flockung vorhanden, was im Vergleich mit Szenario D besonders deutlich wird. Die Verläufe aller anderen Szenarien sind qualitativ sehr ähnlich. Die Kurven der Szenarien A (1,7 mg Fe³⁺/L), C (3,0 mg Fe³⁺/L) und F (4,5 mg Fe³⁺/L) liegen sehr dicht beieinander. Je nach Szenario ist eine andere FM-Dosierung notwendig, um dieses Ergebnis zu erzielen. Aufgrund der unterschiedlich hohen DOC-Werte und UV-Absorptionen der ungeflockten Wässer bei einer ähnlichen Zusammensetzung des DOC ist dies zu erwarten (Chow u. a., 2008).

Insgesamt ist festzustellen, dass sich die Zusammensetzung des DOC durch die Flockung hin zu kleineren Stoffen mit niedrigerer UV-Absorption verschiebt. Die UV-Absorption ist somit nur bedingt als Indikator für den TOC geeignet (vgl. Her u. a., 2002), vor allem in Hinblick auf den Vergleich von Rohwasser und Permeat. Da bei dem in dieser Arbeit betrachteten Aufbereitungsproblem die Färbung im Mittelpunkt steht, ist dieser Umstand jedoch nur von untergeordneter Bedeutung. Die Färbung wird in erster Linie durch Huminstoffe hervorgerufen, die als große und relativ hydrophobe Moleküle bevorzugt durch die Flockung entfernt werden. Durch unterschiedliche FM-Dosierungen können trotz verschiedener Rohwasserqualitäten qualitativ und quantitativ ähnliche Zusammensetzungen des DOC im Permeat erreicht werden.

Die Ergebnisse der Versuche, in denen der Einfluss der FM-Dosierung auf die UV-Absorption und die Färbung bei unterschiedlichen Rohwasserqualitäten untersucht wurde (V01: Sz. A,

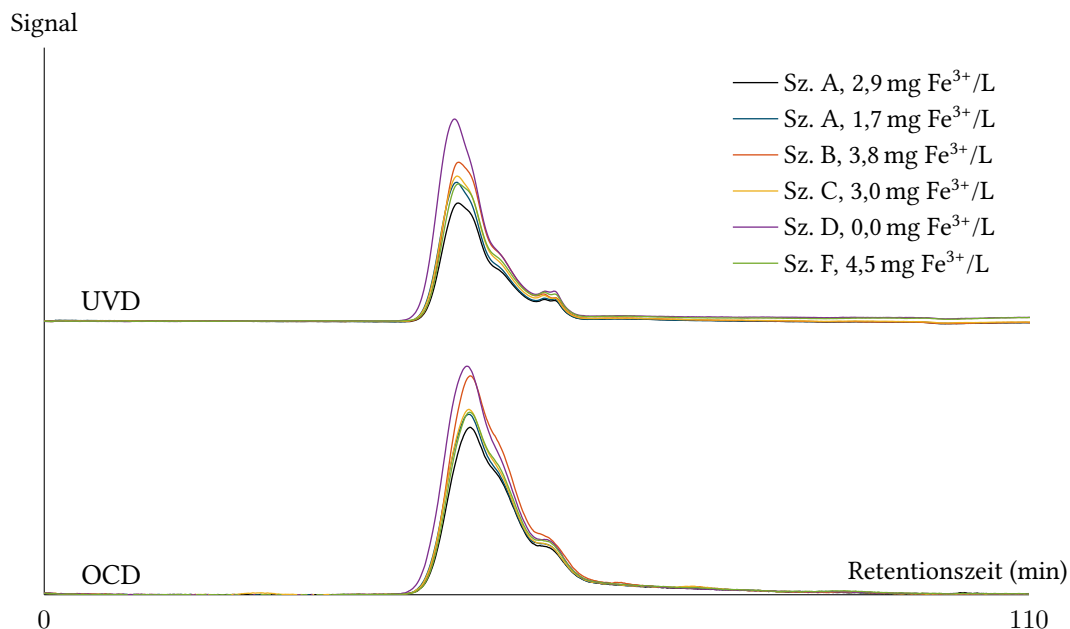


Abbildung 4.5 LC-OCD-Chromatogramm der Permeate verschiedener Szenarien bei unterschiedlicher FM-Dosierung (Versuche V00, V02, V26, V10, V19 und V14)

V08: Sz. C, V13: Sz. F, V25: Sz. B), sind in Abbildung 4.6 zu sehen: darin sind die UV-Absorption (links) und die Färbung (rechts) der unfiltrierten und über 0,45 µm filtrierten Rohwässer (schwarz bzw. weiß gefüllte Kreise) sowie der Permeatproben über die FM-Dosierung aufgetragen. Die Permeatproben wurden 5 min nach Beginn und 5 min vor Ende der Filtrationszyklen genommen (schwarz bzw. weiß gefüllte Dreiecke).

Der Zeitpunkt der Probenahme beeinflusste die Permeatqualität kaum, tendenziell sind die SAK-Werte der später genommenen Proben etwas niedriger. Es ist zu erkennen, dass die SAK-Werte im Permeat erwartungsgemäß mit höherer FM-Dosierung sinken. Die Abnahme scheint im untersuchten Bereich weitgehend linear zu sein. Eine Ausnahme stellen die zu Anfang des ersten Filtrationszyklus genommenen Permeatproben dar: Trotz abgeschalteter Flockung weisen sie geringere SAK-Werte als das Rohwasser und einige der späteren Permeate bei eingeschalteter Flockung auf. Auch bei allen anderen Versuchen unterschieden sich die Permeatproben aus dem jeweils ersten Filtrationszyklus nach einem CEB durchweg von späteren Proben durch niedrigere Werte. Ein möglicher Grund hierfür könnte die Adsorption von NOM-Bestandteilen an der frisch gereinigten Membran sein. Da dieser Effekt für die Entfernungsleistung im langfristigen Betrieb vernachlässigbar ist, werden die Daten aus dem ersten Filtrationszyklus bei den weiteren Betrachtungen zur SAK-Verringerung ausgelassen.

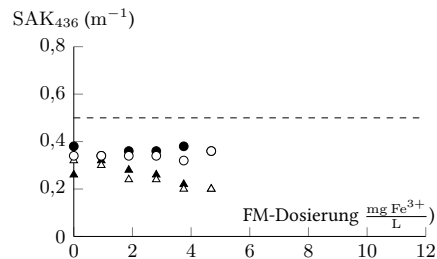
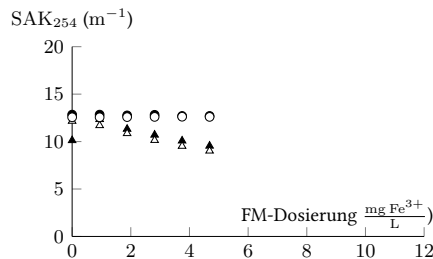
Zudem stellte sich im Laufe der Versuche heraus, dass bei späterer Messung der Färbung im Vergleich zur sofortigen Messung nach der Probenahme erhöhte Werte auftraten. Die Gründe hierfür sind bisher nicht geklärt. Möglicherweise treten strukturelle Veränderungen der Huminstoffe aufgrund der veränderten Bedingungen auf. Da der Eisengehalt im Permeat nur stichprobenweise untersucht wurde, kann ein Durchbruch von Eisen ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Dagegen spricht jedoch, dass kein wesentlicher Anstieg der UV-Absorption beobachtet wurde. Da die Messung bei den Versuchen V15 und V20-V22 definitiv mit größerer Verzögerung erfolgte, werden diese Daten im Folgenden nicht berücksichtigt.

Um die FM-Dosierung gezielt an schwankende Zulaufbedingungen anpassen zu können, ist es nötig, den Zusammenhang zwischen Rohwasser- und Permeat-SAK und der FM-Dosierung zu kennen. Dazu sind in Abbildung 4.7 die bei verschiedenen FM-Dosierungen erreichten UV-Absorption (links) und die Färbung (rechts) des Permeats bezogen auf die Rohwasserwerte für alle Versuche geplottet (oben). Zudem sind die relativen SAK-Werte im Permeat über die auf den TOC normierte FM-Dosierung aufgetragen (unten). Ergänzend zeigt die Abbildung 4.7 die mit dem im Folgenden erläuterten Modell berechneten Regressionskurven, deren Gleichung und Bestimmtheitsmaß R^2 ebenfalls angegeben sind.

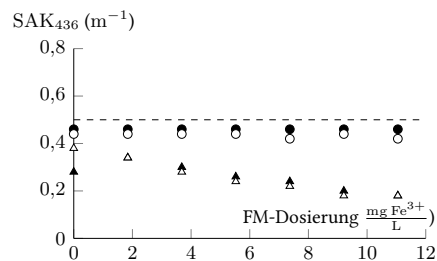
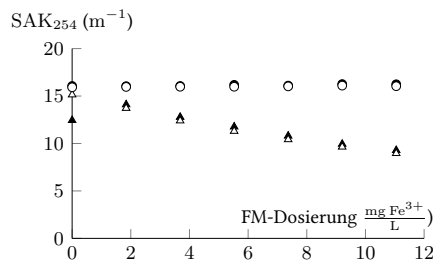
Die Unterschiede zwischen den Auftragungen über die normierte bzw. unnormierte FM-Dosierung sind nur gering, was vermutlich daran liegt, dass die Zusammensetzung der organischen Stoffe in den Rohwässern aller Versuche sehr ähnlich war (siehe Abschnitt 4.1). Die Färbung wird durch die Flockung stärker verringert als die UV-Absorption. Dies wurde z. B. auch von Guigui u. a. (2002) beobachtet. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass die Färbung vor allem durch Huminstoffe verursacht wird und diese, wie zuvor festgestellt, bevorzugt entfernt werden. Die Daten scheinen bei Dosierungen unter 6 mg Fe³⁺/L bzw. 1 mg Fe³⁺/mg TOC linear zu verlaufen. Bei hohen Dosierungen nimmt die Entfernung nur geringfügig zu; der Verlauf wird flacher. Bei Zugabe von mehr als ca. 12 mg Fe³⁺/L bzw. 2 mg Fe³⁺/mg TOC kommt es zu keiner wesentlichen

● Zulauf, unfiltriert ○ Zulauf, filtriert ▲ Permeat Anfang △ Permeat Ende

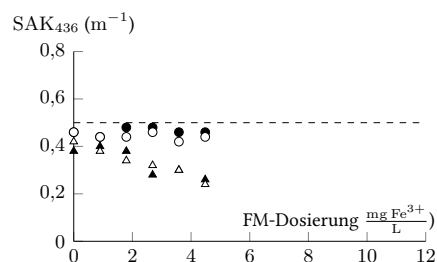
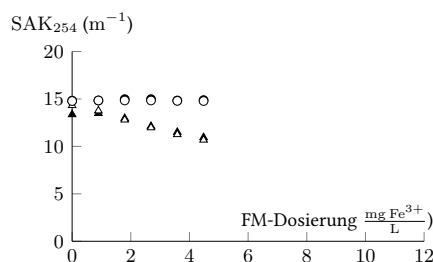
Szenario A



Szenario B



Szenario C



Szenario F

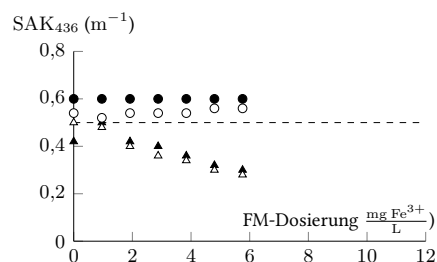
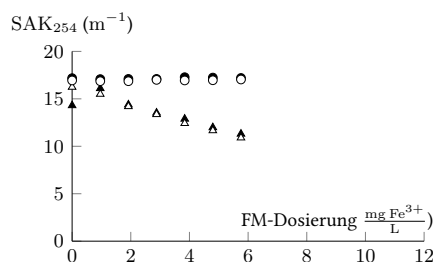


Abbildung 4.6 UV-Absorption (links) und Färbung (rechts) der Rohwässer und Permeate verschiedener Szenarien bei steigender Flockungsmitteldosierung (von oben nach unten V01: Sz. A , V25: Sz. B, V08: Sz. C und V13: Sz. F)

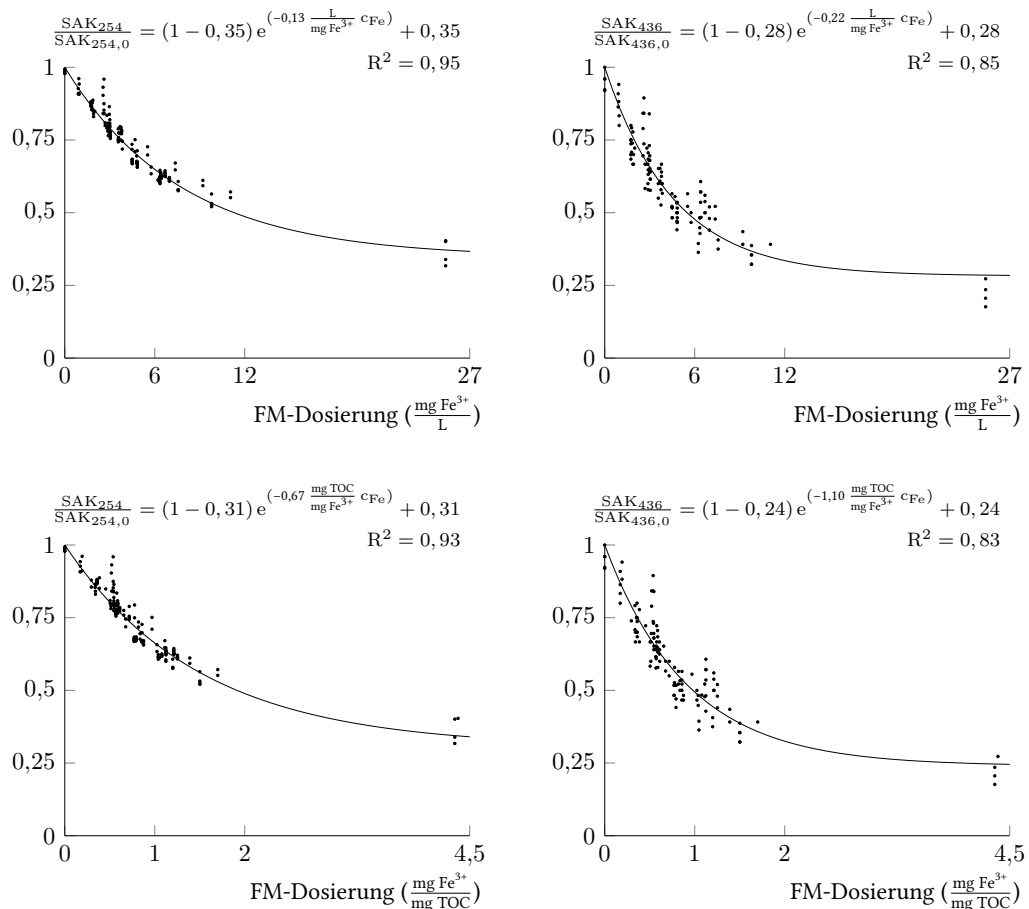


Abbildung 4.7 Auf das Rohwasser normierte UV-Absorption (links) und Färbung (rechts) im Permeat in Abhängigkeit der FM-Dosierung, oben absolut, unten auf den Rohwasser-TOC normiert (Daten aller Versuche außer V15 und V20-V22, ohne Proben aus dem ersten Filtrationszyklus und dem zweiten Teil der diskontinuierlichen Dosierung, $n = 184$); mit Regressionskurven der Daten, deren Gleichung und Bestimmtheitsmaß ebenfalls angegeben sind.

weiteren Verringerung der SAK-Werte. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Aussage Jekels (2004), demgemäß die optimale Dosierung für die DOC-Entfernung mit Eisensalzen bei 0,5 bis 2 mg Fe^{3+} /mg DOC und typische DOC-Entfernungsgrade im Bereich von 30 bis 70 % liegen. Edwards (1997) legt einen Zusammenhang zwischen dem SUVA-Wert des zu behandelnden Wassers und dem nicht durch Flockung zu entfernenden Anteil des DOC nahe. Dieser liegt in den durchgeführten Versuchen, gemessen an der Färbung und der UV-Absorption, bei rund 20 bzw. 30 % bei SUVA-Werten von ca. 2,6 bis 3 L/(m mg). Im Vergleich zu den von Edwards veröffentlichten Daten (siehe Edwards, 1997, Abb. 5) liegen diese Werte nahe der Trendlinie für Eisensalze und im Bereich der Streuung der gezeigten Messwerte. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass die DOC-Entfernung gegenüber der Verringerung der SAK-Werte kleiner ist (s. o.) und der nicht

flockbare Anteil des DOC somit vermutlich etwas höher ausfällt, als die SAK-Werte es vermuten lassen. Andererseits ist bei der höchsten hier verwendeten Dosierung von 25,4 mg Fe³⁺/L bzw. 4,4 mg Fe³⁺/mg TOC eventuell nicht die maximal mögliche Entfernung erreicht worden.

Um die bei einer bestimmten FM-Dosierung c_{Fe} resultierende UV-Absorption und Färbung abschätzen zu können, wurde eine Regression der Daten nach dem einfachen empirischen Modell

$$\frac{SAK}{SAK_0} = (1 - a)e^{-b c_{Fe}} + a \quad (4.1)$$

durchgeführt. Der Modellparameter a beschreibt den nicht durch die Flockung entfernbaren Anteil des jeweiligen SAK-Wertes. Für den entfernbaren Anteil $(1 - a)$ wird von einer exponentiellen Abnahme mit steigender FM-Dosierung ausgegangen, deren Rate durch den Modellparameter b quantifiziert wird. Wird die FM-Dosierung gleich Null gesetzt, liefert das Modell einen gegenüber dem Rohwasser unveränderten SAK-Wert. Der Einfluss der Membran auf die UV-Absorption und die Färbung des Permeates wird also nicht berücksichtigt. Angesichts der in Abbildung 4.7 gezeigten Daten ist das für die hier vorliegenden Verhältnisse eine akzeptable Näherung. Da wesentliche Einflussparameter, wie die Zusammensetzung des NOM des Rohwassers und Aspekte der technischen Umsetzung der Flockung, nur indirekt in das Modell einfließen, ist dessen Gültigkeit vermutlich auf die untersuchten Wässer und die verwendete Pilotanlage begrenzt. Eine leicht verständliche, einfach zu berechnende Beschreibung der Daten kann trotz dieser Einschränkungen in der Praxis nützlich sein, um das Verhalten des Prozesses einzuschätzen und eine erste Abschätzung der zum Erreichen einer bestimmten Färbung benötigten FM-Dosierung zu ermöglichen.

Die Anpassung der Modellparameter wurde auf Grundlage aller in Abbildung 4.7 eingezeichneten Daten (insgesamt 184 Datenpunkte) für die UV-Absorption und die Färbung jeweils in Abhängigkeit der absoluten und der auf den Rohwasser-TOC bezogenen FM-Dosierung durchgeführt. Eine Übersicht der angepassten Parameter a und b mit den jeweiligen Standardfehlern und den Bestimmtheitsmaßen ist zusammen mit der Angabe des untersuchten Bereichs der FM-Dosierung in Tabelle 4.1 zu finden.

Insgesamt beschreibt das Modell die Daten relativ gut, wie in Abbildung 4.7 zu sehen und an den Bestimmtheitsmaßen von 0,83 bis 0,95 zu erkennen ist. Die größere Verringerung der Färbung im Vergleich zur UV-Absorption wird auch im Modell widerspiegelt: der nicht flockbare Anteil

Tabelle 4.1 Untersuchter Bereich der FM-Dosierung, angepasste Modellparameter und Bestimmtheitsmaß für UV-Absorption und Färbung in Abhängigkeit der absoluten und der auf den Rohwasser-TOC bezogenen FM-Dosierung; Anzahl der eingeflossenen Datenpunkte: 184

Einheit	c_{Fe}		SAK ₂₅₄			SAK ₄₃₆		
	min	max	a	b	R ²	a	b	R ²
mg Fe ³⁺ /L	0	25,4	0,35±0,02	0,13±0,00	0,95	0,28±0,02	0,22±0,01	0,85
mg Fe ³⁺ /mg TOC	0	4,4	0,31±0,02	0,67±0,03	0,93	0,24±0,03	1,10±0,07	0,83

(Modellparameter a) liegt bei 29 bis 37 % für die UV-Absorption und bei 21 bis 30 % für die Färbung. Die steilere Abnahme des SAK_{436} kommt in den größeren Werten des Parameters b zum Ausdruck. Die höheren Bestimmtheitsmaße für die Modellierung der UV-Absorption resultieren aus der geringeren Streuung der Daten, welche auf die größere Genauigkeit der SAK-Messung bei 254 nm im Vergleich zur Messung bei 436 nm zurückzuführen ist. Die gemessene Färbung lag im unteren Messbereich des Photometers, weshalb der relative Messfehler größer als bei der Messung der UV-Absorption ist. Zudem ist der durch die zeitverzögerte Messung der Proben entstandene Fehler bei der Färbung stärker ausgeprägt. Da bei hohen FM-Dosierungen nur wenige Daten vorliegen, ist davon auszugehen, dass die Zuverlässigkeit des Modells in diesem Bereich geringer ist. Für die Praxis ist dies weniger relevant, weil bei der Verwendung von Eisen(III)-chlorid eine Zugabe von mehr als 12 mg Fe^{3+}/L ¹ in der Trinkwasseraufbereitung in Deutschland untersagt ist (Umweltbundesamt, 2012).

Obwohl weder das Szenario noch die Aufenthaltszeit zwischen FM-Zugabe und Filtration oder die Konzentration der FM-Dosierlösung bei der Modellierung der Daten berücksichtigt wurden, scheinen die gemessenen Werte und das Modell gut übereinzustimmen. Um eventuell durch einen der Parameter verursachte systematische Abweichungen von dem an alle Daten angepassten Modell erkennen zu können, sind in den Abbildungen 4.8 bis 4.10 die Daten nach den jeweiligen Parametern eingefärbt und zusammen mit dem gemeinsamen Modell dargestellt.

Unter den Szenarien (Abb. 4.8) fällt in der Auftragung gegen die absolute FM-Dosierung Szenario B durch tendenziell höhere SAK-Werte auf. In der Darstellung mit der auf den Rohwasser-TOC normierten FM-Dosierung ist dies nicht der Fall. Der durch den verhältnismäßig hohen TOC verursachte, niedrigere SUVA-Wert von Szenario B weist darauf hin, dass das Wasser höhere Anteile nicht bzw. schwer flockbarer organischer Verbindungen enthält. Durch die Normierung der FM-Dosierung auf den TOC kann dieser Unterschied zwischen den Wässern anscheinend weitgehend herausgerechnet werden.

Bezüglich der verschiedenen Aufenthaltszeiten (Abb. 4.9) ist keine eindeutige Aussage zu treffen. Die bei 61 bis 75 s gemessenen Werte streuen ober- und unterhalb der modellierten Kurven. Für Aufenthaltszeiten von 55 s und 121 s sind nur wenige Daten vorhanden, die tendenziell eher ober- bzw. unterhalb der nach dem Modell erwarteten SAK-Werte liegen. In dem untersuchten Bereich scheint der Einfluss der Aufenthaltszeit auf die Effizienz der Flockung insgesamt geringfügig zu sein. Bei kürzeren Aufenthaltszeiten ist eine unvollständige Flockung, insbesondere angesichts der kühlen Wassertemperatur, trotzdem wahrscheinlich (Duan u. Gregory, 2003; Krause, 2012; Lerch u. a., 2005).

Ob die Konzentration der FM-Dosierlösung 2 oder 4 g Fe^{3+}/L beträgt (Abb. 4.10) scheint die Permeatqualität nicht wesentlich zu beeinflussen. Bei größeren Konzentrationsunterschieden ist jedoch von einem Einfluss aufgrund der deutlicheren Unterschiede bei der Einmischung des Flockungsmittels auszugehen. Zum einen ist die lokale pH-Absenkung bei höheren Konzentrationen stärker ausgeprägt. Zum anderen verändert sich das Verhältnis der zu mischenden Volumenströme: je höher die Konzentration der FM-Dosierlösung desto geringer der zudosierte Volumenstrom und desto länger die zur vollständigen Vermischung benötigte Zeit (bei gleichen

¹Für andere Eisensalze liegt die Obergrenze bei 6 mg Fe^{3+}/L .

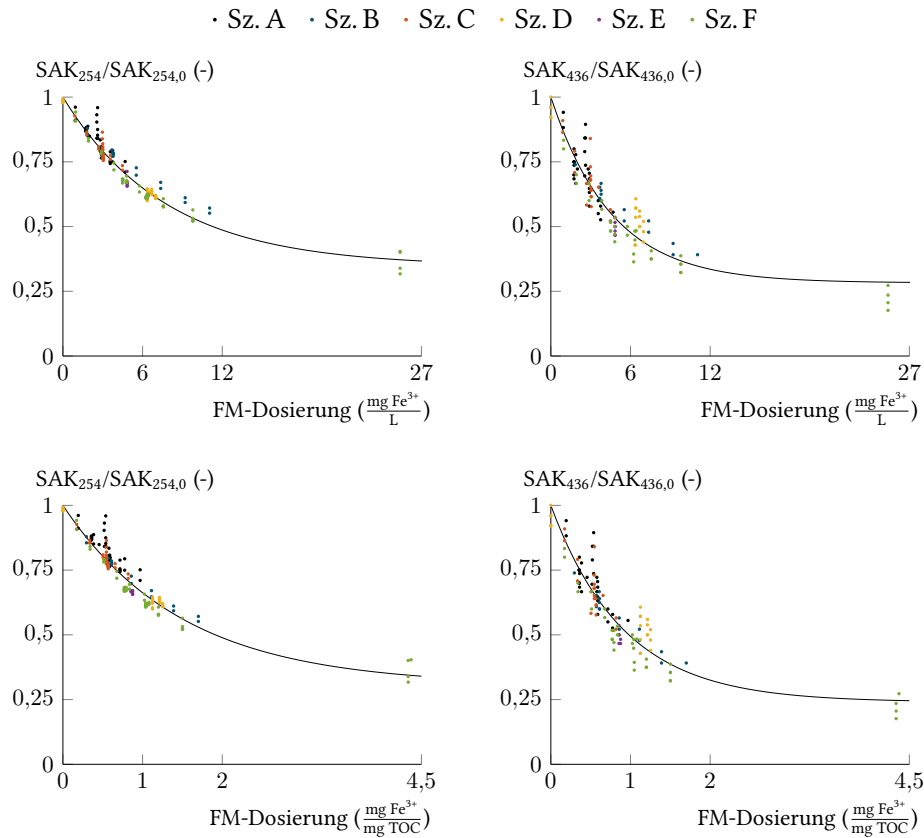


Abbildung 4.8 Modellerte und nach Szenario gekennzeichnete, gemessene Werte der auf das Rohwasser normierten UV-Absorption (links) und Färbung (rechts) im Permeat in Abhängigkeit der FM-Dosierung, oben absolut, unten auf den Rohwasser-TOC normiert

Strömungsverhältnissen). Beide Effekte beeinflussen die Kinetik der Flockung und damit die Größe und Stabilität der gebildeten Flocken (Dittmann, 1990; Duan u. Gregory, 2003).

Da einige Datensätze nur wenige, teilweise auf einen engen FM-Dosierungsbereich beschränkte Werte enthalten, können diese Betrachtungen nur Anhaltspunkte liefern und ersetzen eine weiterführende, systematische Untersuchung nicht.

Im Hinblick auf den Einfluss der Flockung auf die Permeatqualität können einige für die Praxis relevante Erkenntnisse aus den vorigen Betrachtungen zusammengefasst werden:

- (i) Je stärker die Färbung (bzw. die UV-Absorption) des Rohwassers ist, desto mehr Flockungsmittel muss dosiert werden, um einen bestimmten SAK-Wert im Permeat zu erreichen.
- (ii) Eine Dosierung von mehr als ca. $12 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{L}$ bzw. $2 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{mg TOC}$ führt zu keiner wesentlichen Verbesserung der Permeatqualität; die UV-Absorption und die Färbung werden bei dieser Dosierung voraussichtlich um rund 50 bzw. 70 % verringert.

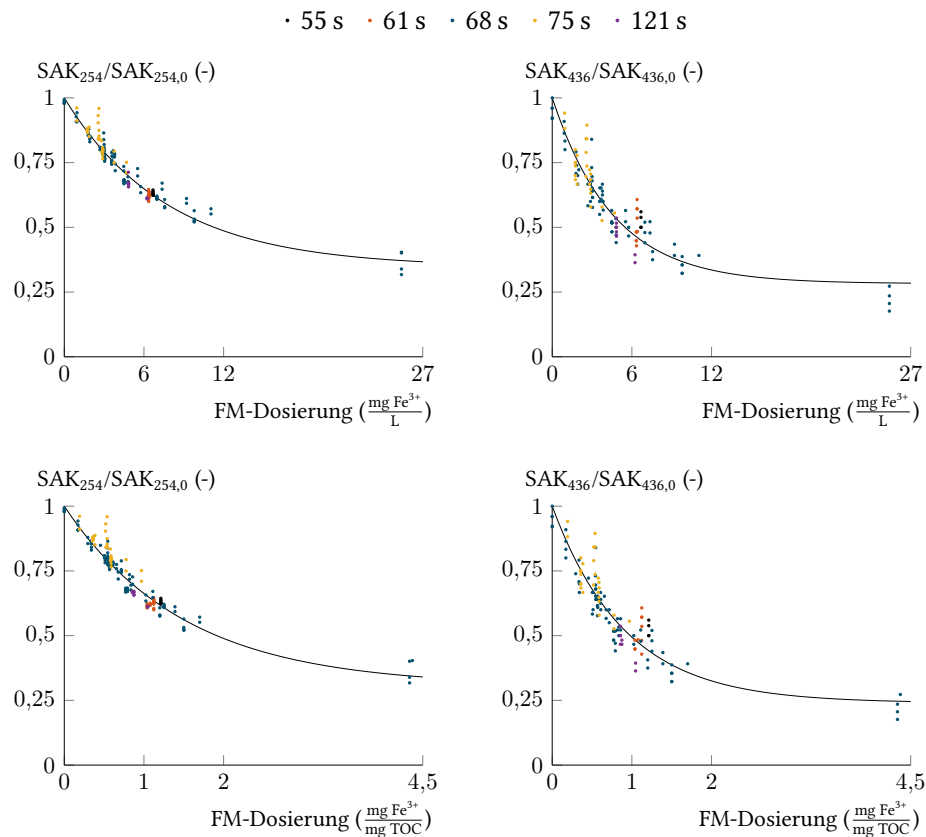


Abbildung 4.9 Modellerte und nach Aufenthaltszeit gekennzeichnete, gemessene Werte der auf das Rohwasser normierten UV-Absorption (links) und Färbung (rechts) im Permeat in Abhängigkeit der FM-Dosierung, oben absolut, unten auf den Rohwasser-TOC normiert

- (iii) Der auch bei hohen Dosierungen nicht flockbare Anteil der SAK-Werte liegt für die untersuchten Wässer vermutlich bei rund 21 bis 30 % für die Färbung und 29 bis 37 % für die UV-Absorption, was einer Verringerung von 75 bzw. 67 % entspricht.
- (iv) Da Huminstoffe durch die Flockung bevorzugt entfernt werden, nehmen Färbung und UV-Absorption stärker ab als der TOC. Zudem ist die Verringerung der Färbung größer als die der UV-Absorption.

