



TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

Diplomarbeit

Abtrennung von organischen Spurenstoffen mittels eines Adsorptions-Filtrations Kombinationsmoduls

Ausgeführt zum Zweck der Erlangung des akademischen Grades einer Diplom-Ingenieurin
unter der Leitung von

Ass.Prof. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. Norbert Kreuzinger
und

DI Daniela Reif
E226

Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft

Eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswirtschaften

Von

Julia Gumpmayr

1126935

Blindendorf 1

4312 Ried in der Riedmark

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

**Abtrennung von organischen Spurenstoffen mittels eines Adsorptions-
Filtrations Kombinationsmoduls**

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin. Ich erkläre weiters des Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliches Arbeiten selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin/ einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendwelcher Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe, und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, am 20.06.2018

Julia Gumplmayr

VORWORT

„Ich beschäftige mich nicht mit dem, was getan worden ist. Mich interessiert, was getan werden muss“

- Marie Skłodowska Curie

Ich bedanke mich bei meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die es mir ermöglicht haben, dieses Studium zu absolvieren und mir alle nötigen Mittel zur Verfügung gestellt haben. Sie unterstützten und motivierten mich, dieses Studium abzuschließen. Weiterer Dank gebührt auch Stefan Burger, der mir die letzten Jahre mir immer wieder Mut zugesprochen hat und immer an meiner Seite war.

Großer Dank gebührt auch dem Institut für Wassergüte, das es mir ermöglicht hat, eine Diplomarbeit zu absolvieren. Die Zusammenarbeit mit dem Kollegium war immer eine Freude. Besonders möchte ich mich bei meiner Betreuerin DI Daniela Reif bedanken. Mit ihrer strukturierten und engagierten Vorgehensweise war das Arbeiten im Projekt eine Freude und motivierte sie mich für die Masterarbeit. Weiters bedanke ich mich bei Herrn Dr. Norbert Kreuzinger, der es ermöglichte, die Diplomarbeit mit Erfolg durchzuführen und Herrn Dr. Ernis Saracevic und Frau Dipl.-Ing. Zdravka Saracevic für die praktische Unterstützung.

Zuletzt gebührt ein Dank all meinen Studienkolleginnen und –kollegen, ohne die dieses Studium mir bei weitem nicht so viel Freude bereitet hätte.

KURZFASSUNG

Im Bereich der Abwasserreinigung liegt das Augenmerk der Forschung auf der Entfernung organischer Spurenstoffe durch weitergehende Reinigungsschritte. Bei den organischen Spurenstoffen handelt es sich um pharmazeutische Wirkstoffe, Pestizide, Haushalts- und Industriechemikalien oder auch Kosmetika. Organische Spurenstoffe werden in der biologischen Abwasserreinigung nur unzureichend entfernt und können grundsätzlich mittels Membranfiltration, Oxidation und Adsorption weiter reduziert werden. Die Schwierigkeit liegt in den unterschiedlichen Eigenschaften der organischen Spurenstoffe und den Vor- und Nachteilen der Abtrennverfahren. Ein Lösungsansatz, die vollständige Abtrennung zu gewährleisten, ist die Kombination aus den unterschiedlichen Verfahren.

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt in der Abtrennung von organischen Spurenstoffen mit der Kombination aus Mikrofiltration und Aktivkohleadsorption. Als Vertreter von organischen Spurenstoffen, die abwasserrelevant sind, wurde Diclofenac (DCF) gewählt. DCF wird nicht vollständig in den kommunalen Kläranlagen abgebaut und daher über Kläranlagenabläufe in den Wasserkreislauf zurückgeführt. Zusätzlich weist DCF eine mittel bis schlechte Adsorption an üblicher Weise eingesetzten Aktivkohlen auf und dient somit als Indikatorsatz für andere organische Spurenstoffe.

Die Abtrennung von DCF wurde mittels eines Adsorptions- Filtrations-Modul umgesetzt. Das Modul besteht aus einer Mikrofiltrationseinheit, die einem Rohrmodul von Aktivkohle umgeben ist. Als Aktivkohle wurde eine granuliert Variante gewählt (Vorteil der Regeneration). Der Rückhalt an DCF wurde in unterschiedlichen Matrices getestet. Das Modul erzielte in allen Medien Rückhalte an DCF von rund 95%. Der Durchfluss durch das Kombinationsmodul halbierte sich nach spätestens 20 Stunden und nach 50 Stunden war die Mikrofiltrationseinheit mit einer Deckschicht belegt. Eine Reinigung der Mikrofiltrationseinheit, bei 2 bar, zeigte keine Wirkung. Nur bei höheren Drücken (ab 3 bar) konnte der Durchfluss abermals gesteigert werden. Adsorptionsversuche in Schüttelkolben mit granulierter Aktivkohle (GAC) zeigten, dass DCF ab einer Konzentration von 400 mg/l Aktivkohle, zu 99% adsorbiert wird. Bei Zugabe von Huminsäuren (HS) wurden Entfernungen von 70%, bei einer Konzentration von 600 mg/l GAC, erreicht. Es wurden auch Untersuchungen mit pulverisierter Aktivkohle (PAC) durchgeführt. Zwei unterschiedliche Aktivkohlen (Epibon A und Hydrffin CC Plus) wurden getestet. Es stellte sich heraus, dass HS von Hydrffin Plus CC, bei einer Konzentration von 6 mg/l HS und 400 mg/l Hydrffin Plus CC vollständig adsorbiert werden können.

In Zusammenhang mit der Entfernung von Resistenzgenen aus Abwasser wurden mit den beiden Aktivkohlen zudem Schüttelkolbenversuche zur Abtrennung von freier DNA durchgeführt. Mit Hydrffin CC Plus wurde eine Adsorption von freier DNA bis zu 80% erreicht. Zusätzlich wurde der Effekt der HS auf die Entfernung von DNA untersucht. Dabei zeigte sich, dass die DNA bereits von der HS adsorbiert wurde. Ab 20 mg/l HS bewirkt die Zugabe von Aktivkohle kaum eine Verbesserung in der Entfernung mehr.

ABSTRACT

Today's research focuses is the effects of organic trace elements on the environment. Organic trace elements are medicines, pesticides, industrial chemicals and cosmetics. In today's municipal waste water treatment plants, it is becoming more and more important to separate or degrade these organic trace substances. Organic trace substances can be removed by membrane filtration, oxidation and adsorption. The difficulty lies in the different properties of the organic trace substances and the advantages and disadvantages of the separation processes. One approach to providing complete separation is the combination of the different methods.

The main focus of this work is the separation of organic trace substances with the combination of microfiltration and activated carbon. Diclofenac (DCF) was chosen as the organic trace substance. DCF is not completely degraded in municipal sewage treatment plants and therefore returned to the water cycle. In addition, DCF is the poorly adsorbable material in the midfield and thus serves as an indicator for other organic trace substances. The separation of diclofenac was reacted by means of an adsorption-filtration module. The module consists of a microfiltration unit and an activated charcoal unit. The activated carbon used was a granulated variant, since this has the advantage of regeneration. The retention of DCF was tested in different matrices. The module achieved retention of approximately 95% of diclofenac in all media. The flow was halved after 20 hours at the latest and after 50 hours, the microfiltration unit was covered with a topcoat. The microfiltration unit was cleaned at 2 bar, but this showed no effect. Only at higher pressures (from 3 bar) could the flow rate be increased.

Adsorption experiments in granulated activated carbon (GAC) shake flasks showed that DCF was adsorbed to 99% from a concentration of 400 mg/l activated charcoal. When humic acids (HA) were added, distances of 70% were achieved at a concentration of 600 mg/L GAC. Investigations were also carried out with pulverized activated carbon (PAC). Two activated carbons were tested: Epibon A and Hydriffin CC Plus. It was found that humic acids of Hydriffin Plus CC can be completely adsorbed at a concentration of 6 mg/l HA and 400 mg/l Hydriffin Plus CC.