Die in den Pilotversuchen ermittelten Daten lassen sich mit Hilfe eines einfachen empirischen Modells relativ gut beschreiben. Um unterschiedliche Zusammensetzungen des im Rohwasser enthaltenen TOCs zu berücksichtigen, empfiehlt sich die Verwendung von auf den Rohwasser-TOC normierten FM-Dosierungen. Die Flockung scheint im betrachteten Bereich gegenüber Veränderungen der Aufenthaltszeit zwischen Flockung und Filtration (55 bis 121 s) sowie der Konzentration der FM-Dosierlösung (2 bis 4 g Fe³⁺/L) nicht oder nur wenig empfindlich zu sein. Da die technische Umsetzung der Flockung einen großen Einfluss auf deren Effizienz haben

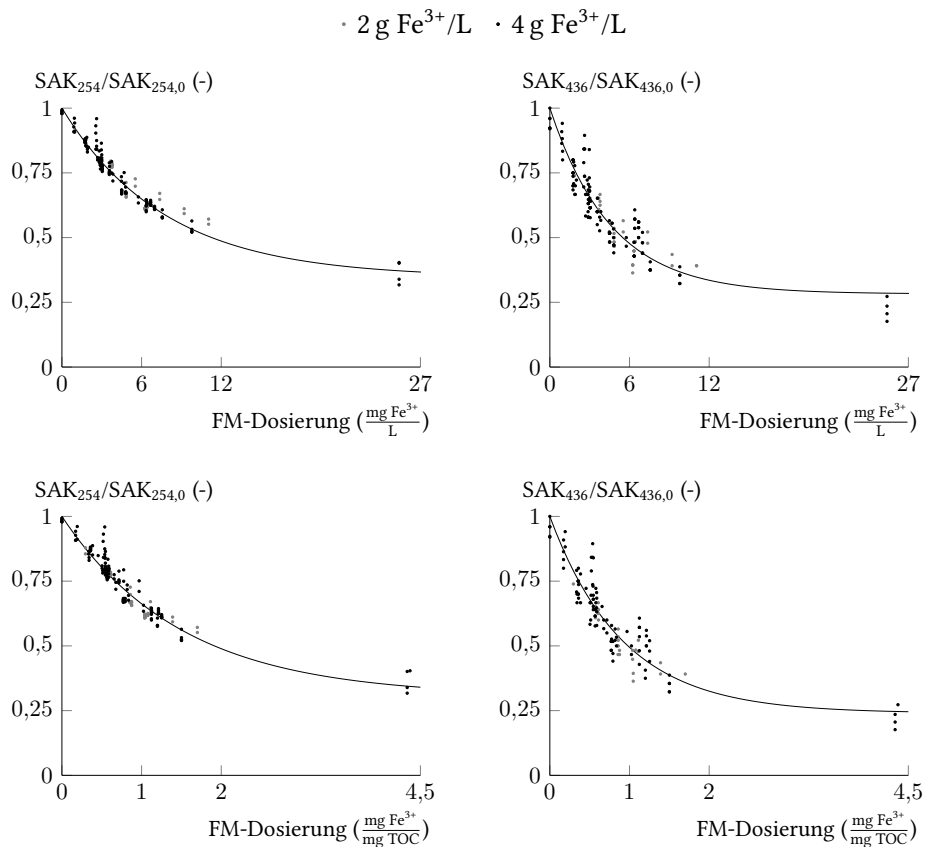


Abbildung 4.10 Modellerte und nach Konzentration der FM-Dosierlösung gekennzeichnete, gemessene Werte der auf das Rohwasser normierten UV-Absorption (links) und Färbung (rechts) im Permeat in Abhängigkeit der FM-Dosierung, oben absolut, unten auf den Rohwasser-TOC normiert

kann, ist jedoch offen, inwieweit die Ergebnisse auf veränderte Betriebsbedingungen, eine andere Anlage oder größere Maßstäbe übertragbar sind. Da das Modell auf Daten basiert, die üblicherweise im Anlagenbetrieb ermittelt werden, und die Anpassung der Modellparameter mit einem überschaubaren rechnerischen Aufwand verbunden ist, könnten diese gegebenenfalls für ein anderes System neu bestimmt werden.

Alternativ wäre auch die Anwendung eines komplexeren Modells interessant, um die erreichbare Entfernungsleistung unter veränderten Bedingungen besser abschätzen zu können. Der Einfluss der berücksichtigten Parameter könnte damit ohne zusätzliche Versuche abgebildet und die Modellierung als Grundlage für die Prozessoptimierung genutzt werden. Hierfür kämen beispielsweise das Modell von Edwards (1997) bzw. dessen erweiterte Version von Kastl u. a. (2004) in Frage, die eine Vorhersage des resultierenden DOC anhand der FM-Dosierung und des pH-Wertes ermöglichen. Beiden Modellen ist gemein, dass die Entfernung des flockbaren DOCs als Adsorption der DOC-Moleküle an der Metallhydroxidoberfläche des ausgefallenen Flockungsmittels nach Langmuir modelliert wird, wobei sich die Details der Modellierung unterscheiden. In dem Modell

von Edwards (1997) wird der nicht durch die Flockung entfernbare Anteil des DOC aus der SUVA des zu flockenden Wassers berechnet. Optional ist eine Anpassung aller oder eines Teils der sechs empirischen Konstanten des Modells anhand von Versuchen möglich. Um das Modell von Kastl u. a. (2004) anzuwenden, ist eine Anpassung aller fünf Konstanten empfehlenswert. Eine wesentliche Einschränkung ist allerdings, dass verschiedene Betriebsparameter nicht explizit in die Modellierung einbezogen werden. Die Optimierung der Prozessbedingungen ist daher anhand dieser Modelle nur bedingt möglich.

Eine quantitative Auswertung der LC-OCD-Daten könnte weitere interessante Erkenntnisse in Bezug auf den Charakter und die Entfernung verschiedener DOC-Fraktionen liefern. Chow u. a. (2008) und Xing u. a. (2012) konnten beispielsweise 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. Möglicherweise könnten davon ausgehend bestehende Modelle zur Vorhersage der SAK- bzw. DOC-Verringerung bei unterschiedlichen FM-Dosierungen weiterentwickelt werden, um die variierende Zusammensetzung des DOC im Rohwasser besser zu berücksichtigen.

4.3 Einfluss der Betriebsbedingungen und der Wasserqualität auf das Fouling

Im folgenden Abschnitt werden der Einfluss der Flockungsparameter und der Wasserqualität auf das Gesamtfouling innerhalb eines Filtrationszyklus sowie auf das längerfristige, hydraulisch bzw. chemisch irreversible Fouling bei kontinuierlicher FM-Dosierung analysiert.

In den Abbildungen 4.11 und 4.12 ist die auf die Startpermeabilität des ersten Filtrationszyklus (Anfangspermeabilität) des Versuches normierte Permeabilität über das spezifische Permeatvolumen für alle Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (außer V00-V07²) aufgetragen. Die senkrechten Linien ergeben sich durch den negativen TMP während der Rückspülung und markieren gewissermaßen das Ende eines Filtrationszyklus.

Den Permeabilitätsverläufen aller Versuche ist gemein, dass die Startpermeabilität der jeweiligen Filtrationszyklen vom ersten zum zweiten Filtrationszyklus relativ deutlich abnimmt und sich im weiteren Verlauf in etwa auf dem erreichten Niveau hält. Mögliche Gründe für diesen initialen Permeabilitätsverlust werden in Abschnitt 4.3.2 ausführlich diskutiert. Darüber hinaus ist festzustellen, dass die Permeabilitätsabnahme innerhalb der Filtrationszyklen in den einzelnen Versuchen eine ähnliche Steigung aufweist. Das Gesamtfouling, und damit der $UMFI_{ges}$, ist also über einen Versuch relativ konstant. Der erste Filtrationszyklus von V14 bildet aufgrund der ausgefallenen FM-Dosierung eine Ausnahme; die Steigung ist in diesem Zyklus geringer als in den darauffolgenden. Interessant ist, dass das ausschließlich durch im Rohwasser enthaltene Stoffe verursachte Fouling des ersten Zyklus von V14 und des gesamten Versuchs V19, in dem kein Flockungsmittel dosiert wurde, fast vollständig hydraulisch irreversibel ist.

²Da ein Einfluss des angelösten Silikons des segmentierten Moduls auf das Foulingverhalten nicht ausgeschlossen werden kann, werden die Daten aus den Versuchen mit diesem Modul (V01-V06) in die folgenden Betrachtungen nicht einbezogen. Auch der erste Versuch mit dem neuen Modul (V07) wird aufgrund des abweichenden Verhaltens der frischen, unkonditionierten Membran ausgeschlossen.

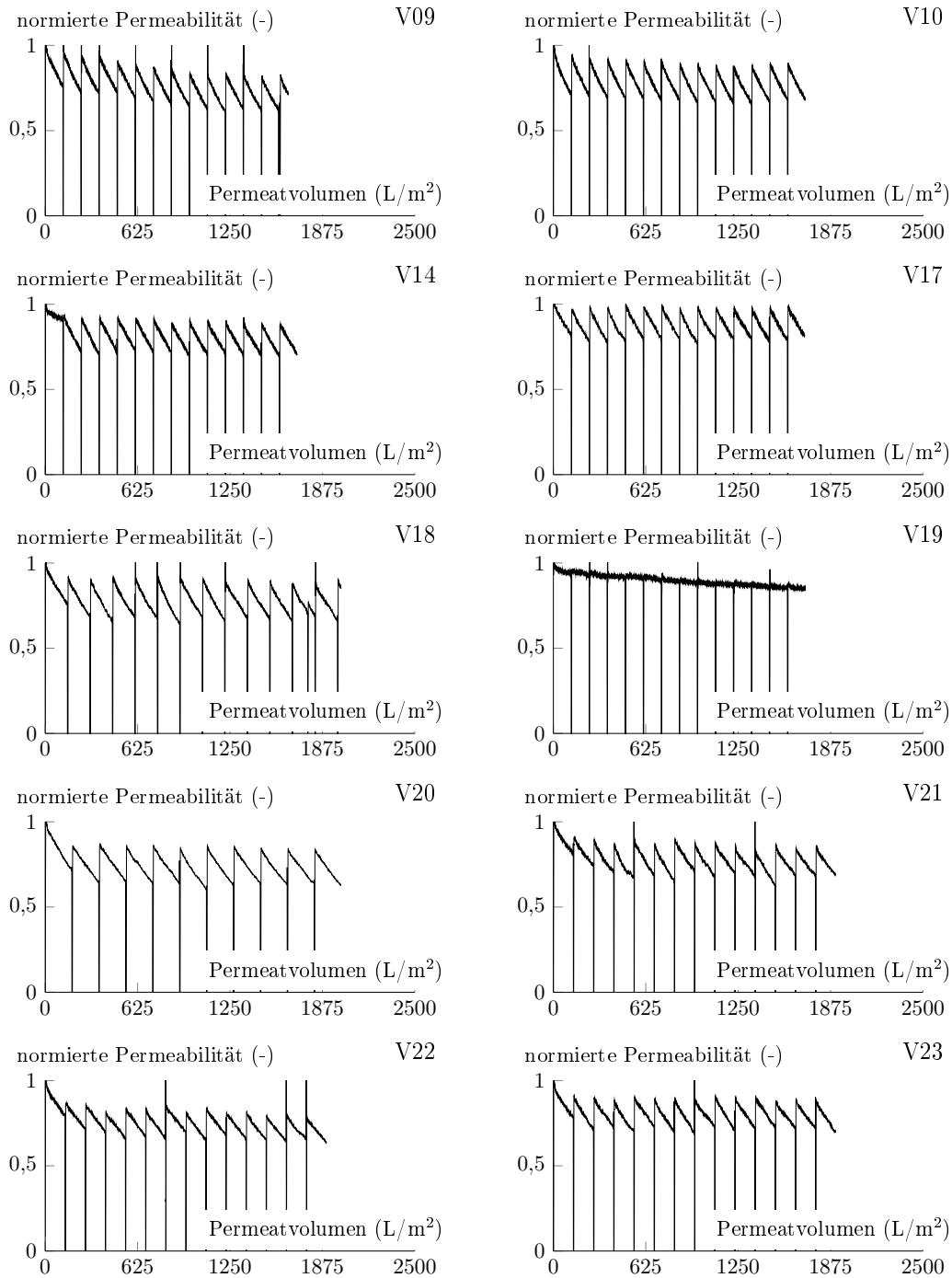


Abbildung 4.11 Verlauf der auf die Anfangspermeabilität des Versuches normierten Permeabilität über das spezifische Permeatvolumen der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (bis V23); gleitender Durchschnitt der Daten von jeweils 2 min

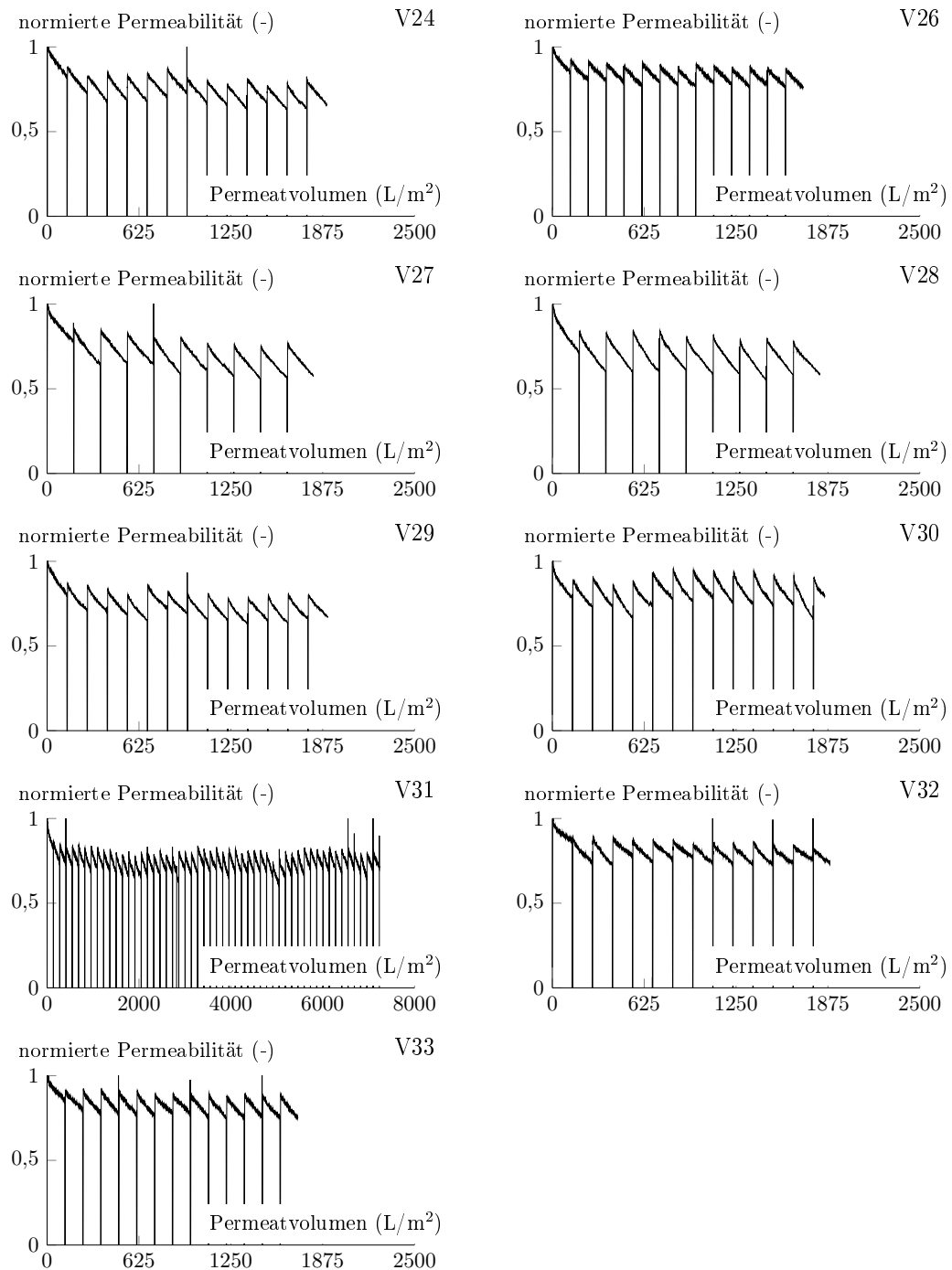


Abbildung 4.12 Verlauf der auf die Anfangspermeabilität des Versuches normierten Permeabilität über das spezifische Permeatvolumen der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (ab V24); gleitender Durchschnitt der Daten von jeweils 2 min

Um die Versuche hinsichtlich verschiedener Parameter vergleichen zu können, ist es sinnvoll, diese in jeweils einer möglichst aussagekräftigen Größe zusammenzufassen.

Da die Ultrafiltration nur einen geringen Teil der Wasserinhaltsstoffe zurückhält (vgl. Abschnitt 4.2), wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die Beschaffenheit des Wassers nach der Flockung in etwa der des Permeates entspricht. Das Foulingpotenzial durch NOM der Wässer wird daher anhand der UV-Absorption des Permeates abgeschätzt, wobei für jeden Versuch der Medianwert aller Proben (außer denen aus dem ersten Filtrationszyklus, zur Begründung siehe Abschnitt 4.2, S. 34) berechnet wurde. Dies entspricht im Prinzip der vereinfachenden Vorstellung, unterschiedliche SAK_{254} -Werte könnten als unterschiedliche Konzentrationen derselben Mischung organischer Stoffe interpretiert werden. Da sich die Anteile der einzelnen Fraktionen am TOC durch die Flockung verändern und das Ausmaß der Veränderung von der FM-Dosierung abhängt, trifft dies nur eingeschränkt zu. Aufgrund der einfachen Messung der UV-Absorption gegenüber der aufwändigeren Durchführung einer LC-OCD-Analyse und dem begrenzten Wissen über das Foulingpotenzial einzelner Fraktionen des TOC in Kombination mit der genutzten Membran ist dieses Vorgehen im Rahmen der vorliegenden Arbeit dennoch sinnvoll.

Aufgrund schwankender Anfangspermeabilitäten und der unterschiedlichen Entwicklung des Foulings unterschieden sich die Druckniveaus der einzelnen Versuche. Dies wird anhand des aus den Medianwerten des TMPs der jeweiligen Filtrationszyklen gebildeten Mittelwertes erfasst. Zur Quantifizierung des Foulings wird der in Abschnitt 3.3.1 beschriebene UMFI herangezogen. Zusätzliche problemspezifische Vergleichsgrößen werden im weiteren Verlauf bei Bedarf eingeführt.

4.3.1 Gesamtfouling

Der $UMFI_{ges}$ beschreibt die Abnahmerate der Permeabilität bzw., bei konstantem Flux, die Zunahmerate des TMP während eines Filtrationszyklus und ist damit kennzeichnend für das Gesamtfouling. Dieses ist die Summe aus reversiblen und irreversiblen Fouling, das sowohl durch Deckschichtbildung als auch durch Porenverengung und -verblockung verursacht wird. Der TMP setzt sich somit im Wesentlichen aus dem durch die Deckschicht hervorgerufenen Druckverlust Δp_{DS} und dem durch die verschmutzte Membran hervorgerufenen Druckverlust Δp_M sowie durch sonstige Druckverluste $\Delta p_{sonstige}$ (darin enthalten ist z. B. der hydraulische Druckverlust des leeren Membranmoduls und der durchströmten Teile) zusammen:

$$TMP = \Delta p_{DS} + \Delta p_M + \Delta p_{sonstige}. \quad (4.2)$$

Potenzielle Einflüsse sind somit alle Größen, die die Bildung und Eigenschaften der Deckschicht bestimmen, sowie die Menge und der Charakter der Stoffe, die in der Größenordnung der Membranporen sind. Letzteres wird, wie oben erläutert, anhand des Medians der UV-Absorption des Permeates quantifiziert.

Bei abgeschalteter FM-Dosierung (hier: V19, Sz. D) wird das Gesamtfouling ausschließlich durch Huminstoffe und andere Bestandteile des NOM verursacht. Der $UMFI_{ges}$ des Versuches V19 war mit einem Median von $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{L}$ im Vergleich zu den anderen Versuchen, in denen er im Bereich von $10,4 \cdot 10^{-4}$ bis $53 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{L}$ lag, niedrig. Je nach Rohwasserqualität wird sich der

durch ungefloktetes Wasser verursachte UMF_{ges} vermutlich unterscheiden. Da das Gesamtfouling anscheinend von dem durch die Deckschicht verursachten Druckverlust dominiert wird und die Membran im hier betrachteten Anwendungsfall zur Abtrennung der Flocken eingesetzt wird, ist dieser Sonderfall weniger relevant. Interessant ist allerdings, ob die im Permeat enthaltenen Stoffe auch beim Einsatz der Flockung eine, wenn auch nur untergeordnete, Rolle für das Gesamtfouling spielen; auf diesen Aspekt wird später eingegangen.

Um die durch die Deckschicht hervorgerufene Permeabilitätsabnahme unter Berücksichtigung verschiedener Betriebsbedingungen zu analysieren, folgen zunächst einige theoretische Überlegungen. Der Druckverlust bei der langsamen Durchströmung der Deckschicht kann nach Darcy aus der Leerrohrgeschwindigkeit u , der Deckschichthöhe H , dem spezifischen Widerstand der Deckschicht α (in m^{-2}) und der dynamischen Viskosität η des Fluids berechnet werden (Lage, 1998):

$$\Delta p_{DS} = uH\eta\alpha. \quad (4.3)$$

Der Widerstand der Deckschicht hängt zum einen von der Beschaffenheit der abgelagerten Partikel, wie Form, Größe und Porosität, ab. Diese können u. a. von den Flockungsparametern beeinflusst werden. Zum anderen kann die Kompression der Deckschicht je nach TMP unterschiedlich ausgeprägt sein (siehe z. B. Guigui u. a., 2002; Heijman u. a., 2005). Die Leerrohrgeschwindigkeit entspricht für die radiale Durchströmung dem Flux, für die axiale Durchströmung dem auf die Kapillarquerschnittsfläche bezogenen Volumenstrom:

$$u = \begin{cases} J & \text{radial} \\ \frac{4JA_M}{\pi d^2} & \text{axial,} \end{cases} \quad (4.4)$$

worin d den Innendurchmesser der Kapillaren bezeichnet. Ein weitverbreiteter, wenn auch umstrittener (Geertsma, 1974; Lage, 1998) Parameter zur Überprüfung der Gültigkeit der Darcy-Gleichung (Gl. 4.3) in einem bestimmten Anwendungsfall ist eine speziell definierte Reynoldszahl³,

$$Re_K = \frac{u}{\eta\alpha^{0,5}}, \quad (4.5)$$

die kleiner als 0,1 sein sollte. Für die radiale Durchströmung bei dem höchsten in den Versuchen verwendeten Flux von 120 LMH und einer Temperatur von 16 °C (geringste Viskosität) würde die Reynoldszahl den Wert von 0,1 bei einem Deckschichtwiderstand $< 9 \cdot 10^4 \text{ m}^{-2}$ annehmen. Für die axiale Durchströmung gilt dies für Widerstände $< 3,7 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$. Die in der Literatur berichteten Werte für Eisenhydroxid-Flocken liegen im Bereich von ca. $2 \cdot 10^{16}$ bis $5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ (vgl. z. B. Guigui u. a., 2002; Heijman u. a., 2005; Judd u. Hillis, 2001), also deutlich über den minimalen Widerstandswerten für die hier vorliegenden radialen und axialen Strömungsgeschwindigkeiten. Zudem tritt die maximale axiale Strömungsgeschwindigkeit nur am Anfang der Kapillaren auf, weil der Volumenstrom aufgrund des austretenden Permeats über die Kapillarlänge abnimmt. Daher wird

³Hierbei handelt es sich nicht, wie die Bezeichnung Reynoldszahl vermuten lässt, um das Verhältnis von Trägheitskräften zu viskosen Kräften; die Zahl hat keine physikalische Bedeutung. Für Details zu diesem Thema siehe z. B. Lage (1998).

im Folgenden angenommen, dass die Durchströmung der Deckschicht näherungsweise mit der Darcy-Gleichung beschrieben werden kann.

Unter der Voraussetzung, dass während eines Versuches der Deckschichtwiderstand, der Flux und die Viskosität des Fluides zeitlich und räumlich konstant sind und nur die Höhe der Deckschicht und entsprechend der Druckverlust variieren, ergibt sich für die Ableitung der Darcy-Gleichung nach dem filtrierten Permeatvolumen V_P :

$$\frac{d\Delta p_{DS}}{dV_P} = u \frac{dH}{dV_P} \eta \alpha. \quad (4.6)$$

Da der Großteil der Wasserinhaltsstoffe nicht von der Membran zurückgehalten wird (siehe Abschnitt 4.2) und diese wesentlich kleiner als die Flocken sind und sich somit voraussichtlich in die Deckschicht einlagern, kann der Beitrag dieser Stoffe zum Deckschichtvolumen vernachlässigt werden. Bei einem homogenen Anwachsen der Deckschicht lässt sich die Zunahme der Deckschichthöhe $\frac{dH}{dV_P}$ aus dem Produkt von FM-Dosierung und Flockenvolumen pro zugegebener FM-Masse v_{Fl} (in $\text{m}^3/\text{kg Fe}^{3+}$) bezogen auf die Membranfläche berechnen:

$$\frac{dH}{dV_P} = \frac{c_{Fe} v_{Fl}}{A_M}. \quad (4.7)$$

Wird vereinfachend angenommen, dass sich der Druckverlust über die Membran, der durch Porenverblockung und -verengung und Kompaktierung der Membran im Laufe der Filtration ansteigt, im Verhältnis zu dem durch die Deckschicht hervorgerufenen Druckverlust nur geringfügig ändert, und alle sonstigen Druckverluste konstant sind, gilt mit den Gleichungen 4.6 und 4.7 näherungsweise

$$\frac{dTMP}{dV_P} = u \frac{c_{Fe}}{A_M} \eta \alpha v_{Fl}. \quad (4.8)$$

Für den Zusammenhang zwischen dem UMFI_{ges} und dem TMP bei konstantem Flux ergibt sich aus der Definition der normierten Permeabilität (Gleichung 3.1) und der Gleichung zur Berechnung des UMFI_{ges} (Gleichung 3.3)

$$\text{TMP} = \text{TMP}_0 + \text{UMFI}_{\text{ges}} \frac{\text{TMP}_0}{A_M} V_P \quad (4.9)$$

und durch Ableitung nach dem Permeatvolumen

$$\frac{dTMP}{dV_P} = \text{UMFI}_{\text{ges}} \frac{\text{TMP}_0}{A_M}. \quad (4.10)$$

Gleichsetzen der Gleichungen 4.8 und 4.10 liefert die Beziehung

$$\text{UMFI}_{\text{ges}} \text{TMP}_0 = c_{Fe} u \eta \alpha v_{Fl}, \quad (4.11)$$

worin lediglich der Deckschichtwiderstand und das spezifische Flockenvolumen unbekannt sind. Diese werden zum massenbezogenen Widerstand α' (in m/kg) zusammengefasst.

In Anlehnung an Gleichung 4.11 ist in Abbildung 4.13 der mit dem jeweiligen Start-TMP multiplizierte $UMFI_{ges}$ über die mit der Viskosität⁴ und dem Flux multiplizierte FM-Dosierung, als Boxplot der Werte aller Filtrationszyklen eines Versuches, aufgetragen. Die Darstellung entspricht sinngemäß einer Auftragung des TMP-Anstiegs während der Filtration (in $\text{Pa}/\text{m}^3_{\text{permeat}}$) über die flächenbezogene FM-Dosierrate ($c_{Fe}u$ in $\text{mg Fe}^{3+}/(\text{h m}^2)$). Die Medianwerte sind als weiße Punkte dargestellt (siehe auch Abb. 0.1 zur Boxplot-Darstellung). In die Abbildung sind neben den Daten der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung auch Daten aus Versuchen mit stufenweiser Dosierung eingeflossen. Dazu wurde der $UMFI_{ges}$ für den ersten Teil der stufenweisen Dosierung gesondert berechnet. Zusätzlich zeigt die Abbildung eine lineare Regression aller Daten außer den Versuchen V09-V14⁵, welche, vermutlich aufgrund des noch neuen Membranmoduls, ein abweichendes Verhalten aufwiesen (insgesamt 396 Datenpaare).

Wie nach den vorigen Überlegungen zu erwarten, nimmt der Druckanstieg, von einigen Ausreißern abgesehen, mit steigender FM-Dosierung bzw. steigendem Flux tendenziell zu. In den

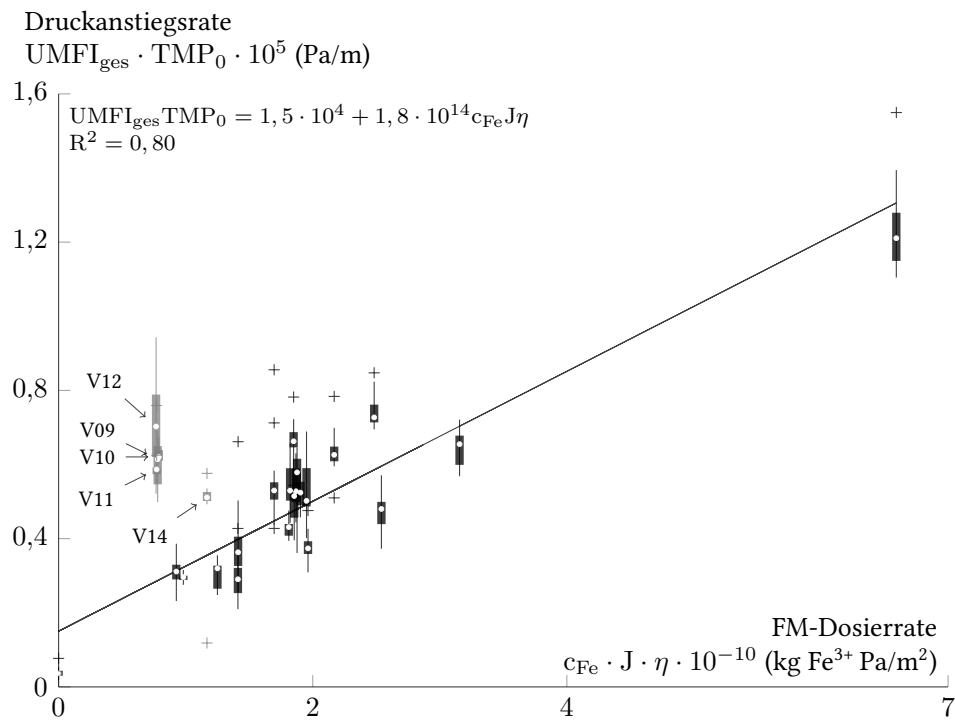


Abbildung 4.13 Mit dem Start-TMP multiplizierter $UMFI_{ges}$ (Boxplot der Werte aller Filtrationszyklen pro Versuch) in Abhängigkeit von der mit der Viskosität und dem Flux multiplizierten FM-Dosierung (vgl. Gl. 4.11) sowie lineare Regression der Daten ohne Ausreißer (V09-V14), $n = 396$

⁴Da die Versuche bei 12 bis 16 °C stattfanden, wurde für die Berechnung die Viskosität von Wasser bei 14 °C, $1,17 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$ (Wagner u. Kretschmar, 2013), eingesetzt.

⁵Da sich die FM-Dosierung im Versuch V13 in jedem Filtrationszyklus unterschied, ist dieser Versuch in Abbildung 4.13 nicht dargestellt. V13 wies ein ebenso abweichendes Verhalten (relativ hoher $UMFI_{ges}$) wie die Versuche V09-V12 und V14 auf.

Versuchen V09-V14 war das Membranmodul noch neu, was möglicherweise mit dem im Verhältnis zu den anderen Versuchen höheren Druckanstieg zusammenhängen könnte. Denkbar wäre, dass die für Gleichung 4.8 angenommene Vereinfachung, dass sich der durch die Membran oder den irreversiblen Anteil des Foulings hervorgerufene Druckverlust nur geringfügig ändert, bei diesen Versuchen nicht zutraf. Dies könnte beispielsweise durch Kompaktierung der Membran hervorgerufen worden sein; die genauen Gründe sind jedoch unklar.