With the two activated carbons, further shake flask experiments were carried out to separate free DNA. Adsorption of free DNA was up to 80% possible with Hydriffin CC Plus. In addition, the effect of humic acids was investigated. From 20 mg/l HA, the addition of activated charcoal barely causes an improvement in the distance, since the free DNA was already adsorbed by the humic acids.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Hypothese & Fragestellung	3
3	Stand der Technik	4
3.1	Aktivkohle.....	4
3.1.1	Pulverisierte Aktivkohle (PAC).....	4
3.1.2	Granulierte Aktivkohle (GAC)	6
3.2	Herstellung von Aktivkohle	7
3.3	Eigenschaften von Aktivkohle.....	7
3.4	Regeneration von Aktivkohle.....	9
3.5	Adsorption.....	9
3.5.1	Mechanismus.....	9
3.5.2	Adsorptionsgleichgewicht.....	10
3.6	Membranfiltration	13
3.6.1	Kennzahlen der Filtration	16
3.6.2	Fouling & Scaling	18
3.6.3	Möglichkeiten der Reinigung von Membranen.....	20
3.6.4	Mikrofiltration.....	20
3.7	Kombinationsmembranverfahren.....	21
3.8	Bedeutung freier DNA für Antibiotikaresistenzen.....	22
4	Material & Methoden	23
4.1	Verwendete Substanzen und Materialien	23
4.1.1	Diclofenac (DCF).....	23
4.1.2	Huminstoffe.....	24
4.1.3	Freie bakterielle DNA	24
4.1.4	Ablauf.....	25
4.1.5	Aktivkohle.....	25
4.1.6	Flachmembran	26

4.1.7	Kombinationsmodul.....	26
4.1.8	Membranprüfstand	27
4.2	Analytik	28
4.2.1	DCF Messung	28
4.2.2	pH-Wert und Temperatur	28
4.2.3	Freie DNA	28
4.2.4	Abwasserparameter	28
4.2.5	Huminsäuremessung	28
4.3	Versuchsdurchführung	28
1.1.1	Adsorptionsversuche mit Diclofenac.....	29
4.3.1	Kombinationsmodul.....	30
4.3.2	Adsorptionsversuche mit freier DNA.....	32
4.4	Berechnung.....	35
4.4.1	Membranfiltration	35
4.4.2	Adsorption.....	36
5	Ergebnisse	37
5.1	Adsorptionsversuche mit DCF	37
5.1.1	Einfluss des Huminsäuregehalts auf die Entfernung von DCF.....	38
5.1.2	Einfluss der Aktivkohle auf die Entfernung von Huminsäuren.....	40
5.2	Adsorptions-Filtrations Kombinationsmodul.....	42
5.2.1	Einfluss des DOC-Wertes.....	42
5.2.2	Einfluss der Aktivkohle im Membranmodul	45
5.2.3	Auswirkung eines Risses in der Membran.....	46
5.3	Adsorptionsversuche mit Freier DNA.....	48
5.3.1	Stabilität der DNA.....	48
5.3.2	Entfernung von DNA in unterschiedlichen Medien.....	49
5.3.3	Abhängigkeit der Adsorption von pH-Wert und Wasserhärte.....	50
5.3.4	Einfluss von Huminsäuren auf die Adsorption von freier DNA	51
6	Diskussion.....	54
6.1	Diskussion der Ergebnisse	54

6.1.1	Entfernung von organischen Spurenstoffen und Huminsäuren.....	54
6.1.2	Hydraulischen Verhalten des Kombinationsmoduls.....	55
6.1.3	Freie DNA.....	56
6.2	Diskussion in Hinblick auf Hypothesen.....	58
7	Zusammenfassung & Ausblick.....	60
8	Literatur.....	62