Das relativ gute Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden von $R^2 = 0,80$ deutet zum einen darauf hin, dass die Strömungsgeschwindigkeit in der Deckschicht tatsächlich hinreichend langsam und die Gültigkeit der Darcy-Gleichung somit gegeben war. Zum anderen bedeutet dies, dass sich der spezifische Deckschichtwiderstand in den betrachteten Versuchen, trotz variierender Parameter, wie der Aufenthaltszeit zwischen FM-Zugabe und Filtration oder der Konzentration der FM-Dosierlösung, nicht stark unterschieden hat. Der massenbezogene Deckschichtwiderstand entspricht der Steigung der Regressionsgeraden und betrug im Mittel $(1,75 \pm 0,04) \cdot 10^{14}$ m/kg. Dieser Wert stimmt gut mit den von Guigui u. a. (2002) und Heijman u. a. (2005) berichteten Werten für Eisenhydroxid-Flocken bei vergleichbaren Drücken (hier: 200 bis 560 mbar) überein.

Um zu ergründen, inwiefern die Abweichung der Daten von der gemeinsamen Regressionsgeraden durch unterschiedliche Wasserqualitäten, Drücke oder Flockungsparameter zu erklären ist, sind in Abbildung 4.14, analog zu Abbildung 4.13, die Medianwerte des mit dem Start-TMP multiplizierten $UMFI_{ges}$ über die mit der Viskosität multiplizierten FM-Dosierrate aufgetragen und nach den jeweiligen Parametern schattiert. Als Maß für die Wasserqualität wurde, wie oben beschrieben, der Median der UV-Absorption im Permeat und für das Druckniveau der Mittelwert der Mediane des TMP der einzelnen Filtrationszyklen als Vergleichswert genutzt. Versuche, für die keine SAK-Werte vorliegen, sind in der entsprechenden Auftragung (oben links) als Kreuze dargestellt.

Ein höherer TMP während der Filtration führt tendenziell zu einem größeren Deckschichtwiderstand (dunklere Punkte in Abb. 4.14, oben rechts, liegen oberhalb der Regressionsgeraden), wohingegen die Deckschicht bei geringeren Drücken einen eher niedrigen Widerstand aufweist. Dies spricht dafür, dass die Deckschicht kompressibel ist; ein Umstand der u. a. auch von Guigui u. a. (2002) und Heijman u. a. (2005) für Deckschichten aus Eisenhydroxid-Flocken beobachtet wurde. Weder die Wasserqualität (UV-Absorption des Permeats) noch die Aufenthaltszeit zwischen Flockung und Filtration oder die Konzentration der FM-Dosierlösung scheinen eine systematische Auswirkung auf den Deckschichtwiderstand zu haben. Dies passt zu der Beobachtung, dass die Permeatqualität nicht maßgeblich durch die letztgenannten Betriebsparameter beeinflusst wurde (siehe Abschnitt 4.2). Dabei ist jedoch zu beachten, dass keine der Größen über einen weiten Bereich variiert wurde und in den meisten Versuchen ähnliche Bedingungen vorlagen. Es ist nicht auszuschließen, dass der Einfluss dieser Größen von dem anderer Parameter überlagert ist; das Ausmaß kann dennoch nur verhältnismäßig gering sein. Eine Interaktion der möglicherweise durch die verschiedenen Parameter hervorgerufenen Effekte kann anhand dieser einfachen Betrachtung ebenfalls nicht aufgedeckt werden.

Wie in Abbildung 4.13 zu sehen ist, schwanken die Druckanstiege innerhalb der jeweiligen Versuche mehr oder weniger stark. Ein Grund hierfür könnte der im Laufe eines Versuchs ansteigende TMP sein, der eine wachsende Kompression der Deckschicht und somit einen größeren Widerstand verursacht. Dies würde bedeuten, dass die Druckanstiege tendenziell mit der Ver-

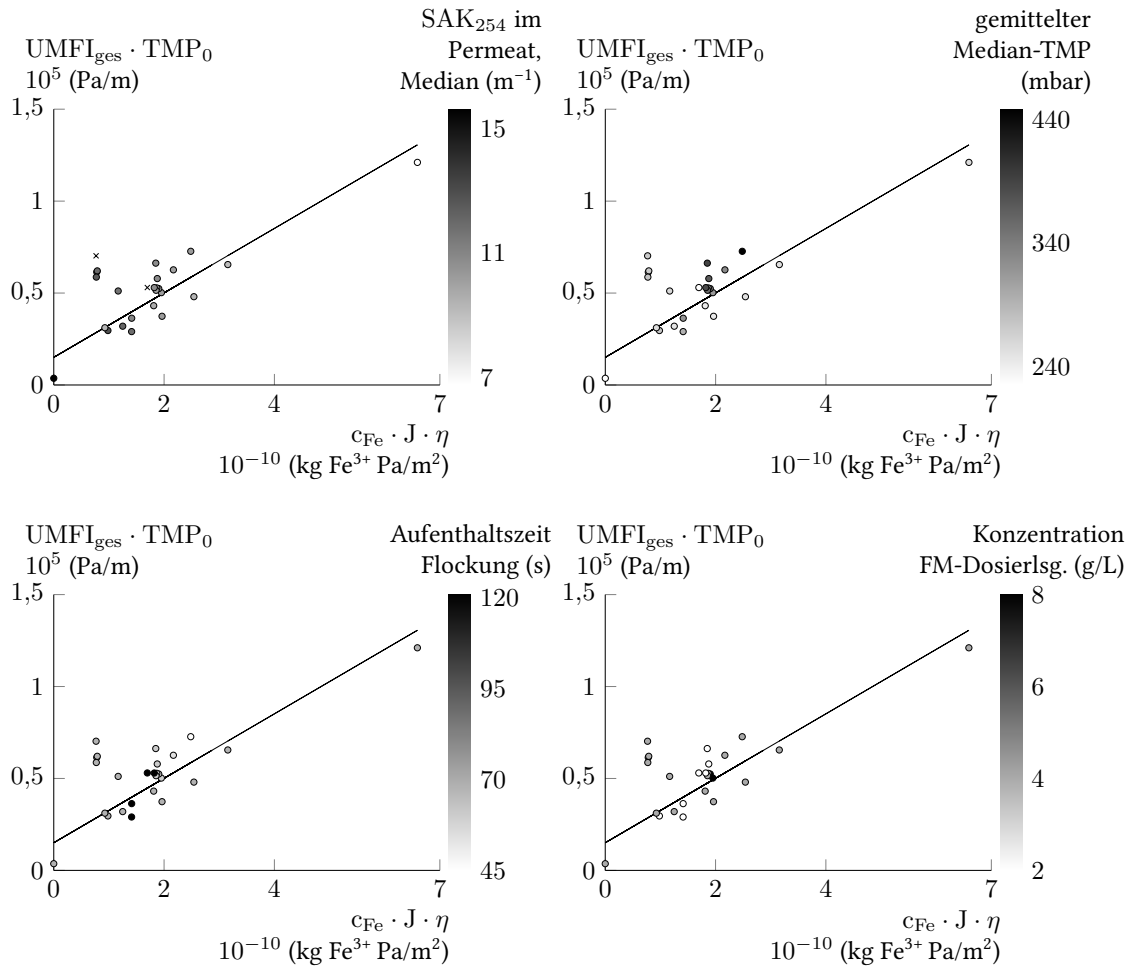


Abbildung 4.14 Mit dem Start-TMP multiplizierter $UMFI_{ges}$ in Abhängigkeit von der mit der Viskosität und dem Flux multiplizierten FM-Dosierung (vgl. Gl. 4.11), schattiert nach verschiedenen Parametern (von oben links nach unten rechts: SAK₂₅₄ des Permeats, TMP-Niveau, Aufenthaltszeit zwischen Flockung und Filtration, Konzentration der FM-Dosierlösung)

suchsdauer zunehmen. Ein solches Verhalten konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Denkbar ist auch ein Einfluss der inhomogenen Verteilung der Flocken über die Länge der Kapillaren, die zu einem ungleichmäßigen Anwachsen der Deckschicht bis hin zur lokalen Verblockung einzelner Kapillaren führen kann (siehe z. B. Arkhangelsky u. a., 2011; Lerch, 2008). Letztere kann einen verstärkten Anstieg des TMP verursachen, weil die direkt unter oder zwischen Verblockungen liegende Membranfläche nicht oder nur geringfügig an der Filtration teilnimmt (vgl. Gitis u. a., 2005; Heijman u. a., 2007). Dabei können sich sowohl die Anzahl als auch die Position der während eines Zyklus entstehenden Verblockungen unterscheiden.

Außerdem könnten die beobachteten Schwankungen eine weitere Ursache für die Abweichung der Werte von der Ausgleichsgeraden sein; da die meisten Versuche nur 14 Filtrationszyklen

umfassten, ist eine Beeinflussung der scheinbaren Lage der Daten durch eine relativ große Variabilität derselben nicht auszuschließen.

Insgesamt ist festzuhalten, dass das Gesamtfouling im vorliegenden Fall durch die vorrangig aus Flocken gebildete Deckschicht dominiert wird und somit in erster Linie von der FM-Dosierung und dem Flux bzw. der Durchströmungsgeschwindigkeit abhängt. Der Deckschichtwiderstand wird im untersuchten Bereich anscheinend kaum bis gar nicht von der Aufenthaltszeit zwischen Flockung und Filtration, der Konzentration der FM-Dosierlösung und der Wasserqualität beeinflusst. Da die Deckschicht kompressibel zu sein scheint, sollte die Filtration bei möglichst niedrigen Drücken durchgeführt werden. In der Praxis kann dies z. B. durch kürzere Filtrationszyklen (ggf. in Verbindung mit einer gleichermaßen verkürzten Rückspülung) erreicht werden. Um das Gesamtfouling weiter zu minimieren, ist eine Verringerung des spezifischen Deckschichtwiderstandes notwendig, die möglicherweise durch Optimierung der Flockungsbedingungen, wie z. B. der FM-Einmischung oder des pH-Wertes, erzielt werden könnte.

4.3.2 Hydraulisch und chemisch irreversibles Fouling

Das hydraulisch irreversible Fouling manifestiert sich in einer stetigen Abnahme der zu Beginn eines Filtrationszyklus vorliegenden Startpermeabilität der Membran und wird durch den $UMFI_{hi}$ beschrieben (siehe Abschnitt 3.3.1). Der verhältnismäßig große hydraulisch irreversible Permeabilitätsverlust nach dem ersten Filtrationszyklus gegenüber der langsameren hydraulisch irreversiblen Abnahme im weiteren Verlauf der Filtration (vgl. Abb. 4.11 und 4.12) legt nahe, das hydraulisch irreversible Fouling des ersten Filtrationszyklus gesondert zu betrachten. Daher wurde der $UMFI_{hi}$ für den ersten Filtrationszyklus ($UMFI_{hi,0}$) und für die folgenden Zyklen ($UMFI_{hi}$) getrennt berechnet.

Der nach der chemischen Reinigung noch bestehende Permeabilitätsverlust, der als chemisch irreversibles Fouling bezeichnet wird, wird anhand des $UMFI_{CEB-NaOH}$ und des $UMFI_{CEB-H_2SO_4}$ quantifiziert. Der $UMFI_{CEB-NaOH}$ bezieht sich auf die Permeabilität nach der basischen Reinigung (d. h. zu Beginn der Zwischenfiltration); der $UMFI_{CEB-H_2SO_4}$ auf die nach basischer und saurer Reinigung vorliegende Permeabilität, also die Anfangspermeabilität des nachfolgenden Versuches (siehe auch Abschnitt 3.3.1). Da die Anfangspermeabilitäten der Versuche zwischen den ersten 120 bis 240 s gemittelt wurden, hat neben dem Ergebnis der chemischen unterstützten Rückspülung auch die FM-Dosierung des folgenden Versuches einen Einfluss, weshalb die $UMFI_{CEB-H_2SO_4}$ -Daten unter Umständen weniger verlässlich sind.

Die Abbildungen 4.15 und 4.16 zeigen den Verlauf der inversen, auf die Anfangspermeabilität des jeweiligen Versuches normierten Startpermeabilität der Filtrationszyklen (Kreise) über das spezifische Permeatvolumen der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (außer V00-V07, siehe Fußnote 2 auf S. 42) zusammen mit der linearen Regression dieser Daten, deren Steigung dem $UMFI_{hi}$ entspricht. Dessen Wert und das Bestimmtheitsmaß der Regression sind ebenfalls angegeben. Zusätzlich sind die inversen normierten Permeabilitäten nach der basischen (Quadrat) und nach der sauren Reinigung (Dreiecke) eingezeichnet, die für die Berechnung des $UMFI_{CEB-NaOH}$

und $UMFI_{CEB-H_2SO_4}$ genutzt wurden.

Auch in dieser Darstellung ist der Unterschied zwischen dem Permeabilitätsrückgewinn nach der ersten und nach den folgenden Rückspülungen zu erkennen. An der Lage der Punkte relativ zu der jeweiligen Regressionsgeraden, aus der sich der $UMFI_{hi}$ berechnet, wird deutlich, dass der Verlauf der Startpermeabilitäten durch den $UMFI_{hi}$ je nach Versuch besser oder schlechter beschrieben wird. Bei einem Großteil der Versuche verlaufen die Daten weitgehend linear; allerdings verursachen die schwankenden Startpermeabilitäten eine mehr oder weniger große Streuung der Daten, die sich im Bestimmtheitsmaß niederschlägt. Hierzu ist anzumerken, dass bei einem niedrigen $UMFI_{hi}$, also einer geringen Steigung, die gleiche (absolute) Schwankungsbreite eine stärkere Verringerung des Bestimmtheitsmaßes verursacht. Ein möglicher Grund für die Schwankungen könnte eine inhomogen ausgebildete Deckschicht sein, die z. B. durch zeitlich und räumlich variable Pfropfen in den Kapillaren die Effizienz der Rückspülung unterschiedlich beeinflusst (vgl. z. B. Heijman u. a., 2005; Lerch, 2011).

Anhand der Filtrationsdaten der Versuche mit dem permeatseitig in Segmente unterteilten Modul ist davon auszugehen, dass sich die Deckschicht nicht gleichmäßig über die Länge der Kapillaren verteilt hat. Aufgrund des angelösten Silikons und der unbekannten Auswirkung desselben auf das Fouling ist eine quantitative Auswertung der Daten dieser Versuche zwar nicht sinnvoll; eine qualitative Betrachtung kann dennoch aufschlussreich sein. Abbildung 4.17 zeigt den Verlauf des Fluxes in den einzelnen Segmenten über die Filtrationsdauer für die Versuche V00-V06 (außer V03 und V05, in denen das Flockungsmittel diskontinuierlich dosiert wurde). Der scheinbar niedrigste Flux im mittleren oberen Segment ist wahrscheinlich auf einen systematischen Messfehler des Durchflussmessers zurückzuführen.

Es ist gut zu erkennen, dass außer in Versuch V06 der Flux innerhalb eines Filtrationszyklus in den oberen Segmenten abnimmt und im untersten Segment ansteigt (das Rohwasser trat von unten in die Kapillare ein). Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Arkhangelsky u. a. (2011) des Filtrationsverhaltens einer einzelnen Kapillare (identisch zu den hier verwendeten) bei Filtration einer mit Eisenchlorid bzw. Pulveraktivkohle versetzten Huminsäurelösung. Es wird vermutlich dadurch hervorgerufen, dass sich die Partikel an dem verschlossenen Ende der Kapillare (hier: oben) sammeln. Interessant ist zudem, dass die Zu- bzw. Abnahme des Fluxes, über mehrere Filtrationszyklen betrachtet, nicht in allen Versuchen demselben Trend wie innerhalb eines Filtrationszyklus folgt. In vielen Versuchen scheint die Rückspülung in der unteren Hälfte des Moduls weniger effizient zu sein als am oberen Ende, obwohl sich dort während der Filtration anscheinend mehr Flocken ablagern. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass in den Versuchen mit diesem Modul bei der Rückspülung zuerst das obere Ventil (MV4 in Abb. 3.2) und anschließend, nach der Hälfte der Rückspülung, das untere Ventil (MV3) geöffnet wurde. Da der Flux in den weniger verschmutzten Bereichen der Kapillare am größten ist, tritt anfangs ein größerer Teil des Rückspülwassers im unteren Bereich der Kapillare ein und spült die dort abgelagerten Flocken nach oben. Reicht das Rückspülvolumen nicht aus, um alle Flocken bereits in der ersten Hälfte der Rückspülung auszutragen, befinden sich bei der Umkehrung der Ventilschaltung, wie zuvor, die meisten Flocken im oberen Teil der Kapillaren. Der untere Teil des Moduls wird stärker gespült, sodass der Transport der im oberen Teil gesammelten Flocken zum Ausgang am anderen Modulende weniger effizient ist. Falls diese nicht gänzlich ausgespült werden, lagern sie sich zu Beginn der Filtration vermutlich im unteren Bereich der Kapillaren ab und verursachen

4.3 Einfluss der Betriebsbedingungen und der Wasserqualität auf das Fouling

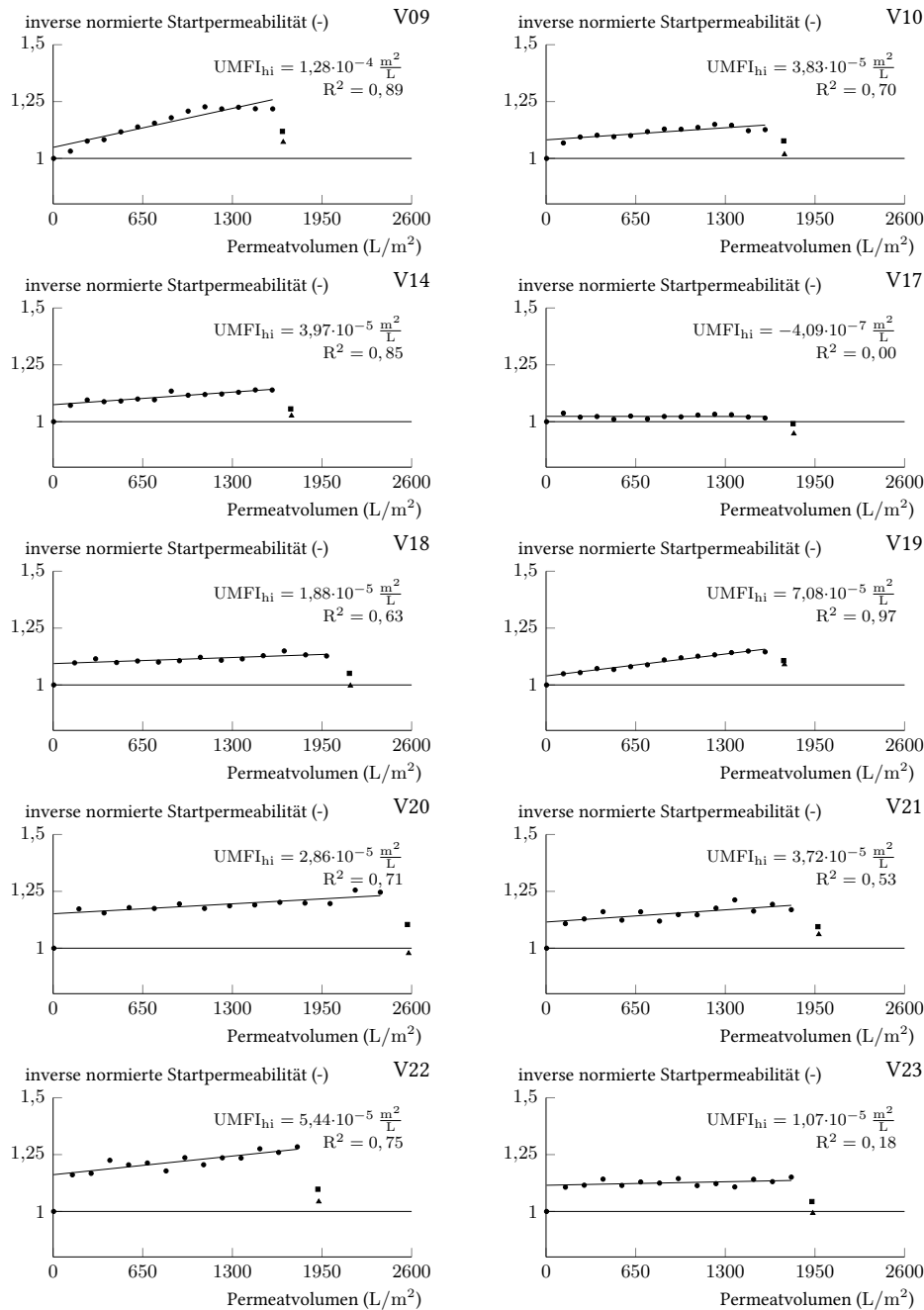


Abbildung 4.15 Verlauf der inversen normierten Startpermeabilitäten (Kreise) über das spezifische Permeatvolumen mit linearer Regression, deren Steigung dem $UMFI_{hi}$ (ohne den ersten Filtrationszyklus) entspricht und gemeinsam mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben ist, und inverse normierte Permeabilitäten nach der basischen Reinigung (Quadrate) und nach der basischen und sauren Reinigung (Dreiecke); Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (bis V23)

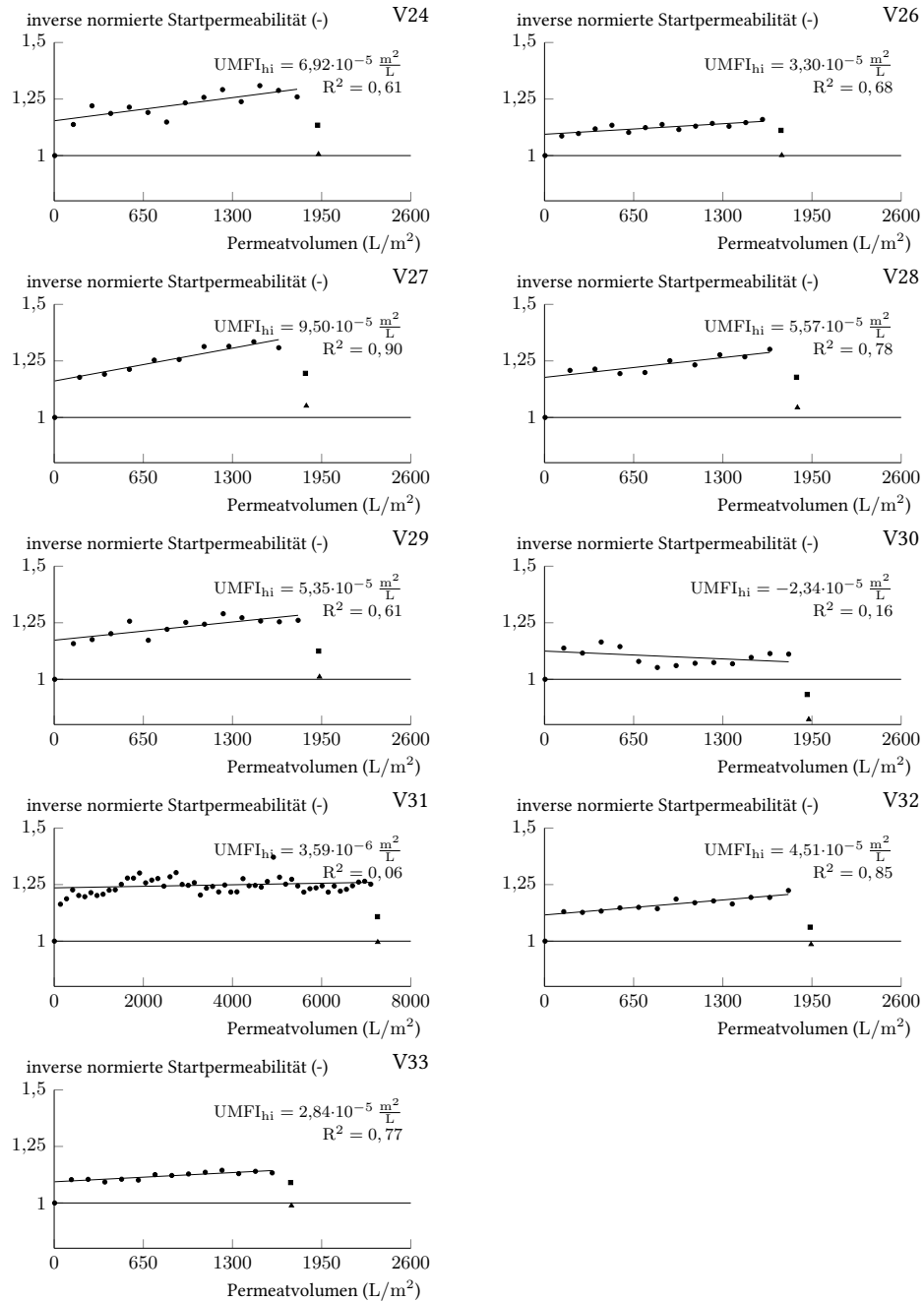


Abbildung 4.16 Verlauf der inversen normierten Startpermeabilitäten (Kreise) über das spezifische Permeatvolumen mit linearer Regression, deren Steigung dem $UMFI_{hi}$ (ohne den ersten Filtrationszyklus) entspricht und gemeinsam mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben ist, und inverse normierte Permeabilitäten nach der basischen Reinigung (Quadrat) und nach der basischen und sauren Reinigung (Dreiecke); Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (ab V24)

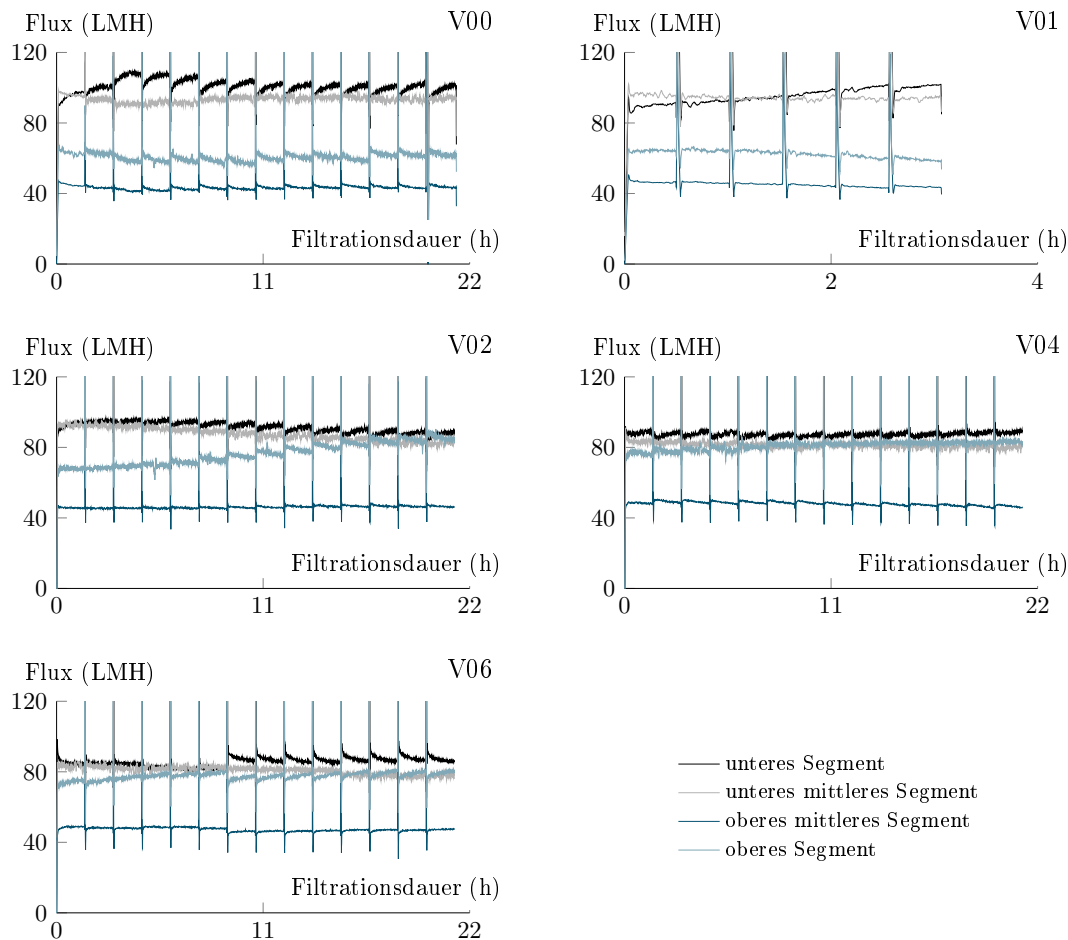


Abbildung 4.17 Verlauf des Fluxes in den einzelnen Segmenten über die Filtrationsdauer der Versuche mit dem segmentierten Modul und kontinuierlicher FM-Dosierung; gleitender Durchschnitt der Daten von jeweils 2 min

dort die beobachtete langfristige Abnahme der Permeabilität. Falls dies zutrifft, ist daraus zu schließen, dass ein Teil des hydraulisch irreversiblen Foulings in diesen Versuchen durch nicht ausgespülte Deckschichtrückstände verursacht wurde. Ob dies auf die späteren Versuche mit dem nicht modifizierten Modul übertragbar ist, ist jedoch nicht sicher, weil die Reihenfolge der Ventilschaltung bei der Rückspülung in den späteren Versuchen umgekehrt war (zuerst MV3 unten geöffnet, dann MV4 oben).

Wie in den Abbildungen 4.15 und 4.16 zu sehen ist, pendelte sich die Startpermeabilität in den Versuchen V09 und V31 (Langzeitversuch mit insgesamt 53 Filtrationszyklen) nach etwa zehn Filtrationszyklen (ca. 1100 bzw. 1250 L/m² nach rund 15 h) auf einem relativ konstanten Niveau ein, woraus sich ein Knick in der Geraden ergibt. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass das hydraulisch irreversible Fouling nach dieser initialen Phase nachlässt. Denkbar wäre beispielsweise, dass sowohl die Adsorption organischer Stoffe und ggf. anderer Partikel aus dem

Zulauf an der Membran als auch die Verteilung und der Austrag der Deckschicht nach dieser Zeit im Gleichgewicht sind. In Bezug auf die Deckschicht ist fraglich, ob sich mit der Zeit tatsächlich eine konstante im Modul verbleibende Feststoffmenge einstellt oder in welchem Maß die Feststoffe weiter akkumulieren. Die Ergebnisse von Heijman u. a. (2007) für das durch Eisenhydroxid-Flocken hervorgerufene Fouling von UF-Kapillarmembranen (Innendurchmesser: 0,8 mm) weisen darauf hin, dass sich die Permeabilität auch bei durch FM-Rückstände verursachtem Fouling auf einem konstanten Niveau einpendelt. Ob dieser Zustand nach längerer Zeit auch in den anderen für diese Arbeit durchgeführten Versuchen erreicht worden wäre bzw. weshalb dies nicht der Fall war, lässt sich anhand der vorliegenden Informationen nicht mit Sicherheit sagen und müsste durch längere Versuche geklärt werden.

Hinsichtlich der chemisch unterstützten Rückspülung ist in den Abbildungen 4.15 und 4.16 zu erkennen, dass die Ausgangspermeabilität durch die Kombination von basischer und saurer Reinigung in den meisten Versuchen vollständig wiederhergestellt werden konnte. Im Allgemeinen führte die Reinigung mit Säure zu einem zusätzlichen Permeabilitätsrückgewinn im Vergleich zum alleinigen Einsatz von Lauge; nur bei Versuch V19 ist der Permeabilitätsunterschied vor und nach der sauren Reinigung gering. Da bei diesem Versuch kein Flockungsmittel eingesetzt wurde, ist der geringe Effekt der sauren Reinigung, die vor allem anorganische Verschmutzungen wie FM-Rückstände löst, nicht verwunderlich. Durch die Erhöhung des pH-Wertes während der basischen Reinigung werden vor allem organische Ablagerungen von der Membran entfernt (siehe z. B. Krause, 2012; Melin u. Rautenbach, 2007). Bezüglich der anderen Versuche kann daher vermutet werden, dass sowohl organische Stoffe als auch das Flockungsmittel zum hydraulisch irreversiblen Fouling beitrugen.