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 3-1-Prozessvariationen von PAC und GAC (Helmreich & Metzger, 2017)	4
Abbildung 3-2-Prozessschema mit PAC in einem Downstream-Kontaktreaktor, Sedimentation und Filtration der Aktivkohle; F: Ausflockung, FA: Flockungshilfsmittel (Helmreich & Metzger, 2017).....	5
Abbildung 3-3-Prozessführung mit Zugabe an PAC direkt vor der Downstream-Filtration; F: Ausflockung (Helmreich & Metzger, 2017).....	5
Abbildung 3-4-Prozessdiagramm von GAC-Filtration in UP-FLOW-Richtung	6
Abbildung 3-5-Begriffsbestimmung der Adsorption (Gimbel et al., 2004).....	10
Abbildung 3-6- Schematische Darstellung der Ansätze für die Berechnung der Isothermen mit q_{eq} als Gleichgewichtsbeladung und c_{eq} als Restkonzentration im Gleichgewicht (Wilke, 2001).....	12
Abbildung 3-7-Darstellung der Abscheidung an einer Membran (Melin & Rautenbach, 2007)	13
Abbildung 3-8-Filtrationsverfahren nach Partikelgröße eingeteilt (Dietrich, 2017)	14
Abbildung 3-9-Darstellung der Trennmechanismen bei Membranfiltrationen (Melin & Rautenbach, 2007).....	14
Abbildung 3-10-Darstellung des Trennverhaltens bei einer Nanofiltration bei einer Trenngrenze von ca. 280 Da (Dietrich, 2017)	15
Abbildung 3-11-Leistungsminderungen bei Membranen (Melin & Rautenbach, 2007).....	18
Abbildung 3-12-Darstellung der Konzentrationspolarisation der druckgetriebenen Membranverfahren; 1 Deckschicht, 2 trennaktive Schicht, 3 Stützschiicht (Dietrich, 2017) ...	19
Abbildung 3-13-Darstellung der Konzentrationspolarisation bei Elektrodialyse (Dietrich, 2017)	19
Abbildung 3-14-Einfluss der Konzentrationspolarisation (Judd & Jefferson, 2003)	20
Abbildung 3-15-Verhalten einer Mikrofiltrationsmembran mit periodischem Rückspülen (Dietrich, 2017).....	21
Abbildung 3-16-Entstehung von Resistenzen auf Grund von Selektivitätsdruck, der von Schwermetallen, Antibiotika oder Biozid hervorgerufen wird (Karkman et al., 2017).....	22
Abbildung 4-1-Agarose Gelelektrophorese der zerkleinerten DNA	25
Abbildung 4-2-Fließschema des Membranprüfstandes (Valkova, 2017)	27
Abbildung 4-3-Membrananlage mit eingesetztem Membranmodul	30
Abbildung 4-4-Versuchsaufbau der Adsorptionsversuche	33
Abbildung 4-5-Beschreibung der verwendeten Symbole	36
Abbildung 5-1-Isotherme von DCF mit Epibon A GAC.....	38
Abbildung 5-2-Entfernung von 1 mg/l DCF mit Epibon A GAC in Leitungswasser	39
Abbildung 5-3- Entfernung von DCF mit Epibon A GAC in Huminsäurelösung (6mg/l HS) ...	40

Abbildung 5-4-Vergleich der Aktivkohlen in Bezug auf Huminsäureadsorption	41
Abbildung 5-5-Verlauf des FLUX mit 7,6mg/l DOC	43
Abbildung 5-6-Verlauf des FLUX mit bei 10,9 mg/l DOC	44
Abbildung 5-7 Darstellung des FLUX und der Entfernung von DCF mit Epibon A GAC im Modul	45
Abbildung 5-8-Verlauf des Flux und der Entfernung ohne Epibon A GAC im Modul	46
Abbildung 5-9-Verlauf des Flux und der Entfernung von HS und DCF mit Membran mit und ohne Riss	47
Abbildung 5-10-Auswertung der Stabilität der DNA anhand der Blindwerte	49
Abbildung 5-11-Entfernung von DNA mit Aktivkohle bei autoklaviertem Wasser und filtrierten Ablauf	50
Abbildung 5-12-c/c0-Verhalten bei unterschiedlichen pH-Werten und Grad deutscher Härte	50
Abbildung 5-13-Verlgeich der Versuche mit Huminsäuren und DNA	51
Abbildung 5-14-Entfernung von freier DNA mit HS und AK	52
Abbildung 5-15-Einfluss von Aktivkohlekonzentrationen auf die Adsorption in Anwesenheit von HS	53
Abbildung 6-1-A: Deckschichtbildung in Huminsäurelösung; B: Deckschichtbildung in Ablauf	56