Im Folgenden werden die Einflüsse auf das hydraulisch und chemisch irreversible Fouling sowie die Zusammenhänge zwischen den Foulingtypen näher untersucht. Da Ursachen des irreversiblen Foulings unter anderem die Verengung und Verblockung der Membranporen durch im Zulauf enthaltene Stoffe und Partikel sowie bei der Rückspülung nicht ausgetragene Rückstände der Deckschicht sein können, wird neben der UV-Absorption des Permeats (Median aller Proben eines Versuches außer aus dem ersten Filtrationszyklus, s. o.) die spezifische FM-Masse pro Rückspülvolumen (in $\text{mg Fe}^{3+}/(\text{L m}^2)$) als möglicher Einfluss betrachtet. Diese berechnet sich aus der während eines Filtrationszyklus dosierten FM-Masse, d. h. dem Produkt von FM-Dosierung, Flux und Filtrationszeit, bezogen auf das bei der Rückspülung eingesetzte Permeatvolumen. Da der Flux bei der Rückspülung in den durchgeführten Versuchen konstant war (200 LMH), ist es in diesem Fall nicht notwendig, den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit zu berücksichtigen. Es ist anzumerken, dass die FM-Masse pro Rückspülvolumen in mancher Hinsicht nur eingeschränkt als Vergleichsparameter geeignet ist, weil die darin einfließenden Größen das Fouling nicht unbedingt gleichermaßen beeinflussen. So hat eine Verdopplung des Fluxes beispielsweise nicht zwangsläufig den gleichen Effekt wie eine Halbierung der Rückspüldauer. Das liegt zum Beispiel daran, dass die Effizienz der Rückspülung geringer wird, je länger diese andauert (spätestens nachdem der gesamte reversible Anteil der Deckschicht ausgetragen wurde, hat die fortdauernde Spülung keinen zusätzlichen Effekt). Zudem ist die Rückspüldauer die einzige Größe, die keinen Einfluss auf den TMP-Anstieg während der Filtration hat. Aufgrund der ggf. auftretenden Kompaktion der Deckschicht und dadurch möglicherweise verringerten Reversibilität derselben könnte dies

für das hydraulisch irreversible Fouling relevant sein (Crozes u. a., 1997). Eine Veränderung des Fluxes führt nicht nur zu einer Veränderung der eingetragenen FM-Masse, sondern beeinflusst auch die Strömungsverhältnisse im Modul, woraus sich ggf. eine andere Verteilung der Partikel über die Kapillarlänge ergibt. Darüber hinaus kann das Flockungsmittel auch durch Anhaften in der Struktur der Membran oder auf der Membranoberfläche zum hydraulisch irreversiblen Fouling beitragen, was durch die Rückspüldauer vermutlich nur geringfügig beeinflusst wird. Diese Einschränkungen gilt es bei der Interpretation der Daten zu beachten.

Über die organischen Stoffe und die Feststoffbeladung hinaus sind weitere Einflüsse auf das irreversible Fouling denkbar, wie beispielsweise der bereits erwähnte TMP oder auch das Verhältnis des TMP während der Filtration zum TMP bei der Rückspülung (siehe z. B. Crozes u. a., 1997). Da jedoch davon auszugehen ist, dass diese eine untergeordnete Rolle spielen, beschränken sich die folgenden Betrachtungen auf die oben genannten Größen.

Um einen Überblick über mögliche Einflüsse von und Zusammenhänge zwischen $UMFI_{CEB-H_2SO_4}$, $UMFI_{CEB-NaOH}$, $UMFI_{hi}$, $UMFI_{hi,0}$, UV-Absorption (SAK_{254}) im Permeat und dosierter FM-Masse pro Rückspülung zu erhalten, zeigt Abbildung 4.18 eine Streudiagramm-Matrix dieser Größen. Je dunkler die Hintergrundfarbe der jeweiligen Plots, desto größer der Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman (siehe Abschnitt 3.3.2) für die jeweiligen Parameter. Dieser ist zusätzlich angegeben. In der Auftragung des $UMFI_{hi,0}$ ist die im ersten Filtrationszyklus von V14 ausgefallene FM-Dosierung berücksichtigt: als SAK_{254} wurde der in der letzten Permeatprobe des ersten Zyklus gemessene Wert von $16,76\text{ m}^{-1}$ verwendet. Da V31 der einzige Langzeitversuch war, wurde der $UMFI_{hi}$ des zweiten bis 14. Filtrationszyklus gesondert berechnet und für die Auftragung des $UMFI_{hi}$ über $UMFI_{hi,0}$, SAK_{254} und pro Rückspülvolumen dosierter FM-Masse eingesetzt. In den Diagrammen von $UMFI_{CEB-NaOH}$ und $UMFI_{CEB-H_2SO_4}$ ist V31 mit dem $UMFI_{hi}$ aller Filtrationszyklen (außer dem ersten) eingezeichnet.

Zunächst fällt auf, dass die UV-Absorption im Permeat bei einem Großteil der Versuche relativ ähnlich war, was das Erkennen von Abhängigkeiten anderer Größen von der UV-Absorption erschwert. Zwischen der UV-Absorption und der dosierten FM-Masse pro Rückspülung zeigt sich ein negativer Zusammenhang. Aufgrund der in Abschnitt 4.2 untersuchten Beziehung zwischen FM-Dosierung und SAK-Verringerung und angesichts der nicht allzu verschiedenen Rohwässer und Betriebsbedingungen ist dies im Wesentlichen zu erwarten.

Das hydraulisch irreversible Fouling im ersten Filtrationszyklus scheint vorrangig von der pro Rückspülvolumen dosierten FM-Masse abzuhängen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass nicht durch die Rückspülung ausgetragene Reste der Deckschicht im Modul verbleiben und so den ausgeprägten initialen Verlust der Permeabilität verursachen. Denkbar wäre auch, dass die Wechselwirkungen zwischen den Flocken und der Oberfläche der Membran so groß sind, dass sich eine nicht durch die Rückspülung zu entfernende FM-Schicht auf der Membran bildet. Zudem ist nicht auszuschließen, dass bei der Flockung einige sehr kleine Flocken in der Größenordnung der Membranporen (rund 20 nm) entstehen, die so fest in den Poren sitzen, dass sie durch die Rückspülung nicht gelöst werden.

Die UV-Absorption des Permeats scheint hingegen keinen wesentlichen Einfluss auf das hydraulisch irreversible Fouling des ersten Filtrationszyklus zu haben; der Korrelationskoeffizient ist entgegen der Erwartung sogar negativ. Die Rohwässer der Versuche V14 und V19, in denen

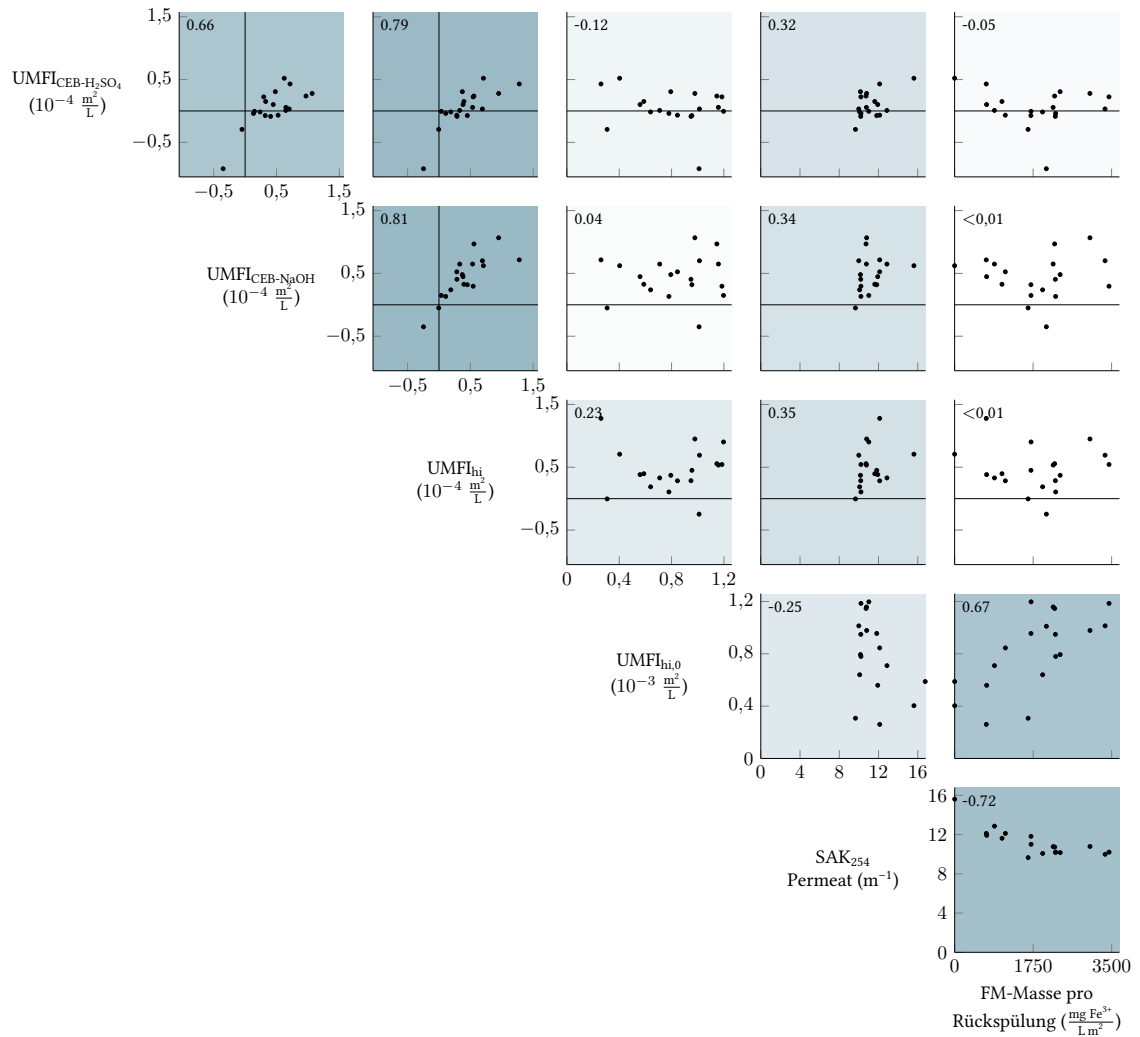


Abbildung 4.18 Streudiagramm-Matrix von $UMFI_{CEB-H_2SO_4}$, $UMFI_{CEB-NaOH}$, $UMFI_{hi}$, $UMFI_{hi,0}$, UV-Absorption des Permeates und pro Rückspülvolumen dosierter FM-Masse; die Hintergrundfarbe richtet sich nach dem Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman (je größer desto dunkler), der ebenfalls angegeben ist.

(zumindest im ersten Zyklus) kein Flockungsmittel dosiert wurde und deren Permeate folglich die höchste UV-Absorption aufweisen, verursachten fast den geringsten hydraulisch irreversiblen Permeabilitätsverlust nach der ersten Rückspülung. Da ein geringerer SAK_{254} des Permeates tendenziell einer höheren FM-Masse pro Rückspülvolumen entspricht (siehe Abb. 4.18 unten rechts), unterstreicht die schwache negative Korrelation den dominierenden Zusammenhang zwischen dem $UMFI_{hi,0}$ und der FM-Beladung.

Angeichts der niedrigeren gemessenen SAK -Werte im ersten Filtrationszyklus (siehe auch Abschnitt 4.2), die auf eine Adsorption von organischen Stoffen an der Membran hindeuten, ist es erstaunlich, dass die Konzentration der organischen Stoffe im filtrierten Wasser keinen Einfluss

auf das hydraulisch irreversible Fouling im betroffenen Filtrationszyklus zu haben scheint. Um zu ergründen, ob es dennoch einen von der pro Rückspülvolume dosierten FM-Masse überlagerten Einfluss der organischen Wasserinhaltsstoffe auf das anfängliche hydraulisch irreversible Fouling gibt, ist der $UMFI_{hi,0}$ in Abbildung 4.19 noch einmal gegen die FM-Masse pro Rückspülvolume (links) sowie über die im Permeat gemessene UV-Absorption (rechts) aufgetragen. Dabei sind die Datenpunkte entsprechend der Größe des jeweils anderen Parameters schattiert. Da für den Versuch V30 nur die Filtrationsdaten, jedoch keine SAK-Werte vorliegen, ist dieser Versuch in der Abbildung 4.19 nicht dargestellt.

Da die dunkleren Punkte in Abb. 4.19, links, tendenziell oberhalb der helleren liegen, scheint der $UMFI_{hi,0}$ bei vergleichbarer pro Rückspülvolume dosierter FM-Masse größer zu sein, wenn die UV-Absorption des Permeats und damit der Gehalt an organischen Stoffen höher ist. In der Auftragung über den SAK_{254} des Permeats ist gut zu erkennen, dass bei ähnlichem $UMFI_{hi,0}$ entweder eine niedrigere UV-Absorption bei höherer FM-Masse pro Rückspülvolume vorliegt (dunklere Punkte auf gleicher Höhe links) oder eine höhere UV-Absorption bei niedrigerer FM-Masse (hellere Punkte auf gleicher Höhe rechts). In den Versuchen V14 und V19, in denen im ersten Zyklus kein Flockungsmittel dosiert wurde, ist das hydraulisch irreversible Fouling erwartungsgemäß bei höherem SAK_{254} größer. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass sowohl organische Stoffe als auch das Flockungsmittel zum hydraulisch irreversiblen Fouling im ersten Filtrationszyklus beitragen, wobei der Einfluss der FM-Masse dominierend ist.

Für das hydraulisch irreversible Fouling im weiteren Verlauf der Filtration ergibt sich in Abbildung 4.18 ein weniger deutliches Bild. Im Allgemeinen ist festzustellen, dass in manchen Versuchen die Permeabilität nach der ersten Rückspülung kaum abgenommen hat oder sogar angestiegen ist ($UMFI_{hi} < 0$, Versuche V17 und V30). Tendenziell scheint der $UMFI_{hi}$ mit zunehmender UV-Absorption des Permeats zu steigen. Da jedoch viele Versuche mit ähnlichem SAK_{254}

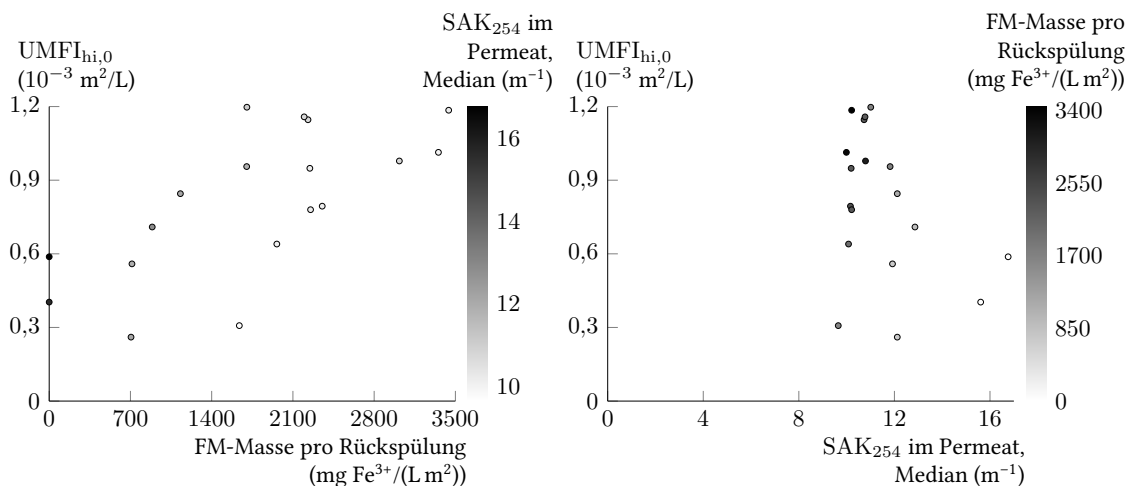


Abbildung 4.19 $UMFI_{hi,0}$ des ersten Filtrationszyklus der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (ohne V30) in Abhängigkeit der pro Rückspülvolume dosierten FM-Masse (links) und der UV-Absorption im Permeat (rechts); Schattierung der Punkte nach dem jeweils anderen Parameter

einen recht unterschiedlichen $UMFI_{hi}$ aufweisen, ist dies offenbar nicht der einzige Einfluss. Da der Spearman-Korrelationskoeffizient für nichtmonotone Zusammenhänge ungeeignet ist, könnte es trotz des sehr niedrigen Korrelationskoeffizienten einen Zusammenhang zwischen der dosierten FM-Masse pro Rückspülung und dem $UMFI_{hi}$ geben: Für spezifische FM-Massen unter ca. $1700 \text{ mg Fe}^{3+}/(\text{L m}^2)$ scheint das hydraulisch irreversible Fouling mit steigender FM-Masse nachzulassen; bei größeren FM-Massen steigt es tendenziell an. Für den bei einer auf das Rückspülvolumen bezogenen FM-Masse von $1700 \text{ mg Fe}^{3+}/(\text{L m}^2)$ geteilten Datensatz ergeben sich Korrelationskoeffizienten von $-0,86$ und $0,27$, was eher auf eine eventuell vorhandene Abhängigkeit hindeutet. Dies bedeutet möglicherweise, dass je nach pro Rückspülvolumen dosierter FM-Masse unterschiedliche Foulingmechanismen dominieren. Da mit insgesamt 19 Versuchen nur eine begrenzte Zahl an Daten vorliegt, der $UMFI_{hi}$ in allen Versuchen eher niedrig war und dessen Schwankungsbreite nicht bekannt ist, kann es sich bei dieser Beobachtung jedoch ebenso um ein zufälliges Phänomen handeln, das durch die Streuung der Daten verursacht ist. Sollte es sich dennoch so verhalten, könnte eine mögliche Erklärung sein, dass das hydraulisch irreversible Fouling bei niedriger spezifischer FM-Masse von organischen Stoffen dominiert wird, sodass sich die durch eine höhere FM-Dosierung erzielte Verringerung der ungeflockt vorliegenden organischen Stoffe positiv auf die Reversibilität des Foulings auswirkt. Denkbar wäre auch, dass die Deckschicht Stoffe und Partikel, wie z. B. kleine Flocken, die sich sonst in den Poren der ungeschützten Membran ablagern würden, zurückhält (siehe hierzu z. B. Naim u. a., 2014). Wird die pro Rückspülvolumen dosierte FM-Masse über einen gewissen Punkt hinaus erhöht, wird möglicherweise mehr Flockungsmittel dosiert, als bei der Rückspülung ausgetragen wird, sodass Reste der Deckschicht im Modul verbleiben. Jede weitere Erhöhung der dosierten FM-Masse bzw. Verringerung der Rückspüldauer führt zu verstärktem hydraulisch irreversiblen Fouling; der Einfluss der organischen Stoffe tritt in den Hintergrund. Falls dies zuträfe, gäbe es eine von der Wasserqualität weitgehend unabhängige kritische FM-Masse pro Rückspülvolumen, bei der die Flocken gerade noch vollständig ausgespült werden. Diese könnte genutzt werden, um das Verfahren in Hinblick auf Wasserqualität und Ausbeute zu optimieren.

Um diese Vermutungen genauer zu untersuchen, ist in Abbildung 4.20, analog zu Abbildung 4.19, der $UMFI_{hi}$ über die pro Rückspülung dosierte FM-Masse (links) und die UV-Absorption des Permeats (rechts) aufgetragen, wobei die Punkte nach dem jeweils anderen Parameter schattiert sind. Die Punkte mit einer FM-Masse pro Rückspülvolumen kleiner $1750 \text{ mg Fe}^{3+}/(\text{L m}^2)$ sind zur besseren Unterscheidung blau umrandet. Der Versuch V30 ist wegen der fehlenden SAK-Werte nicht dargestellt.

Zunächst fällt auf, dass die Versuche mit einer auf das Rückspülvolumen bezogenen FM-Masse unter bzw. über $1750 \text{ mg Fe}^{3+}/(\text{L m}^2)$ (blaue bzw. schwarze Umrandung) bei getrennter Betrachtung auch in der Auftragung des $UMFI_{hi}$ gegen die UV-Absorption (rechts), von den Versuchen V09 und V31 abgesehen, zwei Gruppen zu bilden scheinen. In der Gruppe mit niedriger dosierter FM-Masse führt eine höhere UV-Absorption tendenziell zu einem höheren $UMFI_{hi}$, wobei der Versuch mit der höchsten UV-Absorption und dem höchsten $UMFI_{hi}$ die niedrigste FM-Masse pro Rückspülvolumen aufweist und umgekehrt. Bei den anderen Versuchen unterscheiden sich die SAK_{254} -Werte trotz unterschiedlicher dosierter FM-Massen bzw. Rückspülzeiten kaum und der $UMFI_{hi}$ ist tendenziell größer, je höher die pro Rückspülvolumen dosierte FM-Masse ist. Die Versuche der zweiten Gruppe, bei denen der SAK_{254} etwas höher war, scheinen auch einen höhe-

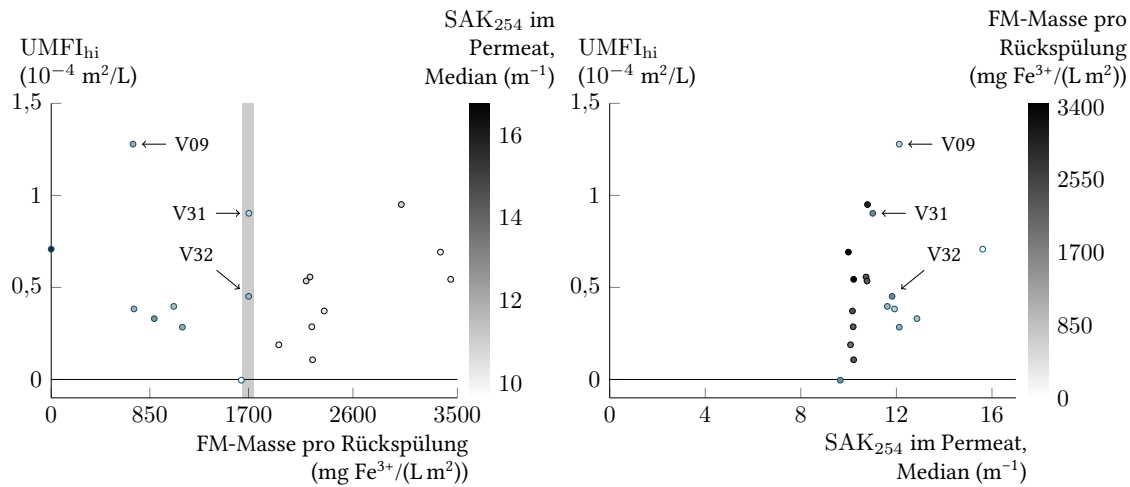


Abbildung 4.20 $UMFI_{hi}$ der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung (ohne V30) in Abhängigkeit der pro Rückspülvolumen dosierten FM-Masse (links) und der UV-Absorption im Permeat (rechts), Schattierung der Punkte nach dem jeweils anderen Parameter. Versuche mit einer auf das Rückspülvolumen bezogenen FM-Masse unter $1750 \text{ mg Fe}^{3+}/(\text{L m}^2)$ sind blau umrandet.

ren $UMFI_{hi}$ zu haben, wie an den weiter oben liegenden, dunkleren Punkten in Abbildung 4.20, links, zu erkennen ist. Folglich scheinen bei diesen Versuchen sowohl die organischen Stoffe als auch die pro Rückspülvolumen dosierte FM-Masse einen Einfluss auf das hydraulisch irreversible Fouling zu haben. Dennoch ist die Streuung der Daten durch diese Parameter allein nicht zu erklären. Da sich die Versuche mit höherer dosierter FM-Masse pro Rückspülvolumen in Hinblick auf den Flux bzw. die Dauer der Filtrationszyklen und der Rückspülung unterschieden, ist nicht auszuschließen, dass die oben erörterten Einschränkungen bei der alleinigen Betrachtung der pro Rückspülvolumen dosierten FM-Masse zum Tragen kommen. Bei den vier Versuchen mit einer auf das Rückspülvolumen bezogenen FM-Masse von ca. $2200 \text{ mg Fe}^{3+}/(\text{L m}^2)$ (V20, V23, V28, V29) handelt es sich beispielsweise um Versuche mit einem Flux von 90 bzw. 120 LMH, einer Filtrationsdauer von 90 bzw. 120 min und einer Rückspüldauer von 30 bzw. 40 s. Bei ähnlichem SAK_{254} (ca. 10 m^{-1}) weisen die Versuche mit unterschiedlichem Flux fast identische $UMFI_{hi}$ -Werte auf, wohingegen sich der $UMFI_{hi}$ der Versuche mit verschiedenen Filtrationsdauern unterscheidet. Ob dies auf eine unzureichende Berücksichtigung der unterschiedlichen Einflussgrößen in dem gemeinsamen Parameter FM-Masse pro Rückspülvolumen zurückzuführen ist oder andere Gründe hat, lässt sich nur vermuten. Einen Eindruck von der nicht durch die Betriebsparameter und die Wasserqualität erkläraren Streuung des $UMFI_{hi}$ vermittelt die Betrachtung der beiden Versuche mit der höchsten FM-Masse pro Rückspülvolumen (V22 und V24). Diese fanden bei gleichen Filtrationseinstellungen statt; die relative Größe ihrer $UMFI_{hi}$ -Werte wäre aufgrund der leicht verschiedenen FM-Dosierung und UV-Absorption umgekehrt zu erwarten: der $UMFI_{hi}$ von V24 ist trotz niedrigerer FM-Dosierung und niedrigerem SAK_{254} höher.

Der Versuch V32 könnte in der Auftragung des $UMFI_{hi}$ über die auf das Rückspülvolumen bezogene FM-Masse (Abb. 4.20, links) sowohl zu der Gruppe mit niedriger bezogener FM-Masse

als auch zu der anderen Gruppe gezählt werden; in der Auftragung über den SAK_{254} (Abb. 4.20, rechts) ist er eindeutig der erstgenannten zuzuordnen. Der $UMFI_{hi}$ und die UV-Absorption des Permeates von V32 stimmen mit denen der vier Versuche mit einer FM-Masse pro Rückspülvolumen von rund $850 \text{ mg Fe}^{3+}/(\text{L m}^2)$ weitgehend überein, wobei die spezifische FM-Masse von V32 mit $1700 \text{ mg Fe}^{3+}/(\text{L m}^2)$ wesentlich höher war (im Gegensatz zu den anderen vier Versuchen betrugen der Flux und die Rückspüldauer 90 statt 80 LMH und 30 statt 40 s). Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass bei niedrigeren FM-Massen pro Rückspülvolumen das hydraulisch irreversible Fouling durch die organischen Stoffe bestimmt wird und die FM-Masse nur einen geringfügigen Einfluss hat. Das würde die oben erläuterte These stützen, dass sich eine Erhöhung der FM-Dosierung bis zu einer gewissen auf das Rückspülvolumen bezogenen FM-Masse positiv auf das längerfristige hydraulisch irreversible Fouling auswirkt. In der Auftragung des $UMFI_{hi}$ über die UV-Absorption (Abb. 4.20, rechts) fällt auf, dass außer den Versuchen aus der Gruppe mit höherer FM-Masse bzw. geringerem Rückspülvolumen die soeben betrachteten fünf Versuche die einzigen sind, die einen ähnlichen SAK_{254} -Wert haben und auch unter ihnen der Versuch mit der höchsten pro Rückspülvolumen dosierten FM-Masse gleichzeitig derjenige mit dem höchsten $UMFI_{hi}$ ist. Damit erscheint eine andere Erklärung ebenfalls nicht unwahrscheinlich: Der Umfang des hydraulisch irreversiblen Foulings könnte, unabhängig von der dosierten FM-Masse pro Rückspülvolumen, sowohl durch die Adsorption organischer Stoffe als auch durch die pro Rückspülvolumen dosierte FM-Masse bestimmt werden. Das würde bedeuten, dass eine Erhöhung der FM-Masse pro Rückspülvolumen bei gleichem SAK_{254} einen höheren $UMFI_{hi}$ zu Folge hätte, ungeachtet der Größenordnung der auf das Rückspülvolumen bezogenen FM-Masse. Ob die verminderte Permeabilität auf den unvollständigen Austrag der Deckschicht, die Verblockung von Membranporen durch sehr kleine Flocken, eine auf der Membranoberfläche haftende FM-Schicht oder eine Kombination dieser Mechanismen zurückzuführen ist, ist hierbei offen. Die beobachtete scheinbare Aufteilung in einen Bereich, in dem eine Erhöhung der auf das Rückspülvolumen bezogenen FM-Masse zu einer Verringerung des hydraulisch irreversiblen Foulings führt, und einen Bereich, in dem das Fouling dadurch verstärkt wird, ergäbe sich in diesem Fall nur durch die Kombination von UV-Absorptionen, dosierten FM-Massen und Rückspüldauern, bei denen die Versuche durchgeführt wurden. Für die Verfahrensoptimierung folgte daraus, dass eine Erhöhung der FM-Dosierung das hydraulisch irreversible Fouling einerseits aufgrund der Verringerung der ungeflockten organischen Stoffe verminderte, andererseits durch die erhöhte FM-Masse dazu beitrüge. Um eine gezielte Optimierung zu ermöglichen, wäre eine genaue Kenntnis der jeweiligen Einflüsse dieser gegenläufigen Effekte auf das hydraulisch irreversible Fouling notwendig. Ob diese oder die zuvor erläuterte Theorie zutreffend ist (oder keine von beiden), ist anhand der vorliegenden Daten nicht aufzuklären und müsste in zusätzlichen Versuchen untersucht werden. Es ist unklar, warum der $UMFI_{hi}$ des Versuchs V09 und der ersten 14 Filtrationszyklen von V31 vergleichsweise hoch ist. Eventuell liegen diese Abweichungen in der Schwankungsbreite des $UMFI_{hi}$, was die Signifikanz der restlichen Daten in Frage stellen würde. Auffällig ist, dass es sich um die beiden Versuche handelt, in denen sich die Startpermeabilitäten nach rund zehn Filtrationszyklen kaum mehr veränderten. Sollte es tatsächlich einen von den Betriebsbedingungen und der Wasserqualität abhängigen Gleichgewichtszustand geben, der sich nach einer gewissen Zeit bzw. nach Filtration eines gewissen Permeatvolumens einstellt, wurde dieser möglicherweise in den Versuchen V09 und V31 aus ungeklärten Gründen schneller erreicht. Die Konsequenz

daraus wäre, dass das in den ersten 24 h bzw. bei Filtration von knapp 2000 L/m^2 beobachtete hydraulisch irreversible Fouling nicht zwangsläufig eine Aussage über das langfristige Filtrationsverhalten bei den gewählten Betriebsbedingungen erlaubt. Zudem wäre denkbar, dass gleiche Betriebsbedingungen bei längerer Filtration zu der gleichen absoluten Permeabilität führen. Wenn dies der Fall wäre, würde die Betrachtung der normierten Permeabilität bei unterschiedlichen Anfangspermeabilitäten die Erkenntnis dieses Umstandes vermutlich erschweren.

Das Ausmaß des chemisch irreversiblen Foulings hängt sowohl für die basische als auch für die darauf folgende saure Reinigung stark mit dem längerfristigen hydraulisch irreversiblen Fouling zusammen (siehe Abb. 4.18). Je größer das hydraulisch irreversible Fouling im Laufe des Versuches ist, desto schlechter lässt es sich durch die chemisch unterstützte Rückspülung entfernen. Eine Korrelation mit dem hydraulisch irreversiblen Fouling des ersten Filtrationszyklus scheint nicht vorhanden zu sein.