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 3-1-Randbedingungen und erzielte Bettvolumina der Einzeladsorber bis zum Erreichen des Grenzkriterium (Benstöm, Nahrstedt, et al., 2016)	6
Tabelle 3-2-Einteilung in Adsorptionsgruppen anhand von DOC und SAK; getestet an dem Aktivkohlefilter der Stadtwerke Düsseldorf mit Aktivkohle F300 A 8x30 (Sontheimer, 1985).11	
Tabelle 3-3-Erklärung der verwendeten Symbole	13
Tabelle 3-4-Beschreibung der verwendeten Symbole.....	17
Tabelle 4-1-Charakteristiken des eingesetzten DCF	24
Tabelle 4-2-Charakteristika des verwendeten Ablaufes	25
Tabelle 4-3-Charakteristika der granulierten Kohlen Epibon A und Hydrarffin Plus CC.....	26
Tabelle 4-4-Charakteristika der MEMBRAN-CROSS Membran.....	27
Tabelle 4-5Konzentrationen der verwendeten Lösungen.....	29
Tabelle 4-6-Aktivkohlekonzentrationen der Adsorptionsversuche	29
Tabelle 4-7-Überblick über Versuchsdurchführungen	30
Tabelle 4-8-Gewicht des Membranmodules für DCF in Leitungswasser	31
Tabelle 4-9-Gewicht der Membranmodule für DCF mit HS in Leitungswasser.....	31
Tabelle 4-10-Gewicht des Membranmodules für DCL in Ablauf.....	32
Tabelle 4-11-Versuchsreihe Adsorption von Plasmid	33
Tabelle 4-12-Konzentrationen der verschiedenen Aktivkohlen	34
Tabelle 4-13-Versuchsaufbau zu Wasserhärte und pH-Wert Einfluss auf Adsorptionsverhalten.....	34
Tabelle 4-14-Huminsäurekonzentrationen	35
Tabelle 4-15-Aktivkohlekonzentrationen der Huminsäureversuche.....	35
Tabelle 5-1-Überblick über die Adsorptionsversuche mit organischen Spurenstoffen.....	37
Tabelle 5-2-Vergleich der Entfernung von Huminsäuren bei max. Konzentration an Aktivkohle.....	41
Tabelle 5-3-Übersicht über die Versuche am Membran-Prüfstand	42
Tabelle 5-4-Überblick der Adsorptionsversuche mit freier DNA	48

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

V	Volumen
c_0	Anfangskonzentration
c	Endkonzentration
m	Masse
q_0	Beladung
K_F	Freundlichkonstante
q_m	Maximalbeladung bei monomolekularer Beladung
n	Freundlichexponent
m_A	Adsorbierte Masse
p_F	Druck auf der Feedseite
p_R	Druck des Retendatsablaufes
p_p	Druck auf der Permeatseite
Q_P	Permeatfluss
J_P	Permeatfluss
π	Osmotische Druck
K	Permeabilitätskoeffizienten
R_M	Widerstand der Membran
R_D	Widerstand der Deckschicht
c_P	Konzentration im Permeat
c_F	Konzentration im Feed
R	Rückhalt
D	Durchgang
DCF	Diclofenac
HS	Huminsäuren
PAC	powered activated carbon
GAC	granulated activated carbon
NK	Belebungsbecken mit Nachklärbecken
FF	Flockungsfilter
FD	Festbett-Denitrifikation
d_p	Arithmetische Mittel der Korngröße
SAK	Spektroskopische Adsorptionskennzahl
DOC	Dissolved organic carbon
EBCT	Empty bed contact time

1 EINLEITUNG

Arzneimittel sind wichtig und in der heutigen Zeit nicht mehr aus dem Alltag weg zu denken. Im Schnitt werden pro Jahr und Kopf 15 g, in Industrieländern 50-150 g, an reinem Wirkstoff konsumiert (Zhang et al., 2008). Hinzu kommen Körperpflegeprodukte, Pestizide, synthetische und natürliche Hormone, Desinfektionsnebenprodukte uvm.. Viele dieser Stoffe werden als endokrin eingestuft. Durch menschliche oder tierische Ausscheidungen bzw. unsachgemäße Entsorgung gelangen diese wieder in den Wasserkreislauf. In der konventionellen Abwasserbehandlungstechnologie werden die eingebrachten Stoffe nicht vollständig entfernt. Viele dieser Stoffe werden in den Geweben von Menschen und Tieren, insbesondere in der Leber detektiert (Sotelo et al., 2014). Bolong et al. (2009) berichteten von negativen Auswirkungen auf den aquatischen Lebensraum aufgrund dieser Stoffe. Oft sind Abbauprodukte schädlicher als die ursprüngliche Substanz. Die jährliche Produktion von pharmazeutischen Verbindungen wird auf Tausende von Tonnen geschätzt (Sotelo et al., 2014).

Ein wichtiges und weitverbreitetes Produkt ist Diclofenac (DCF). Es gehört zu der Familie der nicht-steroidalen entzündungshemmenden Medikamente. DCF lindert Schmerzen und Entzündungen und gehört zu den 10 am häufigsten vorkommenden organischen Spurenstoffen in der aquatischen Umwelt. Dies liegt zu einem hohen Verbrauch und zum anderen am schlechten Abbaugrad von nur 10% in der konventionellen Abwasserbehandlung. Es wird in Trinkwässern, Flüssen, Kläranlagenabflüssen und Grundwässern in Konzentration von $\mu\text{g/l}$ - mg/l Bereich detektiert. DCF wurde in Lebern, Nieren und Kiemen von Fischen im μg -Bereich nachgewiesen und ist eines der wenigen Medikamente welche toxische Wirkung auf Bakterien, wirbellose Tiere und Algen zeigt (Sotelo et al., 2014). DCF wurde für die Versuche aus mehreren Gründen ausgewählt. Der organische Spurenstoff weist eine mittlere bis schlechte Adsorption an eingesetzten Aktivkohlen auf und die Abtrennung in den kommunalen Kläranlagen ist nicht vollständig gewährleistet. DCF dient als Indikatorsubstanz in Bezug auf andere organische Spurenstoffe.

Ein weiterer Punkt ist die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen. Einer der Gründe warum Bakterien resistent werden, ist die außerhalb der Zelle befindende DNA, die von diversen Bakterien wieder aufgenommen wird und so die auf der DNA codierten Eigenschaften, in Bezug auf Antibiotikaresistenzen, übernehmen. Abwasseranlagen dienen als Reservoir solcher freien DNA-Strukturen. Die Bedingungen in den Anlagen begünstigen den horizontalen Gentransfer, der die Antibiotikaresistenz zwischen verschiedenen Bakterienarten weiter gibt. Zusätzlich enthält Abwasser auch Desinfektionsmittel,

Schwermetalle und Antibiotika, die auch bei niedrigen Konzentrationen einen Selektionsdruck verursachen. (Karkman et al., 2017).

Die Problematik der organischen Spurenstoffe wurde erkannt. Eine Methode zur Behebung des Problems ist eine 4. Reinigungsstufe um organische Spurenstoffe nicht mehr in den Wasserkreislauf zurück zu schicken. In diesem Zusammenhang werden neue Alternativen im Bereich der Abwassertechnik benötigt. Membranprozesse, Oxidation und Adsorption eignen sich zur Entfernung pharmazeutischer Produkte. AOPs (advanced oxidation process), wie die Behandlung mit Ozon, werden eingesetzt, um den DOC-Wert zu minimieren, sie kann aber zur Bildung meist unbekannter Oxidationsprodukte führen. Weitere bereits eingesetzte Verfahren sind die PAC (powered activated carbon) und GAC (granulated activated carbon). Am kostenintensivsten, aber auch effektivsten sind Membranfiltrationen, die bei richtig gewählter Membran gute Abscheideleistungen zeigen (Sotelo et al., 2014). In Europa haben sich 2 Technologien in der Industrie schon etabliert. Adsorption mit Hilfe von Aktivkohle und Oxidation mit Ozon (O_3). Da organische Spurenstoffe unterschiedliche Eigenschaften besitzen, reicht meist nicht ein Verfahren aus, sondern eine Kombination an Verfahren sollte eingesetzt werden. In diesem Sinne wurde in der Schweiz beschlossen, im Jahr 2014 die Aufrüstung von 100 Kläranlagen mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe, wie Ozonierung oder Aktivkohlebecken, durchzuführen. Deutschland absolvierte die Aufreinigung mit einem Nachbehandlungsprozess, bei dem ebenfalls Ozonierung und Aktivkohle eingesetzt werden, um organische Spurenstoffe ab zu trennen (Helmreich & Metzger, 2017).