Einerseits könnte die starke Korrelation mit dem UMFI_{hi} daraus resultieren, dass das längerfristige hydraulische und das chemisch irreversible Fouling die gleichen Ursachen haben. In diesem Fall wäre eine Minimierung des hydraulisch irreversiblen Foulings nicht nur im Hinblick auf die Häufigkeit der Durchführung von chemisch unterstützten Rückspülungen relevant, sondern auch um deren Wirkung zu gewährleisten. Andererseits hängt die Effektivität der Reinigung im Allgemeinen vom Verschmutzungsgrad der Membran ab (Krause, 2012). Da in den meisten Versuchen ein ähnliches Volumen filtriert wurde, ist davon auszugehen, dass ein höherer UMFI_{hi} tendenziell zu einer größeren Verschmutzung am Ende des Versuches führte. Darauf hat allerdings ebenso der initiale Permeabilitätsverlust einen Einfluss, was ein Grund für die Streuung der Daten sein könnte. Diese ist jedoch vermutlich auch auf die teilweise unterschiedlichen Einwirkzeiten und pH-Werte bei der Reinigung sowie auf die bereits erwähnte Abhängigkeit der Anfangspermeabilität der Versuche von der FM-Dosierung und der daraus resultierenden Beeinflussung des $\text{UMFI}_{\text{CEB-H}_2\text{SO}_4}$ zurückzuführen.

Insgesamt ist festzustellen, dass das hydraulisch irreversible Fouling sowohl im ersten als auch in den späteren Filtrationszyklen einerseits von der pro Rückspülvolumen dosierten FM-Masse und andererseits von den organischen Stoffen beeinflusst wird. Die Gewichtung der Einflussgrößen unterscheidet sich jedoch, was sich auch in dem relativ uneindeutigen Zusammenhang zwischen $\text{UMFI}_{\text{hi},0}$ und UMFI_{hi} widerspiegelt (vgl. Abb. 4.18). Im ersten Filtrationszyklus dominiert der Einfluss der auf das Rückspülvolumen bezogenen FM-Masse; die organischen Stoffe spielen eine untergeordnete Rolle, tragen aber ebenfalls zur Verringerung der Permeabilität bei. Für das längerfristige hydraulisch irreversible Fouling zeigt sich ein deutlicherer Einfluss der organischen Stoffe. Ob dieser stets von dem der dosierten FM-Masse pro Rückspülvolumen überlagert wird oder diese nur ab einer gewissen kritischen FM-Masse relevant ist, konnte nicht abschließend geklärt werden. Obwohl die organischen Stoffe allein nur ein geringes Gesamtfouling hervorrufen (siehe auch Abschnitt 4.3.1), ist dieses fast vollständig hydraulisch irreversibel. Im Gegensatz dazu weist das durch die dosierte FM-Masse verursachte Fouling sowohl einen reversiblen als auch einen hydraulisch irreversiblen Anteil auf.

Um weitere Erkenntnisse zum Einfluss der pro Rückspülvolumen dosierten FM-Masse auf das längerfristige hydraulisch irreversible Fouling zu erlangen, könnten zusätzliche Versuche mit

unterschiedlichen dosierten FM-Massen pro Rückspülvolumen bei verschiedenen, konstanten Permeatqualitäten durchgeführt werden. Dies könnte beispielsweise durch Variation des Fluxes und der Rückspüldauer und -frequenz bei mehreren konstanten FM-Dosierungen erreicht werden. Dieses Vorgehen würde zudem weitere Informationen über die Eignung der dosierten FM-Masse pro Rückspülung als Parameter zur Abschätzung des Foulingpotenzials liefern und dadurch ggf. Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Foulingmechanismen erlauben. Bei möglichst einheitlicher Durchführung der chemisch unterstützten Rückspülung könnte eine Betrachtung des durch die einzelnen Reinigungsschritte reversiblen Anteils des Foulings weitere Anhaltspunkte dazu liefern. Durch die regelmäßige Ermittlung des Druckverlustes über die Länge des Moduls könnte außerdem überprüft werden, ob sich Pfropfen in den Kapillaren befinden (vgl. Heijman u. a., 2007). Da die Ungewissheit über die Reproduzierbarkeit des Filtrationsverhaltens die Interpretation der Daten zusätzlich erschwert, wäre es sinnvoll, Versuche bei gleichen Einstellungen zu wiederholen. Die unterschiedliche Gewichtung der Einflüsse zu Beginn und im weiteren Verlauf der Filtration könnte daher rühren, dass die Vorgänge, die dem durch das Flockungsmittel verursachten hydraulisch irreversiblen Fouling zu Grunde liegen, schneller ihre Wirkung entfalten als die Adsorption organischer Stoffe auf der Membran. Dabei kann es sich zudem um mehrere Foulingmechanismen handeln, deren Einfluss auf die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Permeabilitätsverringerung unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die Ausbildung einer fest mit der Membranoberfläche verbundenen FM-Schicht wäre beispielsweise vermutlich relativ schnell abgeschlossen. Der auch im weiteren Verlauf vorhandene Einfluss der pro Rückspülvolumen dosierten FM-Masse wäre demnach vermutlich auf nicht durch die Rückspülung ausgetragene Flocken in den Kapillaren und/oder den Membranporen zurückzuführen. Außerdem ist nicht auszuschließen, dass sich die Beschaffenheit der Membranoberfläche im Laufe der Filtration durch das hydraulisch irreversible Fouling verändert; die Adsorption organischer Stoffe oder die Anlagerung von Flocken könnte zum Beispiel die Oberflächenladung beeinflussen. Dies hätte ggf. zur Folge, dass Stoffe, die eine hohe Affinität zur frisch gereinigten Membran haben, an der verschmutzten Membran schlechter haften. In diesem Sinne ist eine gegenseitige Beeinflussung verschiedener Foulingmechanismen nicht unwahrscheinlich.

Die Daten des Langzeitversuches (V31) und eines weiteren Versuchs (V09) deuten darauf hin, dass sich möglicherweise nach längerer Filtration eine relativ konstante Permeabilität einstellt. Ob dies tatsächlich der Fall ist und wovon die erreichte Permeabilität abhinge, ist unklar. Durch längere Versuche bei verschiedenen Wasserqualitäten und Betriebsbedingungen könnte dies weiter untersucht werden. Sollte sich die Permeabilität tatsächlich auf einem konstanten (absoluten oder relativen) Niveau einpendeln, wäre es zudem interessant herauszufinden, wie schnell dieser Zustand erreicht wird.

Das chemisch irreversible Fouling, das nach der chemisch unterstützten Rückspülung mit Lauge bzw. Lauge und Säure verbleibt, hängt eng mit dem längerfristigen hydraulisch irreversiblen Fouling zusammen. Ob dies aufgrund gemeinsamer Ursachen der Fall ist oder daran liegt, dass die Wirksamkeit der Reinigung mit dem Verschmutzungsgrad der Membran zusammenhängt, ist aufgrund der in allen Versuchen ähnlichen filtrierte Volumina nicht eindeutig zu sagen.

4.4 Untersuchung des Einsparpotenzials durch stufenweise Flockungsmitteldosierung

Falls die Huminstoffe oder auch andere organische Wasserinhaltsstoffe an den von der Membran zurückgehaltenen Eisenhydroxid-Flocken adsorbieren sollten (vgl. Duan u. Gregory, 2003; Guigui u. a., 2002), könnte durch anfängliches Aufbringen einer größeren Deckschicht und anschließende Verringerung der FM-Dosierung ggf. Flockungsmittel eingespart werden. Zudem könnte die stufenweise Dosierung das Fouling beeinflussen, z. B. indem die früh aufgebaute Deckschicht zum Rückhalt von Stoffen in der Größenordnung der Membranporen beiträgt und somit die Verblockung der Poren verringert (vgl. z. B. Naim u. a., 2014).

Um zu untersuchen, ob durch die stufenweise bzw. diskontinuierliche Dosierung die gleiche Färbungsverringerung wie bei kontinuierlicher Dosierung bei geringerem FM-Einsatz erreichbar ist und wie sich die stufenweise Dosierung auf das Gesamtfouling und das hydraulisch irreversible Fouling auswirkt, wurden insgesamt neun Versuche durchgeführt, in denen die FM-Dosierung nach 20 bzw. 45 min ausgesetzt oder nach 45 min verringert wurde. Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht der Szenarien und Dosierungseinstellungen dieser Versuche, welche alle bei einem Flux von 80 LMH, einer Rückspüldauer von 40 s und einer Filtrationszeit von 90 min stattfanden. Die mittlere Dosierung entspricht der Dosierung derselben FM-Menge bei kontinuierlicher Zugabe. Während des Versuchs V36 wurde die Brunnenschaltung und damit die Rohwasserqualität von Szenario F zu Szenario A (siehe auch Abs. 4.1) geändert. Dies wurde bei der Auswertung der Daten berücksichtigt.

Im Folgenden werden die Versuche mit stufenweiser FM-Dosierung hinsichtlich der UV-Absorptions- und Färbungsverringerung sowie des Gesamtfoulings und des hydraulisch irreversiblen Foulings theoretisch und anhand der in den Abschnitten 4.2 und 4.3 gewonnen Erkenntnisse mit den Ergebnissen der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung verglichen.

Tabelle 4.2 Szenario, Dosierdauer und Dosierung der Versuche zur stufenweisen FM-Dosierung

Versuch	Szenario	Dosierdauer min	FM-Dosierung		FM-Dosierung, gemittelt	
			$\frac{\text{mg Fe}^{3+}}{\text{L}}$	$\frac{\text{mg Fe}^{3+}}{\text{mg TOC}}$	$\frac{\text{mg Fe}^{3+}}{\text{L}}$	$\frac{\text{mg Fe}^{3+}}{\text{mg TOC}}$
V03	A	45/45	2,6/0	0,55/0	1,3	0,28
V05	A	20/70	2,6/0	0,52/0	0,6	0,12
V36	F/A	45/45	3,6/1,2	0,72/0,24	2,4	0,48
V11	C	45/45	3,0/0	0,54/0	1,5	0,27
V12	C	20/70	3,0/0	0,54/0	0,7	0,12
V15	F	45/45	12,2/0	2,08/0	6,1	1,04
V16	F	20/70	25,4/0	4,3/0	5,6	2,15
V34	F	45/45	9,8/3,3	1,5/0,5	6,5	1
V35	F	45/45	7,6/4,5	1,2/0,72	6	0,96

4.4.1 UV-Absorptions- und Färbungsverringering

Aufgrund des negativen exponentiellen Zusammenhangs zwischen dem Verhältnis von Permeat zu Rohwasser-SAK und der FM-Dosierung (siehe Abb. 4.7) werden die UV-Absorption und die Färbung durch Erhöhung der FM-Dosierung auf mehr als 6 mg Fe³⁺/L im Vergleich zu niedrigeren Dosierungen in geringerem Maße verringert. Daher ist eine stufenweise Dosierung des Flockungsmittels im Vergleich zur kontinuierlichen Dosierung derselben FM-Menge theoretisch nachteilig. Insbesondere bei kurzen Dosierzeiten mit hohen anfänglichen FM-Dosierungen ist dies zu erwarten. Sofern eine Adsorption von Huminstoffen und anderen Bestandteilen des NOM an auf der Membran zurückgehaltenen Eisenhydroxid-Flocken in einer hinreichenden Größenordnung stattfindet, könnte eine frühzeitig aufgebaute Deckschicht diesen Nachteil jedoch ausgleichen bzw. sogar zu einer stärkeren SAK-Verringerung führen.

Abbildung 4.21 zeigt die Verläufe der auf das unfiltrierte Rohwasser normierten UV-Absorption und der Färbung im Permeat über einen Filtrationszyklus bei stufenweiser Dosierung des Flockungsmittels (Versuche aus Tabelle 4.2 ohne V12, für den aufgrund eines ungeplanten frühzeitigen Versuchsabbruchs keine Messwerte vorliegen). Für die Färbung sind neben den in den Permeatproben gemessenen Werten (Kreise) auch die Daten der Online-Färbungsmessung gezeigt (durchgezogene Linie; gleitender Durchschnitt von jeweils fünf Messwerten, entsprechend 50 s). Da der Färbungsmesser eine konstante Messabweichung aufweist, wurden die aufgezeichneten Werte anhand der in den Proben gemessenen Werte korrigiert. Dazu wurde die Differenz zwischen dem Medianwert der um den Zeitpunkt der Probenahme aufgezeichneten Färbung (± 30 s, entsprechend sechs Werten) und der in den Proben gemessenen Färbung für jeden Versuch gemittelt. Die so berechnete Messabweichung wurde von den online gemessenen Werten abgezogen. Zusätzlich sind in die Abbildung 4.21 die Bereiche eingezeichnet, in denen die SAK-Werte nach dem zuvor entwickelten Modell (siehe Abschnitt 4.2) und unter Berücksichtigung der aus dem Tracerversuch ermittelten Verweilzeitverteilung der Anlage bei der entsprechenden FM-Dosierung zu erwarten sind (95 %-Konfidenzintervall für neue Beobachtungen). Oben bzw. in der Mitte sind die Versuche dargestellt, in denen die FM-Dosierung nach 20 bzw. 45 min abgeschaltet wurde; bei den unten abgebildeten Versuchen wurde die FM-Dosierung nach 45 min verringert.

Zu Beginn des Filtrationszyklus ist ein steiler Anstieg der Färbung, gefolgt von einer raschen Abnahme, zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zunächst das aufgrund der Rückspülung im Färbungsmesser vorhandene Permeat und anschließend nicht bzw. bei geringerer FM-Dosierung geflocktes Wasser aus dem vorherigen Zyklus die Messstelle passieren. Auch in den ersten Permeatproben (nach 5 min) wurden erwartungsgemäß etwas höhere Färbungen und UV-Absorptionen gemessen.

Im ersten Teil der FM-Dosierung liegen die beobachteten Werte größtenteils in dem vorhergesagten Intervall (diese Daten sind ebenfalls für die Anpassung der Modellparameter verwendet worden), nur bei Versuch V15 wurde eine deutlich höhere Färbung gemessen. Dies liegt vermutlich, wie in Abschnitt 4.2 erläutert, an der bei diesem Versuch verzögerten Absorptionsmessung und dem nachträglichen Färbungsanstieg.

Nach dem Abschalten bzw. der Verringerung der FM-Dosierung steigen die SAK-Werte zunächst steil, dann langsamer an und scheinen sich schließlich einem konstanten Wert zu nähern. Dies

4.4 Untersuchung des Einsparpotenzials durch stufenweise Flockungsmitteldosierung

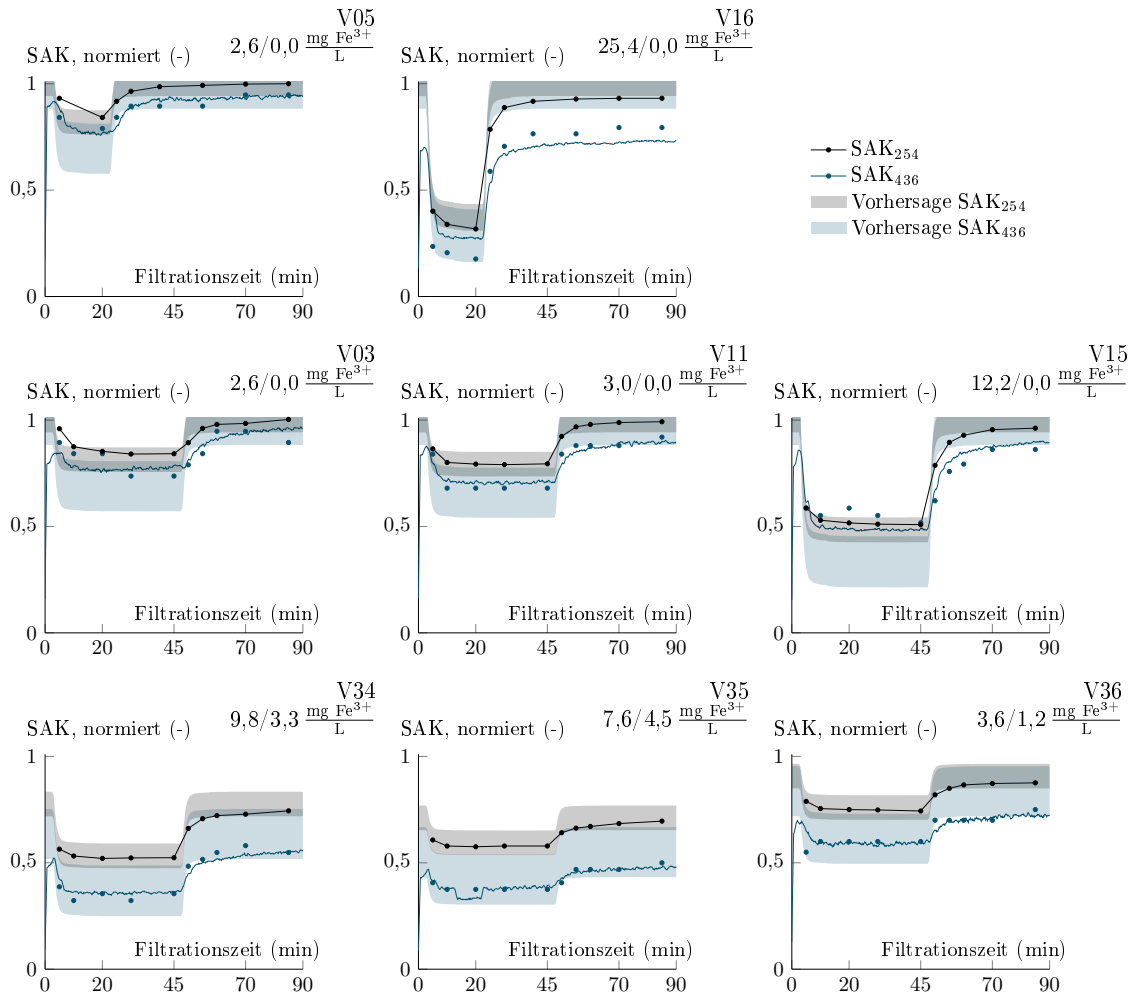


Abbildung 4.21 Verlauf der auf das unfiltrierte Rohwasser normierten UV-Absorption und der Färbung im Permeat innerhalb eines Filtrationszyklus und Bereiche, in denen die Werte nach dem Modell für kontinuierliche FM-Dosierung (siehe Abschnitt 4.2) und unter Berücksichtigung der Verweilzeitverteilung zu erwarten sind (Vorhersage); oben: Abschalten der FM-Dosierung nach 20 min, Mitte: Abschalten der FM-Dosierung nach 45 min, unten: verringerte FM-Dosierung nach 45 min

stimmt mit dem aufgrund der Verweilzeitverteilung zu erwartenden Kurvenverlauf qualitativ überein; insgesamt verlaufen die gemessenen Kurven jedoch etwas flacher. Dies ist auch bei der Abnahme der SAK-Werte zu Beginn der Filtration der Fall und könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Deckschicht die Durchmischung im Membranmodul dahingehend beeinflusst, dass eine größere Mischphase (entsprechend einer breiteren Verweilzeitverteilung) auftritt. Im Fall der online gemessenen Färbungswerte sind darüber hinaus das zusätzliche Volumen des Färbungsmessers und die Verzögerung durch die Probenahme, während der der Färbungsmesser nicht durchströmt wurde, für den flacheren Verlauf verantwortlich. Dennoch steigt die aufgezeichnete Färbung nach

der Verringerung der Dosierung wesentlich langsamer an, als sie zu Beginn der Filtration abnimmt. Dies ist insbesondere in Abbildung 4.22 zu erkennen, in der die online gemessenen Färbungswerte so dargestellt sind, dass die zu Beginn und nach der Verringerung der FM-Dosierung gemessenen Kurven übereinander liegen. Dazu ist für den ersten Teil der Dosierung 1-SAK₄₃₆ aufgetragen und die Kurven wurden derart verschoben, dass sie an den jeweiligen Endwerten der kürzeren Kurve überlappen.

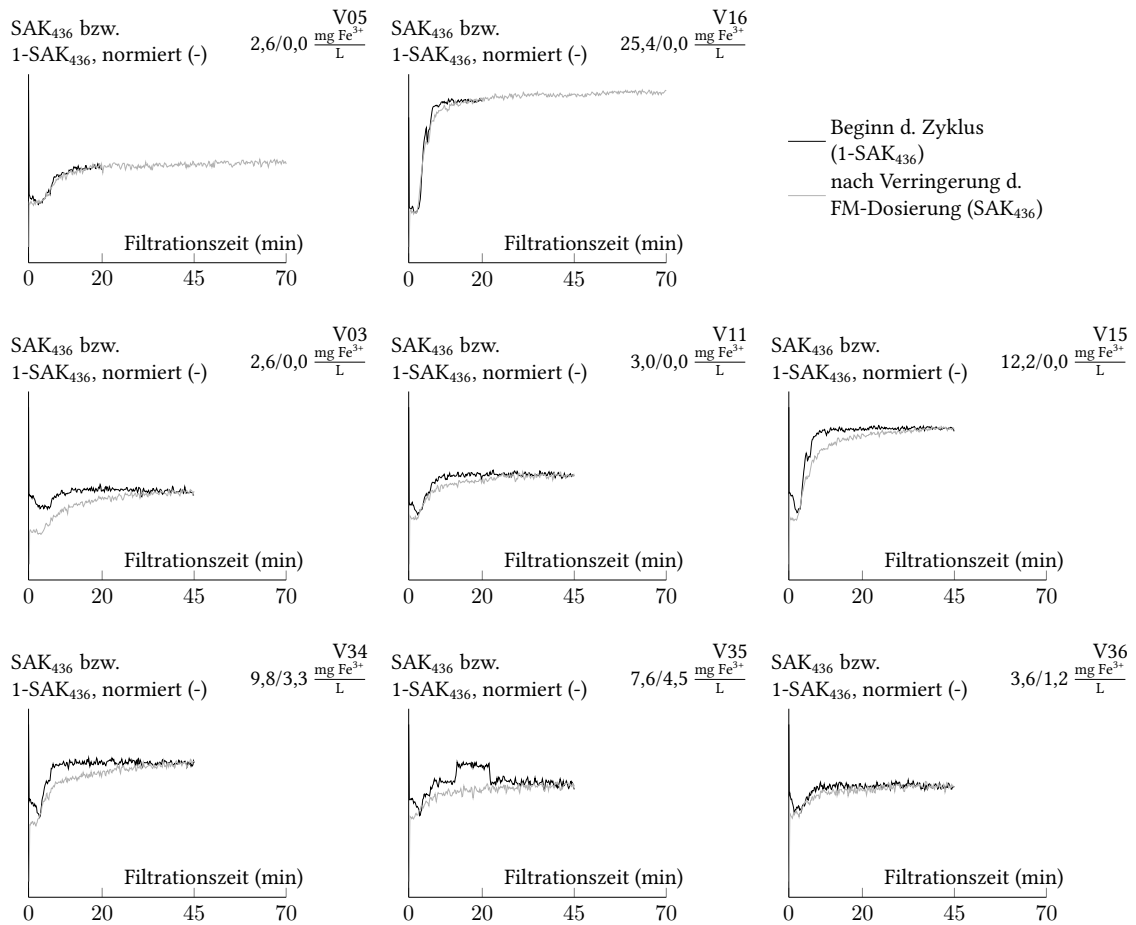


Abbildung 4.22 Übereinandergelegte Verläufe der zu Beginn der Filtration und nach Verringerung der FM-Dosierung online gemessenen Färbung; oben: Abschalten der FM-Dosierung nach 20 min, Mitte: Abschalten der FM-Dosierung nach 45 min, unten: verringerte FM-Dosierung nach 45 min

Der flachere Verlauf im zweiten Teil der Filtration könnte ein Hinweis auf eine zusätzliche SAK-Verringerung aufgrund der Adsorption organischer Stoffe sein. Ob diese in der Deckschicht oder an der Membran adsorbieren, ist nicht eindeutig festzustellen. Da die zu Beginn des ersten Filtrationszyklus gemessenen SAK-Werte im Vergleich zu denen der späteren Zyklen in allen Versuchen niedriger waren und die organischen Stoffe zum hydraulisch irreversiblen Fouling

beitragen (siehe Abschnitt 4.3.2), ist davon auszugehen, dass diese in einem gewissen Umfang an der Membran adsorbieren. Da es sich dabei im Allgemeinen um ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht handelt, führt die Erhöhung der Konzentration der ungeflokt vorliegenden organischen Stoffe nach Abschalten oder Verringern der FM-Dosierung vermutlich zu einer zeitweise verstärkten Adsorption an der Membran. Darüber hinaus ist nicht auszuschließen, dass die inhomogen wachsende Deckschicht im Laufe der Filtration einen zunehmenden Einfluss auf die Verweilzeitverteilung hat.

Bei abgeschalteter FM-Dosierung erreicht die UV-Absorption nach ca. 25 min in etwa den im Rohwasser gemessenen Wert; nur in den Versuchen V15 und V16 sind die Werte etwas niedriger, aber noch nahe der unteren Grenze des erwarteten Bereichs. Die normierte Färbung ist in allen Versuchen erwartungsgemäß niedriger als die normierte UV-Absorption und liegt bei abgeschalteter FM-Dosierung bei 80 bis 95 % der Färbung des Rohwassers. In den Versuchen V15 und V16 bleibt die Färbung unterhalb der erwarteten Werte. Da die normierten Werte auf das unfiltrierte Rohwasser bezogen sind und eine Filtration des Rohwassers über $0,45\ \mu\text{m}$ bereits zu einer Verringerung von 0 bis 4 % der UV-Absorption und 0 bis 11 % der Färbung führt (siehe Abschnitt 4.1), ist dieser Unterschied nicht unbedingt auf die Adsorption von Wasserinhaltsstoffen an den Flocken zurückzuführen, sondern möglicherweise durch die Ultrafiltration an sich hervorgerufen.

In den Versuchen mit verringerter FM-Dosierung erreichen sowohl die UV-Absorption als auch die Färbung Werte, die im unteren Bereich der Erwartung liegen. Ob die relativ niedrigen Werte in der Adsorption von NOM an Eisenhydroxid-Flocken bzw. an der Membranoberfläche begründet liegen oder zufällig auftraten, kann anhand von drei Versuchen nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

In Abbildung 4.23 ist die experimentell ermittelte, über die Zeit gemittelte Verringerung der SAK-Werte (basierend auf den offline gemessenen Werten) den bei diskontinuierlicher bzw. stufenweiser Dosierung und bei kontinuierlicher Dosierung derselben FM-Menge zu erwartenden Verringerungen für die einzelnen Versuche gegenübergestellt. Die Mittelung erfolgte durch Intergration der Messwerte mit der Trapezregel über den Verlauf eines Filtrationszyklus und anschließende Division durch die Gesamtdauer. Aus dem so berechneten mittleren SAK-Wert und den im Rohwasser gemessenen Werten wurde die prozentuale SAK-Verringerung bestimmt. Die Fehlerbalken der theoretischen Werte entsprechen dem 95 %-Konfidenzintervall des Modells für neue Beobachtungen. Der Vergleich der experimentell ermittelten Verringerung mit dem bei diskontinuierlicher bzw. stufenweiser FM-Dosierung zu erwartendem Wert liefert Aufschluss darüber, inwiefern eine zusätzliche Adsorption von NOM an der auf der Membran gebildeten Deckschicht aus Flocken (oder der Membran selbst) stattfindet. Einen Vorteil gegenüber der kontinuierlichen FM-Dosierung bildet die stufenweise Dosierung jedoch nur, wenn die tatsächliche Verringerung im Vergleich zur Verringerung bei kontinuierlicher Dosierung derselben FM-Menge stärker ist. Für jeden Versuch ist die im ersten und zweiten Teil der stufenweisen Dosierung zugegebene Gesamtmenge an Flockungsmittel (bezogen auf die Membranfläche) angegeben. Diese kann als Maß für die Größe der Deckschicht und damit für die möglicherweise zur Verfügung stehende Adsorptionskapazität angesehen werden.

Außer in den Versuchen V03 und V05 wurde stets eine stärkere Verringerung der UV-Absorption erzielt, als nach dem Modell im Mittel zu erwarten wäre. Die Werte der Versuche V03 und V05

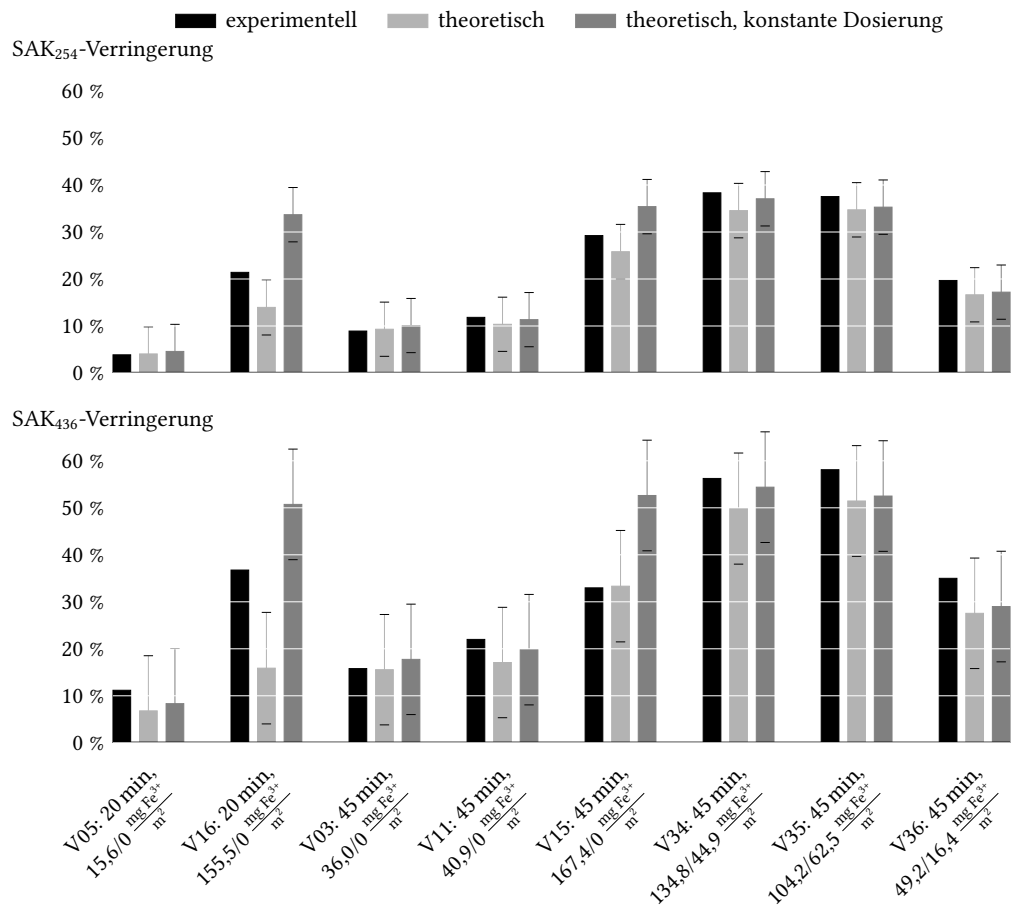


Abbildung 4.23 Mittlere Verringerung der UV-Absorption (oben) und der Färbung (unten) bei stufenweiser FM-Dosierung: experimentell ermittelte Werte, theoretisch erwartete Werte sowie theoretische Verringerung bei kontinuierlicher Dosierung derselben FM-Menge (Fehlerbalken entsprechen 95 %-Konfidenzintervall des Modells für neue Beobachtungen)

liegen nur knapp unter der mittleren Erwartung. In V16 übertraf die SAK₂₅₄-Verringerung die obere Erwartung sogar um ca. 2 %. Da die erste Dosierung in V16 mit 25,4 mg Fe³⁺/L sehr hoch war, ist die beobachtete Verringerung dennoch geringer als die bei kontinuierlicher Dosierung derselben FM-Menge zu erwartende Verringerung. Die mittlere, jedoch nicht die maximale, erwartete Verringerung bei kontinuierlicher Dosierung wurde in einigen Versuchen überschritten, in denen der erwartete Unterschied zwischen stufenweiser und kontinuierlicher Dosierung gering ist (V11, V34-36).

In Hinblick auf die Färbung ergibt sich ein ähnliches Bild: V16 ist ebenfalls der einzige Versuch, in dem die tatsächliche Verringerung stärker als die maximal erwartete war, aber auch hier fiel die Verringerung bei kontinuierlicher FM-Dosierung wahrscheinlich stärker aus. Außer in V15 wurde die mittlere erwartete Färbungsverringerung stets übertroffen. Wegen des nachträglichen

Anstiegs der Färbung und der verzögerten Messung der SAK-Werte bei V15 handelt es sich hierbei, wie bereits oben erläutert (vgl. auch Abschnitt 4.2), mit großer Wahrscheinlichkeit um einen Messfehler. Ebenso wie für die UV-Absorption wurde in den Versuchen V11 und V34-36, sowie zusätzlich in V05, eine stärkere Färbungsverringerung erzielt als die mittlere bei kontinuierlicher FM-Dosierung zu erwartende Verringerung; der maximal erwartete Wert bei kontinuierlicher Dosierung wurde jedoch auch im Falle der Färbung in keinem Versuch überschritten.

Tendenziell scheint die über die Erwartung hinausgehende, zusätzliche SAK-Verringerung stärker zu sein, je höher die dosierte Gesamtmenge an Flockungsmittel ist. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Deckschicht für die Abweichung von den erwarteten SAK-Werten relevant ist. Zudem beträgt das Verhältnis der beobachteten Verringerung zu der nach dem Modell erwarteten Verringerung für die Färbung das 1- bis 1,7-fache des Verhältnisses für die UV-Absorption (V15 ausgenommen); die beobachtete zusätzliche SAK-Verringerung scheint also selektiv für die Färbung zu sein. Sofern diese Abweichung nicht durch die geringere Genauigkeit der Färbungsmessung hervorgerufen ist, spricht dies dafür, dass die relativ niedrigen Färbungswerte im zweiten Teil der stufenweisen Dosierung nicht ausschließlich auf eine breitere Verweilzeitverteilung zurückzuführen sind.

Insgesamt ist festzustellen, dass die UV-Absorption in sechs von acht Versuchen und die Färbung in mindestens sieben von acht Versuchen stärker verringert wurden, als nach dem in Abschnitt 4.2 entwickelten Modell im Mittel zu erwarten gewesen wäre. Anhand der zeitlichen Verläufe der im Permeat gemessenen SAK-Werte (Abb. 4.21) wird deutlich, dass dies im Wesentlichen auf die relativ niedrigen Werte im zweiten Teil der diskontinuierlichen bzw. stufenweisen FM-Dosierung zurückzuführen ist. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass ein Teil der im Wasser vorhandenen Stoffe von der während des ersten Teils der FM-Dosierung auf der Membran aufgebauten Deckschicht zurückgehalten wird. Diese These wird weiterhin dadurch gestützt, dass die zusätzliche SAK-Verringerung tendenziell deutlicher zu sein scheint, je größer die Deckschicht ist. Dass die zusätzliche Verringerung der Färbung stärker als die der UV-Absorption ist, könnte darauf hindeuten, dass färbungsverursachende Stoffe, wie z. B. Huminstoffe, analog zu dem für die kontinuierliche Flockung beobachteten Verhalten (siehe Abschnitt 4.2), bevorzugt zurückgehalten werden. Dennoch liegen die beobachteten gemittelten SAK-Verringerungen, außer von V16, innerhalb des 95 %-Konfidenzintervalles für neue Beobachtungen des Modells. Daher ist nicht auszuschließen, dass die scheinbar verbesserte SAK-Verringerung lediglich auf Mess- und Modellunsicherheiten zurückzuführen ist. Möglicherweise trägt auch die Adsorption organischer Stoffe an der Membran, die aufgrund der erhöhten Konzentration dieser Stoffe nach dem Abschalten bzw. der Verringerung der FM-Dosierung auftreten könnte, zu der zusätzlichen SAK-Abnahme bei. Zudem könnte die wachsende Deckschicht eine breitere Verweilzeitverteilung verursachen, die eine größere Mischphase nach der Umstellung der FM-Dosierung und somit einen langsameren Anstieg der SAK-Werte zur Folge hätte.

Im Vergleich zu der im Mittel bei kontinuierlicher Dosierung derselben FM-Menge erwarteten SAK-Verringerung konnte durch die stufenweise Dosierung in vier bzw. fünf der acht Versuche eine stärkere Verringerung erzielt werden. Dabei handelt es sich jedoch um Versuche, in denen sich die mittleren Erwartungswerte von stufenweiser und kontinuierlicher FM-Dosierung nur geringfügig unterscheiden. In keinem der Versuche zeigte sich hinsichtlich der SAK-Verringerung ein signifikanter Vorteil der stufenweisen gegenüber der kontinuierlichen FM-Dosierung.

Insbesondere in den Versuchen mit hoher anfänglicher FM-Dosierung überwiegt der auf dem geringeren Effekt der erhöhten Dosierung beruhende Nachteil der diskontinuierlichen Dosierung. Dies macht deutlich, dass die stufenweise Verminderung der FM-Dosierung, vor allem zur starken SAK-Verringerung, vielversprechender als ein zeitweises gänzlich Aussetzen der Dosierung ist.

Auch wenn einiges darauf hinzudeuten scheint, konnte anhand der vorliegenden Daten nicht abschließend geklärt werden, ob und in welchem Umfang Huminstoffe und andere im Wasser vorhandene Stoffe an der im Wesentlichen aus Eisenhydroxid-Flocken bestehenden Deckschicht adsorbieren. Um die für die Interpretation der Daten hinderlichen Unsicherheiten besser quantifizieren zu können und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wäre es sinnvoll, die Versuche bei gleichen Einstellungen zu wiederholen. Tracerversuche bei unterschiedlicher Bedeckung der Membran könnten zudem zum Verständnis des Einflusses der Deckschicht auf die Verweilzeitverteilung beitragen. Darüber hinaus könnten gezielte (Labor-)Versuche zu Umfang und Kinetik der Adsorption von Huminstoffen und anderen Bestandteilen des NOM an Eisenhydroxid-Flocken, wie sie im hier genutzten Verfahren gebildet werden, zusätzliche nützliche Informationen liefern.

Sollte sich herausstellen, dass die Deckschicht tatsächlich zur SAK-Verringerung beiträgt, könnte die Dosierstrategie in weiteren Versuchen angepasst werden. Denkbar wäre beispielsweise eine Verkürzung der jeweiligen Intervalle mit hoher bzw. niedriger FM-Dosierung, sodass die Dosierung innerhalb eines Filtrationszyklus mehrfach verringert und wieder erhöht wird. Da die bisherigen Ergebnisse darauf hindeuten, dass nach etwa 25 min keine weitere Veränderung der SAK-Werte im Permeat festgestellt werden kann, würde sich z. B. ein erneutes Erhöhen der FM-Dosierung nach 20 min anbieten.

4.4.2 Gesamtfouling

Ausgehend von den in Abschnitt 4.3.1 gewonnen Erkenntnissen, dass das Gesamtfouling durch die Deckschicht dominiert wird und diese anscheinend kompressibel ist, sollte eine höhere anfängliche FM-Dosierung zunächst zu einer starken Abnahme der Permeabilität (also einem starken Anstieg des TMP bei Filtration mit konstantem Flux) führen. Bei anschließendem Verringern oder Abschalten der FM-Dosierung müsste die Permeabilität langsamer sinken. Dies hätte im Vergleich zur kontinuierlichen FM-Dosierung ein insgesamt niedrigeres Niveau der Permeabilität und somit einen höheren Energiebedarf zur Folge. Im Falle der Filtration bei konstantem Flux würde dieser Effekt durch die Kompression der Deckschicht aufgrund des höheren TMP zusätzlich verstärkt. Abbildung 4.24 zeigt qualitativ den theoretisch zu erwartenden Verlauf des TMP bei konstanter FM-Dosierung und bei diskontinuierlicher bzw. stufenweiser FM-Dosierung (ohne Berücksichtigung der Kompressibilität der Deckschicht).

Tatsächlich konnte eine solche Entwicklung der Permeabilität bzw. des TMP in den Versuchen mit stufenweiser oder diskontinuierlicher Dosierung beobachtet werden. In Abbildung 4.25 ist der Verlauf der normierten Permeabilität über das spezifische Permeatvolumen dieser Versuche aufgetragen; oben bei Abschalten der FM-Dosierung nach 20 min, in der Mitte bei Abschalten

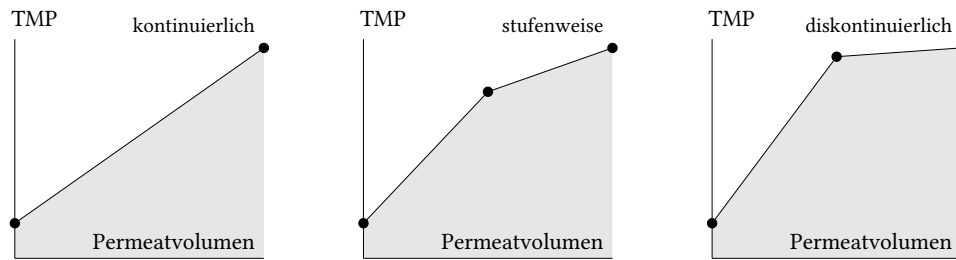


Abbildung 4.24 Theoretischer Verlauf des TMP über einen Filtrationszyklus bei kontinuierlicher, stufenweiser und diskontinuierlicher FM-Dosierung; Kompression der Deckschicht nicht berücksichtigt

nach 45 min und unten mit verringerter Dosierung nach 45 min⁶.

In den Versuchen mit diskontinuierlicher FM-Dosierung ist, nach anfänglicher starker Abnahme der Permeabilität während der Dosierung, bei abgeschalteter FM-Dosierung eine geringe Abnahme bzw. in einigen Filtrationszyklen (z. B. in den Versuchen V03, V15, V16) sogar eine leichte Zunahme der Permeabilität zu erkennen. Auch die Versuche mit stufenweiser FM-Dosierung weisen einen Knick im Permeabilitätsverlauf auf, der jedoch weniger ausgeprägt ist.

Um zu ergründen, ob die Permeabilität bei abgeschalteter bzw. verringerter Dosierung in gleichem Maße abnimmt wie bei kontinuierlicher Dosierung unter vergleichbaren Bedingungen (gleicher Flux und gleiche FM-Dosierung), sind in Abbildung 4.26, analog zu Abb. 4.13, die mit dem jeweiligen Start-TMP multiplizierten $UMFI_{ges}$ -Werte, als Boxplot aller Filtrationszyklen, über das Produkt von Flux, FM-Dosierung und Viskosität aufgetragen (siehe hierzu auch Abschnitt 4.3.1). Diese Darstellung entspricht sinngemäß einer Auftragung der TMP-Anstiegsrate über die FM-Doserrate. Zum Vergleich sind die Daten aus den Versuchen mit kontinuierlicher FM-Dosierung in grau gezeigt, die aus dem ersten Teil der diskontinuierlichen bzw. stufenweisen FM-Dosierung in schwarz und die aus dem zweiten Teil in blau.

Die während des zweiten Teils der diskontinuierlichen bzw. stufenweisen FM-Dosierung beobachteten Druckanstiege fügen sich in das Gesamtbild ein. Tendenziell liegen die Werte etwas unterhalb der Regressionsgeraden; insbesondere bei niedriger bzw. abgeschalteter FM-Dosierung ist dies der Fall. Dies ist vermutlich auf den in diesen Versuchen eher niedrigen TMP zurückzuführen, der aufgrund der Kompressibilität der Deckschicht zu einem vergleichsweise kleinen Deckschichtwiderstand führt (vgl. Abs. 4.3.1).

Insgesamt führt die diskontinuierliche bzw. stufenweise FM-Dosierung damit im Vergleich zur kontinuierlichen Dosierung derselben FM-Menge (bei ansonsten identischen Betriebsbedingungen) zu einem schnelleren Anstieg des TMP innerhalb eines Filtrationszyklus und verursacht dadurch einen größeren Energiebedarf. Sollte sich der schnelle Aufbau einer Deckschicht zu Beginn des Filtrationszyklus positiv auf das hydraulisch und chemisch irreversible Fouling aus-

⁶ Alle Versuche mit nicht-kontinuierlicher FM-Dosierung wurden bei einem Flux von 80 LMH, einer Filtrationszeit von 90 min und einer Rückspüldauer von 40 s durchgeführt. Die Dosierdauern von 20 bzw. 45 min entsprechen somit einem Permeatvolumen von 26,7 bzw. 60 L/m².

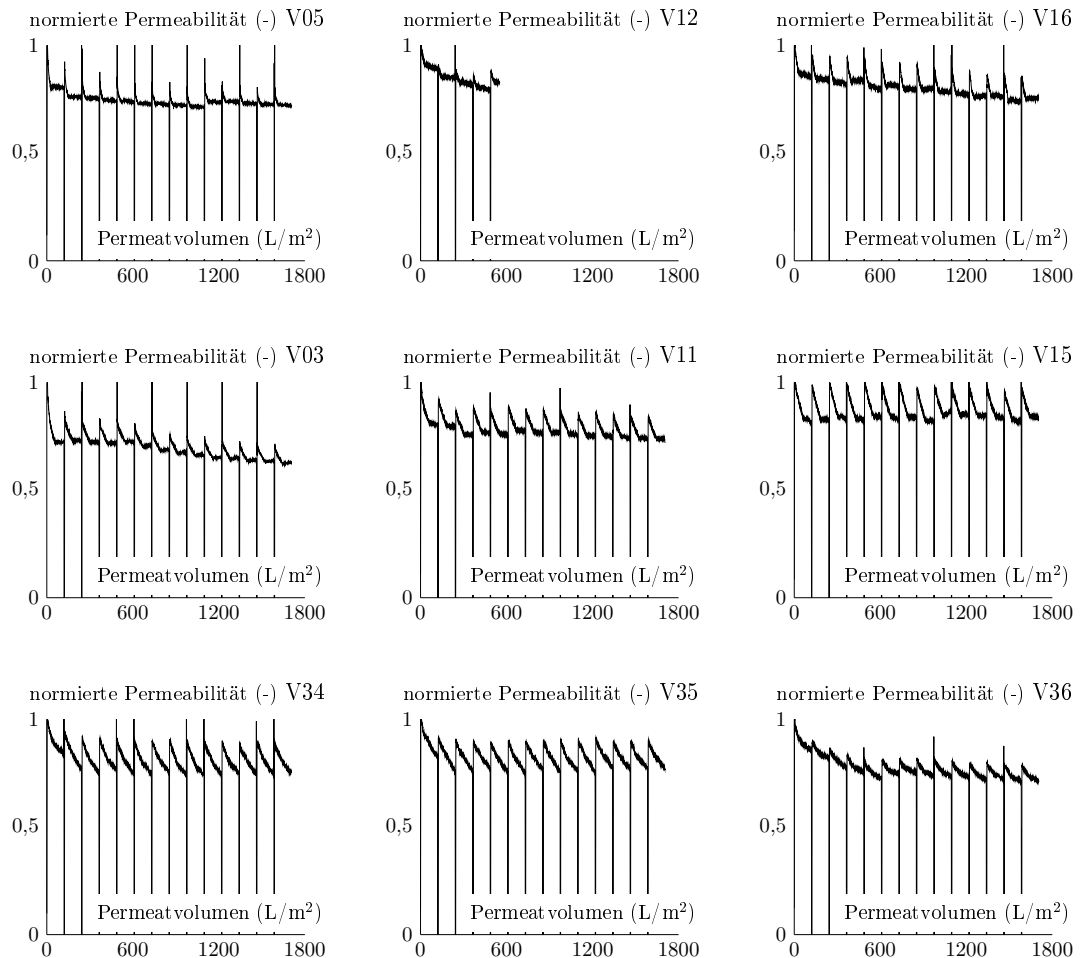


Abbildung 4.25 Verlauf der auf die Anfangspermeabilität normierten Permeabilität über das spezifische Permeatvolumen der Versuche mit diskontinuierlicher bzw. stufenweiser FM-Dosierung, von oben nach unten: Abschalten der FM-Dosierung nach 20 min, Abschalten der FM-Dosierung nach 45 min, Verringerung der FM-Dosierung nach 45 min

wirken, könnte das diesen Nachteil dennoch ausgleichen. Dies wird im folgenden Abschnitt untersucht.

4.4.3 Hydraulisch irreversibles Fouling

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit dem hydraulisch irreversiblen Fouling bei stufenweiser oder diskontinuierlicher FM-Dosierung im Vergleich zu den Versuchen, in denen das Flockungsmittel kontinuierlich dosiert wurde (siehe hierzu Abschnitt 4.3.2). Der Fokus liegt dabei weniger auf der Untersuchung der Foulingmechanismen. Vielmehr steht die Frage im Zentrum, ob das hydraulisch und chemisch irreversible Fouling durch die diskontinuierliche oder stufenweise FM-Dosierung bei gleicher SAK-Verringerung bzw. gleicher Permeatqualität und Ausbeute

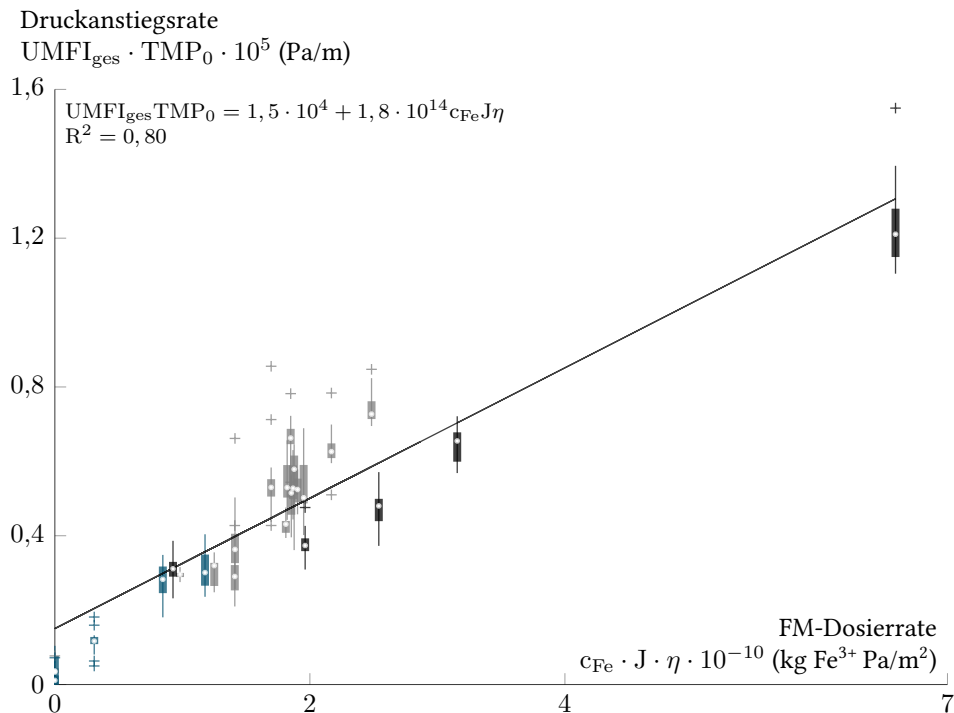


Abbildung 4.26 Mit dem Start-TMP multiplizierter $UMFI_{ges}$ (Boxplot der Werte aller Filtrationszyklen pro Versuch) in Abhängigkeit von der mit der Viskosität und dem Flux multiplizierten FM-Dosierung (vgl. Gl. 4.11) sowie lineare Regression der Daten, ohne zweiten Teil der FM-Dosierung und ohne Ausreißer (V09-V14), $n = 396$; grau: Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung, schwarz: erster Teil der diskontinuierlichen bzw. stufenweisen FM-Dosierung, blau: zweiter Teil der diskontinuierlichen bzw. stufenweisen FM-Dosierung

vermindert werden kann. Dies könnte zum Beispiel möglich sein, wenn die früh aufgebaute Deckschicht Stoffe und Partikel zurückhält, die sich sonst in den Membranporen ablagern würden (siehe z. B. Naim u. a., 2014).

Als Maß für das hydraulisch irreversible Fouling werden weiterhin der für den ersten Filtrationszyklus separat berechnete $UMFI_{hi,0}$ und der ohne den ersten Filtrationszyklus berechnete $UMFI_{hi}$ betrachtet (siehe Abs. 3.3.1). Abbildung 4.27 zeigt den Verlauf der inversen, auf die jeweilige Anfangspermeabilität normierten Startpermeabilitäten der Filtrationszyklen (Kreise) der Versuche mit diskontinuierlicher oder stufenweiser FM-Dosierung. Die Betriebsbedingungen dieser Versuche können den Tabellen 3.3 und 4.2 entnommen werden. Die Steigung der linearen Regression dieser Daten (ohne den ersten Filtrationszyklus) entspricht dem $UMFI_{hi}$, der zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß der Regression ebenfalls angegeben ist. Da während des Versuches V36 die Brunnenschaltung von Szenario F zu Szenario A geändert wurde, wurden für diesen Versuch zwei $UMFI_{hi}$ -Werte berechnet. Zusätzlich zu den Startpermeabilitäten sind die inverse normierte Startpermeabilität der Zwischenfiltration nach der basischen Reinigung (Quadrate) und die nach

der sauren Reinigung vorliegende inverse normierte Anfangspermeabilität des darauffolgenden Versuches (Dreiecke) eingezeichnet. Für Versuch V12 liegen wegen des ungeplanten Versuchsabbruchs nach fünf Filtrationszyklen keine Daten für das chemisch irreversible Fouling nach der Reinigung mit Lauge vor. Da bei Versuch V37 keine Onlinedaten aufgezeichnet wurden, ist die Permeabilität nach dem zweiten CEB (Lauge und Säure) von Versuch V36 nicht bekannt. Während der drei in Abbildung 4.27 oben dargestellten Versuche (V05, V12, V16) wurde die FM-Dosierung nach 20 min abgeschaltet, während der in der Mitte gezeigten Versuche (V03, V11, V25) erfolgte die Abschaltung nach 45 min und bei den unten dargestellten Versuchen (V34-V36) wurde die FM-Dosierung nach 45 min verringert.

Wie in den Versuchen mit kontinuierlicher FM-Dosierung ist die hydraulisch irreversible Abnahme der Startpermeabilität nach der ersten Rückspülung größer als nach den darauffolgenden Rückspülungen (siehe auch Abb. 4.25). Die Veränderung der Wasserqualität während des Versuches V36 ist an der flacheren Steigung ab dem fünften Filtrationszyklus deutlich zu erkennen. Der $UMFI_{hi}$ bildet den Verlauf der Startpermeabilitäten unterschiedlich gut ab, was auch an den Bestimmtheitsmaßen der Regression zu erkennen ist. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass die gleiche Größenordnung der Schwankungen das Bestimmtheitsmaß bei einer niedrigeren Steigung stärker verringert. Insgesamt weichen die Daten nicht besonders stark von einem linearen Verlauf ab. Daher scheint der $UMFI_{hi}$ auch bei diskontinuierlicher oder stufenweiser FM-Dosierung anwendbar zu sein.

In allen Versuchen konnte durch die chemisch unterstützte Rückspülung mit Säure ein zusätzlicher Permeabilitätsrückgewinn gegenüber dem alleinigen Einsatz von Lauge erzielt werden. Dies lässt darauf schließen, dass auch bei nicht-kontinuierlicher FM-Dosierung sowohl organische Stoffe als auch anorganische Ablagerungen zum hydraulisch irreversiblen Fouling beitragen. In den meisten Versuchen konnte die Ausgangspermeabilität durch die basische und saure Reinigung vollständig wiederhergestellt werden. Das größere chemisch irreversible Fouling der Versuche V03 und V05 ist vermutlich auf das angelöste Silikon des segmentierten Moduls zurückzuführen, das in den Versuchen V00 bis V06 verwendet wurde. Da in diesen Versuchen zudem die Reihenfolge der Ventilschaltung bei der Rückspülung umgekehrt war, fließen die Filtrationsdaten der Versuche V03 und V05 nicht in die weitere quantitative Auswertung ein.

Wie in Abschnitt 4.3.2 festgestellt wurde, wird das hydraulisch irreversible Fouling sowohl durch die organischen Stoffe als auch durch das Flockungsmittel bzw. die pro Rückspülvolumen dosierte FM-Masse beeinflusst. Folglich bestimmen sowohl die FM-Dosierung und die Permeatqualität als auch die Betriebsbedingungen das Ausmaß des irreversiblen Foulings. Da die genauen Einflüsse der einzelnen Größen nicht bekannt sind, eignen sich Versuche, die bei möglichst ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurden, am ehesten zum Vergleich. Daher werden in diesem Abschnitt nur Versuche mit einem Flux von 80 LMH, einer Filtrationsdauer von 90 min und einer Rückspüldauer von 40 s betrachtet. Dies umfasst alle Versuche mit nicht-kontinuierlicher FM-Dosierung und sieben Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung⁷. Somit müssen lediglich die FM-Dosierung und die Permeatqualität berücksichtigt werden. Da letztere sich bei Verringerung

⁷Die Daten der Versuche mit dem segmentierten Modul werden weiterhin von der quantitativen Auswertung ausgeschlossen. Siehe auch die Fußnote 2 auf S. 42.

4.4 Untersuchung des Einsparpotenzials durch stufenweise Flockungsmitteldosierung

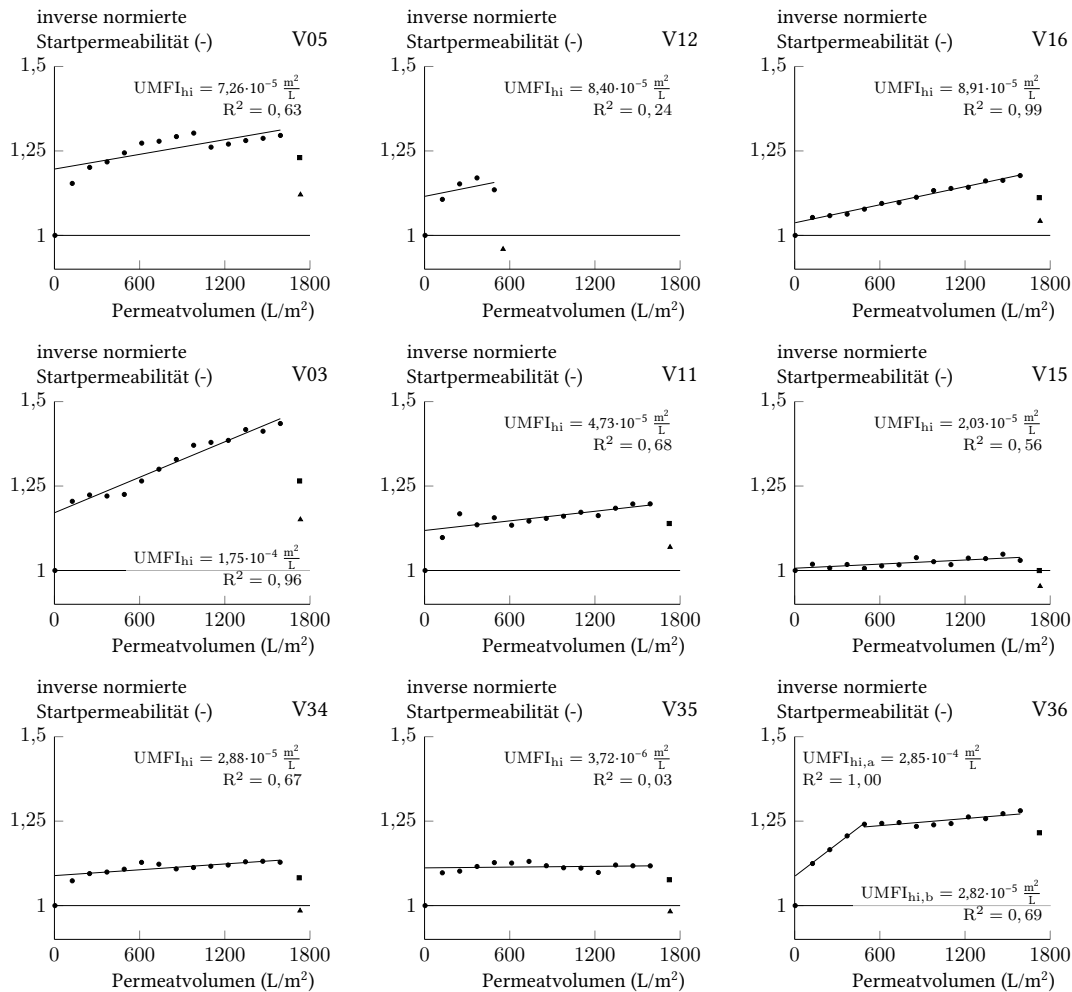


Abbildung 4.27 Verlauf der inversen, auf die Anfangspermeabilität normierten Startpermeabilitäten (Kreise) über das spezifische Permeatvolumen mit linearer Regression, deren Steigung dem UMFI_{hi} (ohne den ersten Filtrationszyklus) entspricht und gemeinsam mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben ist, und inverse normierte Permeabilitäten nach der basischen Reinigung (Quadrate) und nach der basischen und sauren Reinigung (Dreiecke); Versuche mit diskontinuierlicher FM-Dosierung, von oben nach unten: Abschalten der FM-Dosierung nach 20 min, Abschalten nach 45 min, Verringerung nach 45 min

oder Abschalten der FM-Dosierung verändert (siehe Abschnitt 4.4.1), wurden die SAK_{254} -Werte der Versuche mit stufenweiser bzw. diskontinuierlicher FM-Dosierung über die Zeit gemittelt. Dazu wurden die Messwerte mit der Trapezregel über den Verlauf eines Filtrationszyklus integriert und anschließend durch die Gesamtdauer dividiert. Messwerte von Proben, die zum gleichen Zeitpunkt in verschiedenen Filtrationszyklen (außer dem ersten Filtrationszyklus, siehe Abs. 4.2, S. 34) genommen wurden, wurden vorab gemittelt. Für die Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung wird, wie in Abschnitt 4.3, der Medianwert aller Proben (außer aus dem ersten

Filtrationszyklus, s. o.) verwendet.

In Abbildung 4.29 ist der $UMFI_{hi,0}$ für den ersten Filtrationszyklus über die gemittelte UV-Absorption des Permeates (links) und die mittlere FM-Dosierung (rechts) aufgetragen. Die Kreise sind nach der Größe des jeweils anderen Parameters schattiert. Gezeigt sind die Daten aller Versuche mit einem Flux von 80 LMH, einer Filtrationsdauer von 90 min und einer Rückspüldauer von 40 s. Versuche mit nicht-kontinuierlicher FM-Dosierung sind durch eine blaue Umrandung gekennzeichnet und mit der Bezeichnung des jeweiligen Versuches versehen. Die während des Versuches V36 veränderte Wasserqualität wurde dadurch berücksichtigt, dass die gemittelte UV-Absorption der Permeatproben aus dem ersten Filtrationszyklus verwendet wurde ($14,32 \text{ m}^{-1}$). Da die im ersten Zyklus gemessenen SAK-Werte stets etwas niedriger als in den späteren Filtrationszyklen waren, wird die UV-Absorption dadurch ggf. leicht unterschätzt. Da für den Versuch V12 keine SAK-Werte vorliegen, ist dieser Versuch nur in der Auftragung über die gemittelte FM-Dosierung eingezeichnet (Kreuz). Die anhand des Modells (siehe Abs. 4.2 und 4.4.1) und der UV-Absorption des Rohwassers des Versuches V11 (gleiches Szenario am selben Tag) zu erwartende UV-Absorption für das Permeat von V12 liegt bei ca. 15 m^{-1} . Dieser Wert stellt jedoch nur eine grobe Abschätzung dar.