Andere Alternativen sind die Kombination aus Membranverfahren und Adsorptionsverfahren. Die Wahl der Membran hängt vom einzusetzenden Umfeld ab. In der Abwassertechnik ist eine Ultrafiltration oder auch Nanofiltration problematisch, da diese nur unter hohen Drücken funktioniert und die Poren der Membranen sehr schnell mit zurückbleibenden Abwasserpartikeln belegt sind. Die Devise lautet desto größer die Poren desto weniger besteht die Gefahr der Verstopfung. Daher wurde für das Kombinationsmodul eine Mikrofiltration gewählt. Sie ist einfach zu reinigen und es reichen 1,5 bar für den Betrieb der Membran. Die Mikrofiltration allein reicht nicht aus um DCF abzutrennen, auf Grund der gegebenen cut-off der Membran. Aktivkohle adsorbiert DCF und andere Spurenstoffe, doch sie ist meist sehr schnell mit Huminstoffen belegt und nicht mehr einsetzbar. Daher ist eine Kombination der beiden Verfahren, auch im Sinne eines Multibarrierenprinzips, von Vorteil, da zuerst Huminstoffe abgetrennt werden und im Adsorptionsschritt die organischen Spurenstoffe.

2 HYPOTHESE & FRAGESTELLUNG

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf grundlegende technische Untersuchungen, in Bezug auf Durchfluss, Entfernung und Lebensdauer, um die Performance im Dauerbetrieb besser abschätzen zu können. Die Abtrennung von organischen Spurenstoffen mittels des Adsorptions-Filtrations-kombinationsmodul wird in biologisch vorgereinigten Abwässern und Leitungswässern getestet. Als Vertreter der organischen Spurenstoffe wurde Diclofenac (DCF) gewählt. DCF wird in den kommunalen Kläranlagen nicht vollständig abgeschieden und durch Mikrofiltration nicht zurückgehalten. Die Adsorption von DCF liegt im mittel bis schlechten Bereich der eingesetzten Aktivkohlen. DCF eignet sich somit als Indikatorsubstanz, ob die eingesetzten Technologien eine Verbesserung in der Abscheideleistung von organischen Spurenstoffen zeigen.

In dieser Arbeit werden daher folgende Hypothesen und Fragestellungen erörtert und abgehandelt:

Hypothese 1: *Organische Spurenstoffe können mit Hilfe von Mikrofiltration durchschnittlich zu 80% abgetrennt werden.*

- Können Spurenstoffe zum größten Teil über eine Mikrofiltration abgetrennt werden?
- Wird durch organische Spurenstoffe der Transmembranfluss beeinflusst?

Hypothese 2: *Die Abwassermatrix hat Einfluss auf das Adsorptionsverhalten des Einzelstoffes.*

- Adsorbiert Diclofenac durchschnittlich zu 80 % an Aktivkohle?
- Wird die Adsorption von Diclofenac in Anwesenheit von Huminsäuren beeinflusst?

Hypothese 3: *Freie DNA wird nicht von Aktivkohle adsorbiert.*

- Wird freie DNA an unterschiedlichen Kohlearten unterschiedlich adsorbiert?
 - Inwieweit beeinflusst die Abwassermatrix die Adsorption von freier DNA?
-

3 STAND DER TECHNIK

3.1 AKTIVKOHLE

Aktivkohle zeichnet sich durch eine besonders hohe äußere und innere Oberfläche aus und wird als Adsorptionsmittel in der Wassertechnik eingesetzt. Aktivkohle ist eine schwarze, leichte, trockene, geruchs- und geschmacklose Substanz. Sie besteht aus Graphit und amorphen Kohlenstoffkristallen (Achten, 2011).