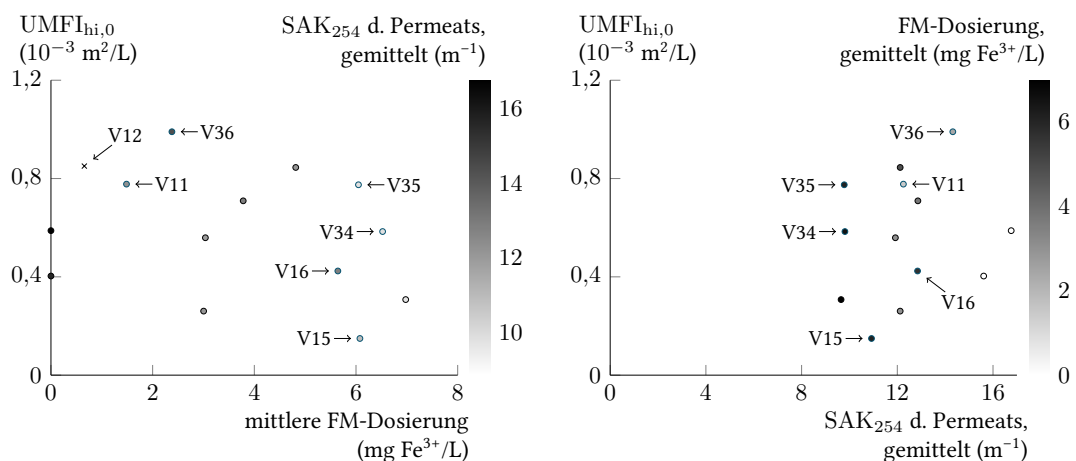


Abbildung 4.28 $UMFI_{hi,0}$ (oben) und $UMFI_{hi}$ (unten) in Abhängigkeit der mittleren FM-Dosierung (links) und der gemittelten UV-Absorption (rechts), Schattierung der Kreise nach dem jeweils anderen Parameter; alle Versuche mit einem Flux von 80 LMH, einer Filtrationsdauer von 90 min und einer Rückspüldauer von 40 s, Versuche mit nicht-kontinuierlicher FM-Dosierung sind blau umrandet

Allgemein fällt die große Streuung der $UMFI_{hi,0}$ -Werte auf, die keine eindeutige Tendenz in Bezug auf Vor- oder Nachteile der nicht-kontinuierlichen FM-Dosierung erkennen lässt. Für die Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung war eine vorrangige Abhängigkeit des $UMFI_{hi,0}$ von der pro Rückspülvolumen dosierten FM-Masse festgestellt worden, die von dem Einfluss der organischen Stoffe überlagert wird (siehe Abs. 4.3.2). Allein anhand der in Abbildung 4.28 gezeigten Daten ist dieser Trend weder bei ausschließlicher Betrachtung der Daten der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung noch unter Einbeziehung aller Datenpaare zu erkennen. Da

sich die Versuche zur nicht-kontinuierlichen FM-Dosierung in Hinblick auf die Dosierdauer und die Aufteilung der FM-Gesamtmenge auf die Abschnitte der Dosierung unterschieden, folgt ein detaillierter Vergleich der Versuche untereinander.

Zunächst werden jene Versuche im Einzelnen betrachtet, in denen die FM-Dosierung nach 20 min abgeschaltet wurde (V12 und V16). V12 weist bei sehr geringer mittlerer FM-Dosierung und einem vermutlich niedrigeren SAK_{254} einen höheren $UMFI_{hi,0}$ als die beiden Versuche ohne FM-Dosierung (erster Zyklus von V14 und gesamter Versuch V19) auf. Im Gegensatz dazu war das initiale hydraulisch irreversible Fouling im Versuch V16 trotz im Vergleich höherer mittlerer FM-Dosierung niedriger als in drei der vier Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung, deren Permeate eine ähnliche UV-Absorption hatten.

Das Permeat des Versuches V11 hatte eine vergleichbare UV-Absorption wie das des Versuches V16 und der eben betrachteten Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung. Die mittlere FM-Dosierung war jedoch in V11 geringer und wurde nach 45 min abgeschaltet. Trotzdem war der in diesem Versuch beobachtete initiale Permeabilitätsverlust größer als in drei der vier Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung und in V16. Der andere Versuch, in dem die FM-Dosierung nach 45 min beendet wurde, V15, weist trotz verhältnismäßig hoher mittlerer FM-Dosierung einen niedrigen $UMFI_{hi,0}$ auf. Im Vergleich zu Versuchen mit kontinuierlicher FM-Dosierung und ähnlicher UV-Absorption des Permeates ist das in V15 beobachtete initiale hydraulisch irreversible Fouling eher gering.

Neben den Versuchen mit diskontinuierlicher FM-Dosierung wurden drei Versuche durchgeführt, in denen die FM-Dosierung nach 45 min verringert wurde (V34-V36). Der Versuch V36 weist, trotz der geringen mittleren FM-Dosierung, den größten hydraulisch irreversiblen Permeabilitätsverlust aller hier betrachteten Versuche auf. Auch im Vergleich zu Versuchen mit einem ähnlich hohen SAK_{254} des Permeates scheint der $UMFI_{hi}$ des Versuches V36 hoch zu sein. In den Versuchen V34 und V35 kam es bei ähnlicher gemittelter UV-Absorption des Permeates und etwas geringerer mittlerer FM-Dosierung als in einem der Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung zu einer größeren hydraulisch irreversiblen Abnahme der Permeabilität nach der ersten Rückspülung. In Hinblick auf die mittlere FM-Dosierung sind die Versuche V34 und V35 den Versuchen V15 und V16 ähnlich, welche jedoch (insbesondere V16) eine etwas höhere mittlere UV-Absorption des Permeates aufwiesen. Je größer der zu einem frühen Zeitpunkt dosierte Anteil des Flockungsmittels in diesen Versuchen war, desto geringer war tendenziell die initiale hydraulisch irreversible Abnahme der Permeabilität. Für die Versuche V15 und V16 trifft diese Aussage nicht zu, was jedoch möglicherweise auf den höheren Anteil ungeflockt vorliegender organischer Stoffe im Permeat von V16 zurückzuführen sein könnte. Dies könnte bedeuten, dass das frühe Aufbringen einer Deckschicht aus Flocken sich positiv auf die Reversibilität des Foulings im ersten Filtrationszyklus auswirkt. Aufgrund der geringen Anzahl an vergleichbaren Versuchen und der offenbar großen Streuung der Daten könnte diese Beobachtung jedoch ebenso zufällig sein. Daher müsste in weiteren Versuchen überprüft werden, ob die geäußerte Vermutung zutrifft.

Insgesamt ist anhand der vorliegenden Daten keine eindeutige Verringerung des initialen hydraulisch irreversiblen Foulings durch die stufenweise FM-Dosierung zu erkennen. Aufgrund der Streuung der Daten, des begrenzten Verständnisses der Ursachen und der nur bedingt vergleichbaren Versuche kann jedoch keine belastbare Aussage getroffen werden.

Abbildung 4.29 zeigt, analog zu Abbildung 4.28, eine Auftragung des $UMFI_{hi}$ ohne den ersten Filtrationszyklus über die FM-Dosierung (links) und die UV-Absorption im Permeat (rechts), wobei die Kreise nach der Höhe des jeweils anderen Parameters schattiert sind. Die Versuche mit nicht-kontinuierlicher Dosierung sind durch eine blaue Umrandung gekennzeichnet und mit der Bezeichnung des jeweiligen Versuches versehen. Alle Versuche fanden bei den gleichen Betriebsbedingungen statt (Flux: 80 LMH, Filtrationsdauer: 90 min, Rückspüldauer: 40 s). Da sich die Wasserqualität während des Versuches V36 veränderte, ist dieser Versuch in zwei Abschnitte geteilt (V36a/b, s. o.).

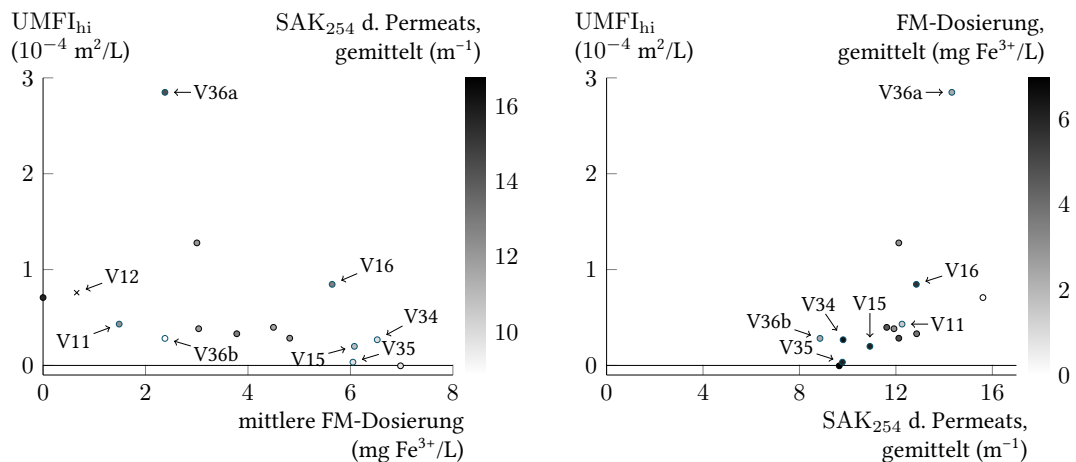


Abbildung 4.29 $UMFI_{hi,0}$ (oben) und $UMFI_{hi}$ (unten) in Abhängigkeit von der mittleren FM-Dosierung (links) und der gemittelten UV-Absorption (rechts), Schattierung der Kreise nach dem jeweils anderen Parameter; alle Versuche mit einem Flux von 80 LMH, einer Filtrationsdauer von 90 min und einer Rückspüldauer von 40 s, Versuche mit nicht-kontinuierlicher FM-Dosierung sind blau umrandet

Insgesamt betrachtet scheinen die in Abbildung 4.29 aufgetragenen $UMFI_{hi}$ -Werte bei höherer UV-Absorption des Permeates und damit einhergehender niedrigerer FM-Dosierung tendenziell größer zu sein. Dieser Zusammenhang wurde bereits für die Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung bei pro Rückspülvolumen dosierten FM-Massen unter $1700 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{L}$ beobachtet (dieses Kriterium trifft auf alle hier betrachteten Versuche zu), wobei nicht geklärt werden konnte, inwieweit die FM-Masse bzw. die Rückspüldauer einen Einfluss auf das hydraulisch irreversible Fouling in diesem Bereich haben.

Der erste Teil des Versuches V36 (V36a) sticht mit einem besonders hohen $UMFI_{hi}$ heraus, der weder durch die relativ große mittlere UV-Absorption des Permeates noch durch die geringe mittlere FM-Dosierung zu erklären ist. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass lediglich die Startpermeabilitäten des zweiten bis fünften Filtrationszyklus in diesen Wert einfließen: In vielen Versuchen zeigte sich in den ersten Filtrationszyklen eine etwas ausgeprägtere hydraulisch irreversible Abnahme der Permeabilität (vgl. Abb. 4.15, 4.16 und 4.27). Da der $UMFI_{hi}$ des Versuches V12 ebenfalls aus den Startpermeabilitäten des zweiten bis fünften Filtrationszyklus berechnet wurde und keine SAK-Werte vorliegen, ist dieser Versuch schlecht vergleichbar.

Bei genauerer Betrachtung fallen noch einige weitere Versuche auf. Der Versuch V16 hat im Vergleich zu dem Versuch mit kontinuierlicher FM-Dosierung bei ähnlichem mittleren SAK_{254} einen wesentlich höheren $UMFI_{hi}$. Dies könnte unter Umständen auf die höhere FM-Dosierung in V16 zurückzuführen sein. Der $UMFI_{hi}$ des Versuches V11 ist, verglichen mit den Versuchen mit ähnlicher mittlerer UV-Absorption des Permeates, trotz der niedrigeren mittleren FM-Dosierung etwas höher. Ebenso fällt der Versuch V34 durch einen gegenüber V35 und dem Versuch mit kontinuierlicher FM-Dosierung und ähnlichem mittleren SAK_{254} durch das etwas größere hydraulisch irreversible Fouling auf. Der $UMFI_{hi}$ des zweiten Teils von Versuch V36 (V36b) ist angesichts der niedrigen mittleren UV-Absorption des Permeates und der geringen FM-Dosierung ebenfalls unerwartet hoch. Damit trat in allen Versuchen mit nicht-kontinuierlicher FM-Dosierung, außer den Versuchen V15 und V35 (und ggf. V12), im Vergleich zu dem für die Versuche mit kontinuierlicher FM-Dosierung beobachteten Filtrationsverhalten, tendenziell ein geringfügig größeres hydraulisch irreversibles Fouling auf. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass die Konzentration der ungeflokt vorliegenden organischen Stoffe am Ende der Filtrationszyklen bei nicht-kontinuierlicher FM-Dosierung ansteigt. Da das hydraulisch irreversible Fouling durch organische Stoffe wahrscheinlich in erster Linie auf der Adsorption der Stoffe in den Poren und auf der Membran beruht, ist davon auszugehen, dass sich bei Erhöhung der Konzentration im Permeat ein neues Gleichgewicht einzustellen beginnt und der Umfang der Adsorption folglich zunimmt. Wie signifikant die beobachteten Unterschiede des hydraulisch irreversiblen Foulings sind, ist aufgrund der unbekannten Unsicherheit der Daten nicht zu beurteilen.

Es scheint, als könne durch die nicht-kontinuierliche FM-Dosierung im hier vorliegenden Fall keine wesentliche Verringerung des hydraulisch irreversiblen Foulings erzielt werden. Das behandelte Rohwasser enthält praktisch keine größeren Partikel oder organische Stoffe wie Biopolymere (vgl. Abs. 4.1), die durch die Deckschicht zurückgehalten werden könnten. Zudem findet die zusätzliche Adsorption organischer Stoffe an den Flocken, wenn überhaupt, nur in begrenztem Maße statt (vgl. Abs. 4.4.1). Deshalb ist aus diesem Ergebnis nicht zu schließen, dass die nicht-kontinuierliche FM-Dosierung auch für andere Rohwässer keinen Vorteil bringen kann (vgl. z. B. Naim u. a., 2014).

Interessant ist, dass die in Abbildung 4.29 gezeigten Daten die Vermutung stützen, dass bei den Betriebsbedingungen dieser Versuche (Flux: 80 LMH, Filtrationsdauer: 90 min, Rückspüldauer: 40 s) das hydraulisch irreversible Fouling maßgeblich durch die Adsorption organischer Stoffe bestimmt wird und die FM-Dosierung, zumindest in dem untersuchten Bereich ($<8 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{L}$), nur eine untergeordnete Rolle spielt.

5 Fazit und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, als Ergänzung zu der bestehenden Aufbereitung in einem norddeutschen Wasserwerk das Potenzial des Membranhybridverfahrens aus In-line-Flockung und Ultrafiltration zur Verringerung der Färbung des aufbereiteten Grundwassers zu untersuchen. Als mögliche Strategie zur Einsparung von Flockungsmittel und Verringerung des Foulings wurde zudem die diskontinuierliche bzw. stufenweise Dosierung des Flockungsmittels getestet. Die Ergebnisse der vor Ort durchgeführten Pilotversuche werden im Folgenden zusammengefasst, woraus einige Empfehlungen für den Anlagenbetrieb abgeleitet werden. Darauf aufbauend werden weitere Ansätze für die Optimierung des Verfahrens aufgezeigt. Abschließend wird anhand der offen gebliebenen Fragen ein Ausblick auf mögliche weitere Forschungsvorhaben gegeben.

Die Charakterisierung des aufbereiteten Grundwassers ergab, dass der in der Trinkwasserverordnung festgelegte Grenzwert für die Färbung von $0,5 \text{ m}^{-1}$ bei zwei der sechs im Versuchszeitraum bereitgestellten Wässer überschritten wurde. Auch für drei weitere Wässer lag die wahre Färbung nur knapp unterhalb des Grenzwertes. Da in Zukunft tendenziell mit einer Verschlechterung der Wasserqualität zu rechnen ist, bedarf es langfristig einer Erweiterung der bestehenden Aufbereitung, um die Einhaltung des Grenzwertes weiterhin gewährleisten zu können.

Das in dieser Arbeit untersuchte Membranhybridverfahren erwies sich als geeignet, die Färbung im erforderlichen Maß zu verringern und auch bei verschiedenen Rohwasserqualitäten eine konstante Permeatqualität zu erzielen. Je höher die Färbung des Rohwassers ist, desto größer ist die zum Erreichen einer bestimmten Färbung des Permeates benötigte FM-Dosierung. Der Zusammenhang zwischen FM-Dosierung und SAK-Verringerung kann mittels eines einfachen empirischen Modells beschrieben werden. Dies erlaubt die gezielte Anpassung der FM-Dosierung an die Rohwasserqualität. Da ein verzögerter nachträglicher Anstieg der Färbung im Permeat beobachtet wurde, ist dieser bei der Festlegung des Zielwertes ggf. zu berücksichtigen. Eine Dosierung von mehr als $12 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{L}$ bzw. $2 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{mg TOC}$, entsprechend einer Färbungsverringerung von rund 70 %, führt gegenüber einer niedrigeren FM-Dosierung nur zu einer geringen zusätzlichen SAK-Verringerung und ist daher nicht sinnvoll. Durch die Flockung werden in erster Linie die färbungsverursachenden Huminstoffe entfernt. Daher ist die Verringerung der Färbung größer als die der UV-Absorption, welche wiederum stärker abnimmt als der DOC. Der Teil der organischen Stoffe, der nicht durch die Flockung entfernt werden kann, verursacht 21 bis 30 % der Färbung und 29 bis 37 % der UV-Absorption. Daher wäre der Grenzwert für den SAK_{436} von $0,5 \text{ m}^{-1}$, bei gleicher Zusammensetzung des NOM, ab einer Rohwasserfärbung von ca. 2 m^{-1} mit dem untersuchten Verfahren nicht mehr einzuhalten. Ein derart großer Anstieg der Färbung ist jedoch kaum zu erwarten.

Um einen wirtschaftlichen Betrieb des Verfahrens zu ermöglichen, ist eine über längere Zeit stabile Filtration auf einem möglichst hohen Permeabilitätsniveau entscheidend. Dafür spielt zum einen die durch das Gesamtfouling verursachte kurzfristige Abnahme der Permeabilität über

einen Filtrationszyklus eine Rolle. Insgesamt ist jedoch das hydraulisch irreversible Fouling, welches das Ausmaß des auch nach der Rückspülung bestehenden Permeabilitätsverlustes bestimmt, ausschlaggebend.

In den Versuchen zeigte sich, dass der Anstieg des TMP innerhalb eines Filtrationszyklus in erster Linie durch die im Wesentlichen aus Flocken bestehende Deckschicht verursacht wird und mit der Darcy-Gleichung beschrieben werden kann. Folglich wird der Druckverlust durch die Höhe der Deckschicht bzw. die dosierte FM-Menge und die Durchströmungsgeschwindigkeit, also den Flux, beeinflusst. Zudem scheint die Deckschicht kompressibel zu sein, d. h. der Deckschichtwiderstand und damit der Druckverlust steigen bei einer Erhöhung des TMP an. Um einen starken Abfall der Permeabilität über einen Filtrationszyklus zu vermeiden, könnte demnach bei vorgegebener FM-Dosierung der Flux angepasst werden. Zudem könnten kürzere Filtrationszyklen, ggf. in Verbindung mit einer entsprechend verringerten Rückspüldauer, zur Aufrechterhaltung einer hohen Permeabilität innerhalb der Filtrationszyklen beitragen. Da jedoch davon auszugehen ist, dass es eine gewisse minimale Rückspüldauer gibt, unterhalb derer ein vollständiger Austrag der Deckschicht aus dem Modul allein aufgrund der Länge der Kapillaren nicht möglich ist (unabhängig vom Umfang der Deckschicht), ist der mit dieser Maßnahme erzielbare Nutzen begrenzt.

In einem Großteil der Versuche war der hydraulisch irreversible Permeabilitätsverlust nach der ersten Rückspülung wesentlich größer als nach späteren Rückspülungen. Das Ausmaß dieser initialen Permeabilitätsabnahme scheint in erster Linie von der auf das Rückspülvolumen (Produkt von Flux und Dauer der Rückspülung) und die Membranfläche bezogenen, während des Filtrationszyklus dosierten FM-Masse abzuhängen; die organischen Stoffe tragen in geringerem Maße dazu bei. In den späteren Filtrationszyklen nimmt die Relevanz der organischen Stoffe für das hydraulisch irreversible Fouling zu: Bis zu einer pro Rückspülvolumen dosierten FM-Masse von ca. $1700 \text{ mg Fe}^{3+}/(\text{L m}^2)$ sind sie möglicherweise die Hauptursache der hydraulisch irreversiblen Permeabilitätsabnahme. Bei größeren FM-Massen pro Rückspülvolumen ist ein deutlicher Einfluss des Flockungsmittels zu erkennen, der den der organischen Stoffe überlagert. Vermutlich ist das durch die organischen Stoffe verursachte Fouling auf deren Adsorption in den Poren (und auf der Oberfläche) der Membran zurückzuführen; es ist fast vollständig hydraulisch irreversibel. Das Flockungsmittel könnte sowohl durch die Ausbildung einer fest mit der Membran verbundenen Schicht als auch aufgrund der Verblockung von Membranporen durch sehr kleine Flocken zum hydraulisch irreversiblen Fouling beitragen. Zudem spricht einiges dafür, dass, zumindest bei hohen pro Rückspülvolumen dosierten FM-Massen, ein Teil der hauptsächlich durch die Flocken gebildeten Deckschicht bei der Rückspülung nicht ausgetragen wird. Ob die oben beschriebene kritische FM-Masse pro Rückspülvolumen tatsächlich existiert oder, unabhängig von der dosierten FM-Masse und der Intensität der Rückspülung, sowohl die organischen Stoffe als auch das Flockungsmittel zum hydraulisch irreversiblen Fouling beitragen, war anhand der vorhandenen Daten nicht eindeutig zu klären. Im ersten Fall könnten die Betriebsbedingungen der Filtration bei vorgegebener FM-Dosierung so gewählt werden, dass die auf das Rückspülvolumen bezogene FM-Masse stets unterhalb des kritischen Wertes liegt. Um die Ausbeute zu maximieren, sollte sie dennoch möglichst groß sein. Falls es keine kritische FM-Masse pro Rückspülvolumen geben sollte, würde sich eine Erhöhung der FM-Dosierung bei gleichen Betriebsparametern durch die Verringerung der Konzentration ungeflockt vorliegender organischer Stoffe einerseits positiv auf das hydraulisch irreversible Fouling auswirken, andererseits durch die größere FM-Masse dazu

beitragen. Bei vorgegebener FM-Dosierung ist abzuwägen, inwieweit sich eine Anpassung der Betriebsbedingungen und die damit einhergehende Verringerung der Ausbeute gegenüber der häufigeren Durchführung einer chemisch unterstützten Rückspülung lohnt. Dabei ist auch zu bedenken, dass die Effektivität der Reinigung vom Verschmutzungsgrad der Membran und unter Umständen auch vom Ausmaß des hydraulisch irreversiblen Foulings abhängt.

Als Optimierungsansatz wurde in dieser Arbeit das Potenzial der diskontinuierlichen bzw. stufenweisen FM-Dosierung zur Einsparung von Flockungsmittel und zur Verringerung des Foulings untersucht. In den meisten Versuchen konnte eine geringfügig stärkere Verringerung der Färbung und der UV-Absorption erzielt werden, als nach dem zuvor entwickelten Modell im Mittel zu erwarten gewesen wäre. Ob dies auf die zusätzliche Adsorption organischer Stoffe an den Flocken zurückzuführen ist, konnte nicht ermittelt werden. Aufgrund der geringeren Effizienz der Flockung bei höheren FM-Dosierungen ist die stufenweise Dosierung des Flockungsmittels gegenüber der kontinuierlichen Dosierung derselben FM-Menge theoretisch nachteilig. Daher wurde die bei kontinuierlicher Dosierung derselben FM-Menge zu erwartende SAK-Verringerung nur in wenigen Versuchen leicht überschritten. Um die gleiche SAK-Verringerung bei niedrigerem FM-Verbrauch zu erzielen, ist die diskontinuierliche oder stufenweise Dosierung des Flockungsmittels bei den hier getesteten Einstellungen demnach wenig geeignet.

In Bezug auf das Gesamtfouling konnte kein Unterschied zu den Versuchen mit kontinuierlicher FM-Dosierung festgestellt werden. Da eine anfänglich hohe FM-Dosierung zu einem frühen Anstieg des TMP führt, ist die stufenweise bzw. diskontinuierliche FM-Dosierung in dieser Hinsicht nachteilig. Eine Verringerung des hydraulisch irreversiblen Foulings gegenüber der kontinuierlichen FM-Dosierung zeigte sich nicht.

Aus diesen Ergebnissen ist nicht zwangsläufig zu schließen, dass die stufenweise FM-Dosierung in keinem Fall sinnvoll ist. Enthält das Rohwasser beispielsweise foulingaktive Substanzen wie Biopolymere, anorganische Partikel und Kolloide, die durch die Deckschicht zurückgehalten werden, könnte durch die früh aufgebaute Deckschicht eine Verringerung des hydraulisch irreversiblen Foulings erzielt werden (siehe Naim u. a., 2014). Für die SAK-Verringerung sollte darauf geachtet werden, dass die höhere Dosierung nicht in dem Bereich liegt, in dem die Effizienz der Flockung gering ist (vgl. Abs. 4.2). Da ca. 25 min nach Verringerung der FM-Dosierung kein Effekt der vorigen höheren Dosierung mehr zu erkennen war, könnte ein erneutes Erhöhen der Dosierung nach beispielsweise 20 min sinnvoll sein.

Trotz mancher offen gebliebener Fragen zeigen die bisher gewonnenen Erkenntnisse weitere Ansatzpunkte für die Optimierung des Membranhybridverfahrens für das betrachtete Aufbereitungsproblem auf. In den folgenden Überlegungen wird davon ausgegangen, dass die Permeatqualität (in diesem Fall z. B. die Färbung des Permeates) als Zielgröße festgelegt und die Rohwasserqualität als Rahmenbedingung unbeeinflussbar sind. Es ist darauf hinzuweisen, dass die obigen Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Optimierungsansätze nicht zwangsläufig auf andere Rohwässer bzw. andere Membranmodule übertragbar sind.

Da die Wirksamkeit der Flockung die benötigte FM-Dosierung bestimmt, würde eine Verbesserung an dieser Stelle den FM-Bedarf senken. Zudem wirkt sich die FM-Dosierung auf das Gesamtfouling und das hydraulisch irreversible Fouling aus, weshalb eine niedrigere FM-Do-

sierung zur Verringerung des Foulings beitragen könnte. Dabei ist zu bedenken, dass sowohl der Filtrationswiderstand der Deckschicht als auch deren Reversibilität eng mit der Größe und Festigkeit der gebildeten Flocken zusammenhängen. Diese sollten möglichst robust und groß sein, dürfen jedoch nicht die Feedkanäle des Membranmoduls verstopfen (Gitis u. a., 2005; Park u. a., 2002).

Eine Möglichkeit, die Effizienz der Flockung zu steigern, könnte in der Absenkung des pH-Wertes bestehen. Laut Matilainen u. a. (2010) liegt der optimale pH-Wert bei ca. 4,5 bis 6, aufgrund der niedrigen Temperaturen des Trinkwassers vielleicht auch etwas höher (Duan u. Gregory, 2003). Da das Rohwasser einen pH-Wert von etwa 7,7 und eine hohe Pufferkapazität aufweist, wäre hierzu die Zugabe von Säure notwendig. Da der Zusatz möglichst weniger Chemikalien in der Trinkwasseraufbereitung zu bevorzugen ist und aufgrund der damit verbundenen zusätzlichen Kosten, dem Platzbedarf für die Lagerung der Chemikalien und der erhöhten Korrosivität ist diese jedoch nicht empfehlenswert. Zudem müsste zur Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes eine Nachbehandlung des Wassers (Entsäuerung) erfolgen.

Alternativ könnten die Strömungsbedingungen bei der Einmischung des Flockungsmittels und dem anschließenden Flockenwachstum angepasst werden, was sich sowohl auf die erzielte SAK-Verringerung als auch auf die Größenverteilung und Festigkeit der Flocken auswirken würde (siehe hierzu z. B. Dittmann, 1990; Dixon u. a., 2013).

Die Minimierung des hydraulisch irreversiblen Foulings ist aus mehreren Gründen ein entscheidender Punkt der Verfahrensoptimierung. Zum einen wird dadurch über einen längeren Zeitraum eine Filtration bei relativ niedrigem Druck ermöglicht. Das wirkt sich aufgrund der Kompressibilität der Deckschicht zudem positiv auf das Gesamt Fouling aus (siehe Abschnitt 4.3.1) und führt zu einem insgesamt niedrigeren Energiebedarf. Zum anderen ist die Durchführung chemisch unterstützter Rückspülungen seltener notwendig, wodurch der Chemikalienverbrauch und die anfallende Abwassermenge sinken und die Lebensdauer der Membran erhöht wird.

Da sich das hydraulisch irreversible Fouling im ersten Filtrationszyklus von dem im weiteren Verlauf der Filtration auftretenden irreversiblen Fouling unterscheidet, könnte eine Anpassung der Betriebsparameter des ersten Filtrationszyklus unter Umständen zu einem geringeren initialen Permeabilitätsverlust führen (siehe hierzu z. B. Liu u. Kim, 2010). Da die eigentliche Ursache des anfänglichen hydraulisch irreversiblen Foulings unklar ist, ist hierbei allerdings fraglich, welche Parameter sich am ehesten für die Anpassung eignen und ob der ggf. dadurch im ersten Filtrationszyklus verhinderte Teil des Foulings nicht lediglich in die folgenden Filtrationszyklen verlagert würde.

Ein Teil des hydraulisch irreversiblen Foulings wird, zumindest bei höheren dosierten FM-Massen bzw. kürzeren Rückspülzeiten, mit großer Wahrscheinlichkeit durch nicht ausgetragene Rückstände der Deckschicht verursacht. Daher erscheint eine Verbesserung des Transports von Flocken aus der Kapillare als sinnvoller Optimierungsansatz. Hierzu könnte in Erwägung gezogen werden, zusätzlich zu der Rückspülung mit Permeat einen sogenannten Forward Flush durchzuführen (siehe hierzu z. B. Krause, 2012). Dabei wird kurzzeitig das am geschlossenen Ende des Moduls liegende Ventil zum Retentatauslass geöffnet, sodass die Kapillaren feedseitig mit Rohwasser gespült werden. Dabei wird ein Teil der Deckschicht ausgetragen. Der Forward Flush hat gegenüber einer intensivierten Rückspülung den Vorteil, aufgrund der Verwendung von Rohwasser statt Permeat die Ausbeute weniger zu vermindern. Zudem ist ein geringeres

Volumen erforderlich und der Energiebedarf ist wegen des kleineren Druckverlustes niedriger.

Aufgrund schwankender Rohwasserqualitäten sollte die FM-Dosierung im Betrieb flexibel eingestellt werden können. Weil sich dies direkt auf das Fouling auswirkt, ist eine simultane Anpassung der Betriebsparameter empfehlenswert. Dabei können sowohl der Flux als auch die Häufigkeit und die Dauer der Rückspülungen variiert werden. Zudem ist festzulegen, wann bzw. unter welchen Umständen die Durchführung einer chemisch unterstützten Rückspülung als erforderlich erachtet wird. Dies könnte auf der Grundlage der Ergebnisse weiterer Versuche entschieden werden, in denen der Einfluss der einzelnen Betriebsparameter genauer quantifiziert wird (siehe hierzu auch Abs. 4.3.2, S. 64). Aufgrund der relativ großen Anzahl von Variablen (darunter mindestens Flux, Filtrationsdauer, Rückspüldauer, Permeatqualität, FM-Dosierung und Zeitpunkt des CEBs) und möglichen Interaktionen handelt es sich dabei um keine triviale Aufgabe. Zudem ist es vorteilhaft, den tatsächlichen Zustand der Membran bei der Entscheidung zu berücksichtigen. Die Implementierung einer geeigneten Prozessführungsstrategie ist folglich eine Herausforderung, die wahrscheinlich ein großes Optimierungspotenzial birgt. Einige interessante Ansätze zu diesem Thema können u. a. bei Baars u. a. (2005); Blankert u. a. (2007); Smith u. a. (2006) gefunden werden.

Neben der weiteren Optimierung des Prozesses geben auch einige der offen gebliebenen Fragen Anlass zu weiterer Forschung. Diese wurden größtenteils in den entsprechenden Abschnitten des Ergebnisteils (Kapitel 4) bereits angesprochen und werden hier noch einmal zusammengefasst.

Der Zusammenhang zwischen der FM-Dosierung und den resultierenden normierten SAK-Werten des Permeates wurde mit einem einfachen empirischen Modell beschrieben, das auf andere Rohwässer und Flockungsbedingungen wahrscheinlich nur begrenzt übertragbar ist. Durch Anwendung eines anspruchsvolleren Modells könnte eventuell eine robustere Vorhersage der benötigten FM-Dosierung ermöglicht werden (siehe auch Abs. 4.2, S. 41). Dafür stehen verschiedene Modelle zur Verfügung, die auf unterschiedliche Parameter zurückgreifen. Das Modell von Edwards (1997) und dessen erweiterte Version von Kastl u. a. (2004) modellieren die Entfernung des flockbaren Anteils des DOC als Adsorption an der Oberfläche des ausgefallenen Flockungsmittels nach Langmuir. Neben der FM-Dosierung werden der pH-Wert und in dem Modell nach Edwards (1997) zusätzlich die SUVA des Rohwassers berücksichtigt. Die fünf bzw. sechs empirischen Konstanten dieser Modelle werden anhand von Versuchen angepasst. Ein anderer Weg, die Flockbarkeit verschiedener Wässer abzuschätzen, besteht in der quantitativen Auswertung der LC-OCD-Daten. Durch Anwendung von Peak Fitting auf SEC-UVD-Chromatogramme gelang es Chow u. a. (2008) und Xing u. a. (2012) beispielsweise, einfach, schwer und nicht durch die Flockung entfernbare Fraktionen des DOC zu identifizieren und so anhand der Zusammensetzung des DOC auf die Flockbarkeit unterschiedlicher Wässer zu schließen. Möglicherweise könnten darauf aufbauend Modelle entwickelt werden, die eine Vorhersage des Zusammenhangs zwischen FM-Dosierung und DOC bzw. Färbungsverringerung unter Berücksichtigung der LC-OCD-Daten erlauben.

Ein besseres Verständnis der Ursachen des hydraulisch irreversiblen Foulings könnte wesentlich zur gezielten Optimierung des Verfahrens beitragen.

Um zu untersuchen, wie groß die bei der Rückspülung ausgetragene Feststoffmenge ist und ob diese über mehrere Rückspülungen konstant bleibt, könnte das Rückspülwasser aufgefangen und die darin enthaltene Feststoffmasse quantifiziert werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass

ein Teil des Rückspülvolumens in der Anlage verbleibt. Dieses Vorgehen könnte zum einen zur Optimierung der Rückspülbedingungen genutzt werden und zum anderen Aufschluss über die möglicherweise im Modul verbliebenen Reste der Deckschicht geben.

Bei vergleichbaren Bedingungen während der chemisch unterstützten Rückspülungen könnte die quantitative Betrachtung der durch die Reinigung mit Lauge bzw. Lauge und Säure reversiblen Anteile des hydraulisch irreversiblen Foulings weitere Informationen über dessen Beschaffenheit liefern.

In zwei Versuchen pendelte sich die Permeabilität nach etwa zehn Filtrationszyklen auf einem relativ konstanten Niveau ein. Ob dieser Zustand auch in den anderen Versuchen erreicht worden wäre und wovon die dann vorliegende Permeabilität abhinge, konnte anhand der vorliegenden Daten nicht geklärt werden. Dies ließe sich durch Langzeitversuche bei verschiedenen Betriebsbedingungen und Wasserqualitäten ermitteln. Da die langfristige Entwicklung der Permeabilität für den praktischen Einsatz des Verfahrens von großer Relevanz ist, könnten die aus längeren Versuchen gewonnen Erkenntnisse für die Wahl der Betriebsbedingungen entscheidend sein.

Generell würde sich bei etwaigen zukünftigen Versuchen anbieten, durch regelmäßige Messung des Druckverlustes über die Modullänge (entsprechend dem Druckverlust beim Forward Flush) zu überprüfen, ob eine Verstopfung der Kapillaren vorliegt (siehe z. B. Heijman u. a., 2007). Da die Interpretation der Filtrationsdaten durch die unzureichende Kenntnis über deren Reproduzierbarkeit erschwert wird, wäre es zudem sinnvoll, Versuche bei gleichen Bedingungen zu wiederholen.

Literaturverzeichnis

- [Arkhangelsky u. a. 2011] ARKHANGELSKY, Elizabeth ; LERCH, André ; UHL, Wolfgang ; GITIS, Vitaly: Organic fouling and floc transport in capillaries. In: *Separation and Purification Technology* 80 (2011), Nr. 3, S. 482–489 11, 50, 52
- [Artinger u. a. 2000] ARTINGER, R. ; BUCKAU, G. ; GEYER, S. ; FRITZ, P. ; WOLF, M. ; KIM, J. I.: Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. In: *Applied Geochemistry* 15 (2000), Nr. 1, 97–116. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292799000219> 1
- [Baars u. a. 2005] BAARS, E. T. ; HEIJMAN ; BOSKLOPPER, TH. G. J.: Red alert on transmembrane pressure (TMP). In: *Membranes in Drinking and Industrial Water Production* 179 (2005), Nr. 1–3, 125–130. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916405002778> 87
- [Baghoth u. a. 2011] BAGHOTH, S. A. ; SHARMA, S. K. ; GUITARD, M. ; HEIM, V. ; CROUÉ, J.-P. ; AMY, G. L.: Removal of NOM-constituents as characterized by LC-OCD and F-EEM during drinking water treatment. In: *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 60 (2011), Nr. 7, S. 412 22
- [Barbot u. a. 2008] BARBOT, E. ; MOUSTIER, S. ; BOTTERO, J. Y. ; MOULIN, P.: Coagulation and ultrafiltration: Understanding of the key parameters of the hybrid process. In: *Journal of Membrane Science* 325 (2008), Nr. 2, 520–527. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738808007229> 12
- [Blankert u. a. 2007] BLANKERT, Bastiaan ; BETLEM, Ben H. ; ROFFEL, Brian: Development of a control system for in-line coagulation in an ultrafiltration process. In: *Journal of Membrane Science* 301 (2007), Nr. 1-2, S. 39–45 3, 87
- [Bundesministerium für Gesundheit u. Bundesministerium für Verbraucherschutz 2001] BUNDESMINISTERIUM FÜR GESUNDHEIT ; BUNDESMINISTERIUM FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ: *Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung): TrinkwV 2001*. 2001 2, 27
- [Carroll 2000] CARROLL, T.: Axial features in the fouling of hollow-fibre membranes. In: *Journal of Membrane Science* 168 (2000), Nr. 1-2, S. 203–212 10, 11
- [Chok 2010] CHOK, Nian S.: *Pearson's versus Spearman's and Kendall's correlation coefficients for continous data*. Pittsburgh, University of Pittsburgh, Diss., 2010. http://d-scholarship.pitt.edu/8056/1/Chokns_etd2010.pdf 25
- [Chow u. a. 2008] CHOW, Christopher W. ; FABRIS, Rolando ; VAN LEEUWEN, John ; WANG, Dongs-heng ; DRIKAS, Mary: Assessing Natural Organic Matter Treatability Using High Performance

- Size Exclusion Chromatography. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 17, S. 6683–6689 3, 7, 33, 42, 87
- [Costa u. a. 2006] COSTA, A. ; DEPINHO, M. ; ELIMELECH, M.: Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration. In: *Journal of Membrane Science* 281 (2006), Nr. 1-2, S. 716–725 10, 11
- [Crozes u. a. 1997] CROZES, G. F. ; JACANGELO, J. G. ; ANSELME, C. ; LAÏNÉ, J. M.: Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling. In: *Journal of Membrane Science* 124 (1997), Nr. 1, 63–76. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673889600244X> 12, 57
- [Delpla u. a. 2009] DELPLA, I. ; JUNG, A.-V. ; BAURES, E. ; CLEMENT, M. ; THOMAS, O.: Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production. In: *Environment International* 35 (2009), Nr. 8, 1225–1233. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412009001494> 2
- [Dietze 2004] DIETZE, Alexander: *Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3, Verfahrenstechnik*. Bd. 813: *Oberflächenwasseraufbereitung durch Membranfiltration: Einsatz der Fällung/Flockung mit anschließender Ultrafiltration zur Phosphoreliminierung*. Als Ms. gedr. Düsseldorf : VDI-Verl., 2004. – ISBN 9783183813032 vii, 9
- [Dittmann 1990] DITTMANN, Winfried: *Fortschritt-Berichte / VDI Verfahrenstechnik*. Bd. Nr. 221: *Vergleich unterschiedlicher Mischeinrichtungen zur Dosierung von Fällungs- und Flockungsmitteln bei der Wasseraufbereitung in Rohrreaktoren*. Als Ms. gedr. Düsseldorf : VDI-Verl., 1990. – ISBN 9783181421031 39, 86
- [Dixon u. a. 2013] DIXON, Mike ; STAAKS, Christian ; FABRIS, Rolando ; VIMONSES, Vipasiri ; CHOW, Christopher W. ; PANGLISCH, Stefan ; VAN LEEUWEN, JOHN A. ; DRIKAS, Mary: The impact of optimised coagulation on membrane fouling for coagulation/ultrafiltration process. In: *Desalination and Water Treatment* 51 (2013), Nr. 13-15, S. 2718–2725 11, 12, 86
- [Duan u. Gregory 2003] DUAN, Jinming ; GREGORY, John: Coagulation by hydrolysing metal salts. In: *Advances in colloid and interface science* 100–102 (2003), 475–502. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868602000672> vii, 1, 3, 6, 7, 38, 39, 65, 86
- [Eckey u. a. 2008] ECKEY, Hans-Friedrich ; KOSFELD, Reinhold ; TÜRCK, Matthias: *Deskriptive Statistik*. Wiesbaden : Gabler, 2008. – ISBN 978-3-8349-0859-9 xv
- [Edwards 1997] EDWARDS, Marc: Predicting DOC removal by enhanced coagulation. In: *Journal (American Water Works Association)* (1997) 7, 36, 41, 42, 87
- [Edzwald u. Tobiason 1999] EDZWALD, James K. ; TOBIASON, John E.: Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. In: *Water Science and Technology* 40 (1999), Nr. 9, 63–70. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273122399006411> 21, 28, 31

- [Gao u. a. 2011] GAO, Wei ; LIANG, Heng ; MA, Jun ; HAN, Mei ; CHEN, Zhong-lin ; HAN, Zheng-shuang ; LI, Gui-bai: Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. In: *Desalination* 272 (2011), Nr. 1-3, S. 1–8 11
- [Geertsma 1974] GEERTSMA, J.: Estimating the Coefficient of Inertial Resistance in Fluid Flow Through Porous Media. In: *Society of Petroleum Engineers Journal* 14 (1974), Nr. 05, S. 445–450 46
- [Ghosh 1980] GHOSH, K.: Macromolecular structures of humic substances. In: *Soil Science* 129 (1980), Nr. 5, S. 266 1
- [Gitis u. a. 2005] GITIS, Vitaly ; LERCH, André ; GIMBEL, Rolf: Retention of humic acid by ultrafiltration with polyaluminium coagulant. In: *Aqua* 54 (2005), Nr. 4, S. 213–223 12, 50, 86
- [Grohmann 2011] GROHMANN, Andreas N.: *Wasser: Chemie, Mikrobiologie und nachhaltige Nutzung*. [Elektronische Ressource]. Berlin : de Gruyter, 2011 (De Gruyter Studium). <http://dx.doi.org/10.1515/9783110213096>. – ISBN 3–11–021308–7 1, 2, 21
- [Grøn u. a. 1996] GRØN, C. ; WASSENAAR, L. ; KROG, M.: Origin and structures of groundwater humic substances from three Danish aquifers. In: *Environment International* 22 (1996), Nr. 5, S. 519–534 1
- [Grunewald u. Schmidt 2005] GRUNEWALD, K. ; SCHMIDT, W.: *Bilaterale Untersuchungen und modellgestützte Prognosen von Huminstoffeinträgen in Oberflächengewässer aufgrund veränderter Ökosystemzustände und deren Relevanz für die Trinkwasserproduktion*. <http://www.dvgw.de/fileadmin/dvgw/wasser/ressourcen/huminstoff.pdf>. Version: 2005 2
- [Guigui u. a. 2002] GUIGUI, C. ; ROUCH, J. C. ; DURAND-BOURLIER, L. ; BONNELYE, V. ; APTEL, P.: Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production. In: *Desalination* 147 (2002), Nr. 1-3, S. 95–100 3, 10, 12, 31, 34, 46, 49, 65
- [Haberkamp u. a. 2007] HABERKAMP, Jens ; RUHL, Aki S. ; ERNST, Mathias ; JEKEL, Martin: Impact of coagulation and adsorption on DOC fractions of secondary effluent and resulting fouling behaviour in ultrafiltration. In: *Water research* 41 (2007), Nr. 17, S. 3794–3802 31
- [Hankins u. a. 2006] HANKINS, Nicholas P. ; LU, Na ; HILAL, Nidal: Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. In: *Separation and Purification Technology* 51 (2006), Nr. 1, 48–56. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605004168> 1
- [Heijman u. a. 2005] HEIJMAN, S. G. J. ; KENNEDY, M. D. ; VAN HEK, G. J.: Heterogeneous fouling in dead-end ultrafiltration. In: *Membranes in Drinking and Industrial Water Production* 178 (2005), Nr. 1–3, 295–301. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916405002560> 10, 11, 46, 49, 52

- [Heijman u. a. 2007] HEIJMAN, S. G. J. ; VANTIEGHEM, M. ; RAKTOE, S. ; VERBERK, J. ; VAN DIJK, J.: Blocking of capillaries as fouling mechanism for dead-end ultrafiltration. In: *Journal of Membrane Science* 287 (2007), Nr. 1, S. 119–125 11, 50, 56, 64, 88
- [Her u. a. 2002] HER, Namguk ; AMY, Gary ; FOSS, David ; CHO, Jaeweon: Variations of Molecular Weight Estimation by HP-Size Exclusion Chromatography with UVA versus Online DOC Detection. In: *Environmental Science & Technology* 36 (2002), Nr. 15, S. 3393–3399 20, 33
- [Howe u. Clark 2006] HOWE, Kerry J. ; CLARK, Mark M.: Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance. In: *Journal (American Water Works Association)* (2006), S. 133–146 3, 11, 12
- [Huang u. a. 2008] HUANG, Haiou ; YOUNG, Thayer A. ; JACANGELO, Joseph G.: Unified Membrane Fouling Index for Low Pressure Membrane Filtration of Natural Waters: Principles and Methodology. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 3, S. 714–720 3, 23
- [Huber u. a. 2011] HUBER, Stefan A. ; BALZ, Andreas ; ABERT, Michael ; PRONK, Wouter: Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). In: *Water research* 45 (2011), Nr. 2, S. 879–885 vii, 7, 22, 30
- [Jacangelo u. a. 1995] JACANGELO, Joseph G. ; DEMARCO, Jack ; OWEN, Douglas M. ; RANDTKE, Stephen J.: Selected processes for removing NOM: an overview. In: *Journal (American Water Works Association)* (1995), S. 64–77 2, 8
- [Jarvis u. a. 2005] JARVIS, P. ; JEFFERSON, B. ; GREGORY, J. ; PARSONS, S. A.: A review of floc strength and breakage. In: *Water research* 39 (2005), Nr. 14, 3121–3137. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405002794> 12
- [Jekel 2004] JEKEL, Martin: Flockung, Sedimentation und Flotation. In: GIMBEL, Rolf (Hrsg.) ; JEKEL, Martin (Hrsg.) ; LIESSFELD, Rainer (Hrsg.): *Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren* Bd. 6. München : Oldenbourg Industrieverlag, 2004. – ISBN 3–486–26365–X, S. 63–114 5, 6, 7, 36
- [Jekel u. a. 2010] JEKEL, Martin ; ERNST, Mathias ; PLUME, Stephan ; ZHENG, Xing: *Abschlussbericht zum Verbundprojekt: Nachhaltiges Wasserkonzept und dessen Anwendung für die Olympischen Spiele 2008 (Olympia 2008, China): Teilprojekt G4: Abwasseraufbereitung und Wiederverwendung*. Version: 2010. http://www.cleaner-production.de/fileadmin/assets/02WA1016_-_Abschlussbericht.pdf 14
- [Jermann u. a. 2007] JERMANN, D. ; PRONK, W. ; MEYLAN, S. ; BOLLER, M.: Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. In: *Water research* 41 (2007), Nr. 8, S. 1713–1722 10
- [Judd u. Hillis 2001] JUDD, S. J. ; HILLIS, P.: Optimisation of combined coagulation and microfiltration for water treatment. In: *Water research* 35 (2001), Nr. 12, 2895–2904. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400005868> 46

- [Jung u. a. 2005] JUNG, A.-V. ; CHANUDET, V. ; GHANBAJA, J. ; LARTIGES, B. S. ; BERSILLON, J.-L.: Coagulation of humic substances and dissolved organic matter with a ferric salt: An electron energy loss spectroscopy investigation. In: *Water research* 39 (2005), Nr. 16, 3849–3862. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540500391X> 6
- [Kaleta u. Elektorowicz 2009] KALETA, J. ; ELEKTOROWICZ, M.: Removal of humic substances from aqueous solutions by the coagulation process. In: *Environmental technology* 30 (2009), Nr. 2, S. 119–127 1
- [Kastl u. a. 2004] KASTL, George ; SATHASIVAN, Arumugam ; FISHER, Ian ; VAN LEEUWEN, John: Modeling DOC Removal by Enhanced Coagulation. In: *Journal (American Water Works Association)* 96 (2004), Nr. 2, 79–89. <http://www.jstor.org/stable/41312060> 41, 42, 87
- [Katsoufidou u. a. 2005] KATSOUFIDOU, K. S. ; YIANTSIOS, S. G. ; KARABELAS, A. J.: A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling. In: *Journal of Membrane Science* 266 (2005), Nr. 1-2, S. 40–50 10, 11
- [Korth u. a. 2004] KORTH, A. ; FIEBIGER, K. ; BORNMANN, K. ; SCHMIDT, W.: NOM increase in drinking water reservoirs - Relevance for drinking water production. In: *Water science and technology: water supply* 4 (2004), Nr. 4 2
- [Krause 2012] KRAUSE, Steffen: *Ultrafiltration für kleine Trinkwasseraufbereitungsanlagen: Empfehlungen zu Planung und Betrieb*. München : Oldenbourg Industrierl, 2012 (Edition GWF). – ISBN 978-3-8356-3334-6 8, 9, 10, 11, 38, 56, 63, 86
- [Kuckartz u. a. 2013] KUCKARTZ, Udo ; RADIKER, Stefan ; EBERT, Julia: *Statistik: Eine verständliche Einführung*. 2. Heidelberg : Springer, 2013. – ISBN 978-3-531-19890-3 25
- [Lagaly 2000] LAGALY, Gerhard: Colloids. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. – ISBN 3527306730, S. 519–555 5
- [Lage 1998] LAGE, J. L.: The fundamental theory of flow through permeable media from Darcy to turbulence. In: INGHAM, Derek B. (Hrsg.) ; POP, Iaon (Hrsg.): *Transport phenomena in porous media, Vol. 1* Bd. 1. Oxford : Pergamon, 1998. – ISBN 9783642253324, S. 1–30 46
- [Lerch u. a. 2005] LERCH, A. ; PANGLISCH, S. ; GIMBEL, R. ; WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY : A JOURNAL OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION ON WATER POLLUTION RESEARCH, 2005, VOL.51, PP.221-9 (Hrsg.): *Research experiences in direct potable water treatment using coagulation/ultrafiltration*. 2005 38
- [Lerch 2008] LERCH, André: *Fouling layer formation by flocs in inside-out driven capillary ultrafiltration membranes*. Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Ingenieurwissenschaften» Maschinenbau und Verfahrenstechnik» Institut für Energie-und Umweltverfahrenstechnik, 2008 10, 11, 12, 50

- [Lerch 2011] LERCH, André: Fouling layer formation by flocs in inside-out driven, horizontal aligned capillary ultrafiltration membranes. In: *Desalination* 283 (2011), S. 131–139 52
- [Lipp 2008] LIPP, P.: State of the art in drinking water treatment by MF/UF in Germany—a survey among MF/UF plants. In: *Water Science & Technology: Water Supply* 8 (2008), Nr. 4, S. 377 8
- [Liu u. Kim 2010] LIU, Qi-Feng ; KIM, Seung-Hyun: Inclining filtration and enhanced backwash for initial fouling control in microfiltration. In: *Korean Journal of Chemical Engineering* 27 (2010), Nr. 5, S. 1565–1569 86
- [Matilainen u. a. 2011] MATILAINEN, Anu ; GJESSING, Egil T. ; LAHTINEN, Tanja ; HED, Leif ; BHATNAGAR, Amit ; SILLANPÄÄ, Mika: An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. In: *Chemosphere* 83 (2011), Nr. 11, S. 1431–1442 1, 7
- [Matilainen u. a. 2010] MATILAINEN, Anu ; VEPSÄLÄINEN, Mikko ; SILLANPÄÄ, Mika: Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. In: *Advances in colloid and interface science* 159 (2010), Nr. 2, S. 189–197 1, 5, 6, 7, 8, 21, 31, 86
- [Melin u. Rautenbach 2007] MELIN, Thomas ; RAUTENBACH, Robert: *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung ; mit 76 Tabellen.* 3., aktualisierte und erw. Aufl. Berlin and Heidelberg and New York, NY : Springer, 2007 (VDI). – ISBN 3–540–00071–2 8, 9, 10, 11, 56
- [Myat u. a. 2014] MYAT, Darli T. ; MERGEN, Max ; ZHAO, Oliver ; STEWART, Matthew B. ; ORBELL, John D. ; MERLE, Tony ; CROUÉ, Jean-Philippe ; GRAY, Stephen R.: Membrane fouling mechanism transition in relation to feed water composition. In: *Journal of Membrane Science* 471 (2014), Nr. 0, 265–273. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814005973> 11
- [Naim u. a. 2014] NAIM, Ronen ; EPSZTEIN, Razi ; FELDER, Amichai ; HEYER, Margarita ; HEIJNEN, Martin ; GITIS, Vitaly: Rethinking the role of in-line coagulation in tertiary membrane filtration of municipal effluents. In: *Separation and Purification Technology* 125 (2014), S. 11–20 3, 5, 7, 11, 60, 65, 75, 81, 85
- [Nguyen u. a. 2011] NGUYEN, Anh H. ; TOBIASON, John E. ; HOWE, Kerry J.: Fouling indices for low pressure hollow fiber membrane performance assessment. In: *Water research* 45 (2011), Nr. 8, 2627–2637. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411000765> 23
- [Nikolaou u. a. 2004] NIKOLAOU, Anastasia D. ; GOLFINOPOULOS, Spyros K. ; LEKKAS, Themistokles D. ; KOSTOPOULOU, Maria N.: DBP Levels in Chlorinated Drinking Water: Effect of Humic Substances. In: *Environmental Monitoring and Assessment* 93 (2004), Nr. 1-3, S. 301–319 1
- [Ødegaard u. a. 1999] ØDEGAARD, Hallvard ; EIKEBROKK, Bjørnar ; STORHAUG, Ragnar: Processes for the removal of humic substances from water— An overview based on norwegian experiences. In: *Water Science and Technology* 40 (1999), Nr. 9, S. 37–46 1, 2
- [O'Melia u. a. 1999] O'MELIA, C. R. ; BECKER, W. C. ; AU, K.-K.: Removal of humic substances by coagulation. In: *Water Science and Technology* 40 (1999), Nr. 9, 47–54. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273122399006393> 8

- [Panglisch 2003] PANGLISCH, S.: Formation and prevention of hardly removable particle layers in inside-out capillary membranes operating in dead-end mode. In: *Water Supply* 3 (2003), Nr. 5, S. 117–124 10, 11
- [Park u. a. 2000] PARK, K. ; SEO, Y. ; WHANG, G. ; LEE, W.: Optimizing enhanced coagulation for DOC removal with ultrafiltrationmembrane separation using response surface methods and particle trajectoryanalysis. In: *Water Science & Technology* 42 (2000), Nr. 3-4, S. 187–192 11
- [Park u. a. 2002] PARK, Pyung-Kyu ; LEE, Chung-Hak ; CHOI, Sang-June ; CHOO, Kwang-Ho ; KIM, Seung-Hyun ; YOON, Cho-Hee: Effect of the removal of DOMs on the performance of a coagulation-UF membrane system for drinking water production. In: *Desalination* 145 (2002), Nr. 1–3, 237–245. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916402004186> 86
- [Piccolo 2001] PICCOLO, Alessandro: The supramolecular structure of humic substances. In: *Soil Science* 166 (2001), Nr. 11, S. 810–832 1
- [Preuß u. Schminke 2004] PREUSS, Gudrun ; SCHMINKE, Horst K.: Grundwasser lebt! Ein globales Ökosystem. In: *Chemie in unserer Zeit* 38 (2004), Nr. 5, S. 340–347 30
- [Randtke 1988] RANDTKE, Stephen J.: Organic Contaminant Removal by Coagulation and Related Process Combinations. In: *Journal (American Water Works Association)* 80 (1988), Nr. 5, 40–56. <http://www.jstor.org/stable/41292161> 31
- [Rebhun u. a. 1998] REBHUN, M. ; MEIR, S. ; LAOR, Y.: Using Dissolved Humic Acid To Remove Hydrophobic Contaminants from Water by Complexation–Flocculation Process. In: *Environmental Science & Technology* 32 (1998), Nr. 7, S. 981–986 1
- [Schlett u. a. 2010] SCHLETT, C. ; STOTTMEISTER, E. ; SCHUSTER, R. ; GORDALLA, B. C. ; LIPPOLD, U. ; KRÄMER, P. ; SEUBERT, A. ; RÜHLE, H.: Chemische Wasseranalyse. In: HÖLL, Karl (Hrsg.) ; NIESSNER, Reinhard (Hrsg.): *Wasser*. Berlin and New York : de Gruyter, 2010. – ISBN 3110226782, S. 109–304 21
- [Shi u. a. 2014] SHI, Xiafu ; TAL, Galit ; HANKINS, Nicholas P. ; GITIS, Vitaly: Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. In: *Journal of Water Process Engineering* 1 (2014), 121–138. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714414000191> 8, 10, 11
- [Siéliéchi u. a. 2008] SIÉLIÉCHI, J-M ; LARTIGES, B. S. ; KAYEM, G. J. ; HUPONT, S. ; FROCHOT, C. ; THIEME, J. ; GHANBAJA, J. ; D'ESPINOSE DE LA CAILLERIE, J B ; BARRÈS, O. ; KAMGA, R. ; LEVITZ, P. ; MICHOT, L. J.: Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride: implications for drinking water treatment. In: *Water research* 42 (2008), Nr. 8-9, S. 2111–2123 1, 6, 7
- [Smith u. a. 2006] SMITH, Paul J. ; VIGNESWARAN, Saravanamuth ; NGO, Huu H. ; BEN-AIM, Roger ; NGUYEN, Hung: A new approach to backwash initiation in membrane systems. In: *Journal of Membrane Science* 278 (2006), Nr. 1–2, 381–389. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738805008318> 10, 87

- [Sutzkover-Gutman u. a. 2010] SUTZKOVER-GUTMAN, Iris ; HASSON, David ; SEMIAT, Raphael: Humic substances fouling in ultrafiltration processes. In: *Desalination* 261 (2010), Nr. 3, S. 218–231 1, 2
- [Umweltbundesamt 2012] UMWELTBUNDESAMT: *Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung*. http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/481/dokumente/17_aenderung_aufbereitungsstoffe_desinfektionsverfahren_11_trinkwv_11_2012.pdf. Version: 2012 38
- [Van Der Bruggen u. a. 2003] VAN DER BRUGGEN, Bart ; VANDECASTEELE, Carlo ; VAN GESTEL, Tim ; DOYEN, Wim ; LEYSEN, Roger: A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. In: *Environmental Progress* 22 (2003), Nr. 1, S. 46–56 8
- [Vilgé-Ritter u. a. 1999] VILGÉ-RITTER, A. ; ROSE, J. ; MASON, A. ; BOTTERO, J.-Y. ; LAINÉ, J.-M.: Chemistry and structure of aggregates formed with Fe-salts and natural organic matter. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 147 (1999), Nr. 3, 297–308. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775798003252> 6, 12
- [Wagner u. Kretzschmar 2013] WAGNER, Wolfgang ; KRETZSCHMAR, Hans-Joachim: D2.1 Wasser. In: *VDI-Wärmeatlas*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013. – ISBN 978–3–642–19980–6, S. 175–356 48
- [Wang u. a. 2012] WANG, Dongsheng ; XIE, Jiankun ; CHOW, CHRIS W. K. ; XING, Linan ; VAN LEEUWEN, John: Characterization and predicting DOM treatability by enhanced coagulation. In: *Water Science & Technology: Water Supply* 13 (2012), Nr. 1, S. 147 3
- [Wang u. Tarabara 2008] WANG, Fulin ; TARABARA, Volodymyr V.: Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids. In: *Journal of colloid and interface science* 328 (2008), Nr. 2, S. 464–469 11
- [Wiesner u. a. 2005] WIESNER, M. R. ; TARABARA, V. ; CORTALEZZI, M.: Processes of particle deposition in membrane operation and fabrication. In: *Water Science and Technology* 51 (2005), Nr. 6-7, S. 345 10
- [Xing u. a. 2012] XING, Linan ; FABRIS, Rolando ; CHOW, CHRISTOPHER W. K. ; VAN LEEUWEN, John ; DRIKAS, Mary ; WANG, Dongsheng: Prediction of DOM removal of low specific UV absorbance surface waters using HPSEC combined with peak fitting. In: *Journal of Environmental Sciences* 24 (2012), Nr. 7, 1174–1180. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074211609236> 3, 42, 87
- [Yamamura u. a. 2007a] YAMAMURA, Hiroshi ; CHAE, Soryong ; KIMURA, Katsuki ; WATANABE, Yoshimasa: Transition in fouling mechanism in microfiltration of a surface water. In: *Water research* 41 (2007), Nr. 17, S. 3812–3822 11
- [Yamamura u. a. 2007b] YAMAMURA, Hiroshi ; KIMURA, Katsuki ; WATANABE, Yoshimasa: Mechanism Involved in the Evolution of Physically Irreversible Fouling in Microfiltration and

Ultrafiltration Membranes Used for Drinking Water Treatment. In: *Environmental Science & Technology* 41 (2007), Nr. 19, S. 6789–6794 11