Es werden in zwei Arten von Aktivkohlen unterschieden, granulierten Aktivkohle (GAC) oder pulverisierte (PAC). Das Einsatzgebiet hängt vom Grad der Verunreinigung und der Größe der Abwasseranlage ab. PAC und GAC können unterschiedlich in kommunale Kläranlagen integriert werden. Während PAC bei der Nachbehandlung oder dem Belebungschlamm zugesetzt wird, wird GAC hauptsächlich als Filter eingesetzt. Nachfolgende Abbildung zeigt die Prozessvarianten der Kohlen:

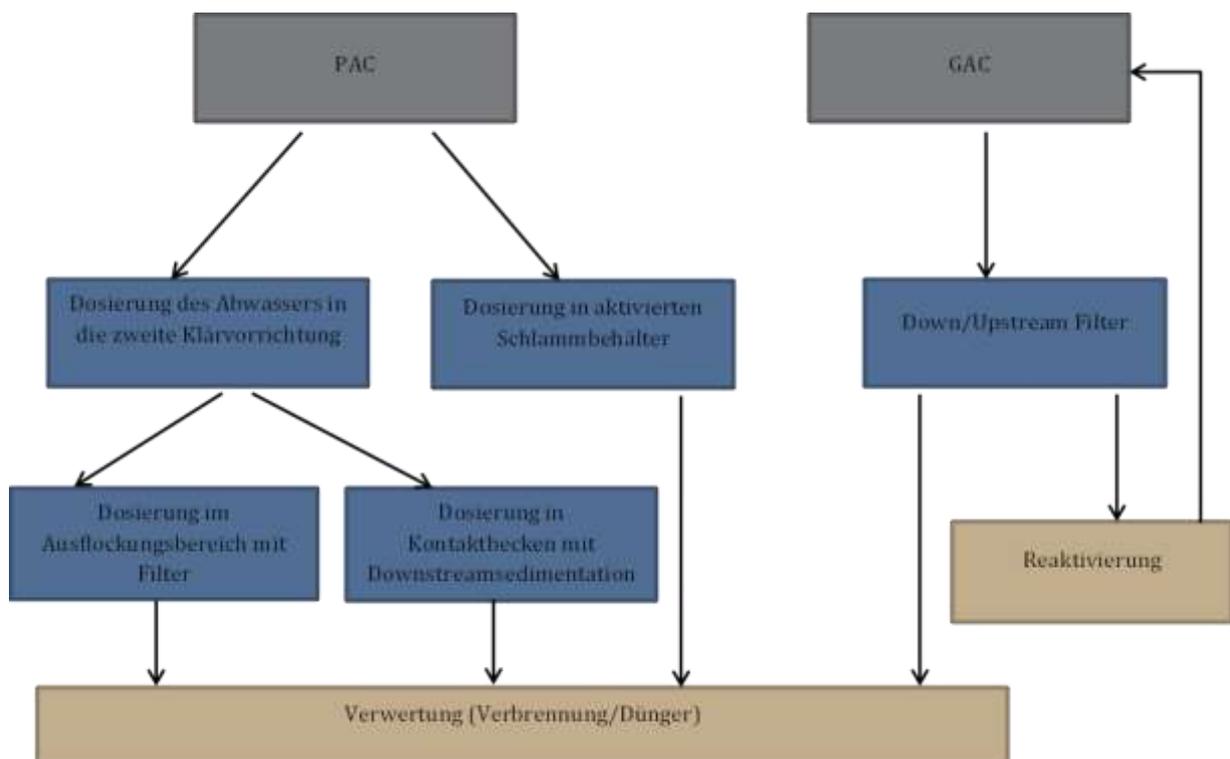


Abbildung 3-1-Prozessvariationen von PAC und GAC (Helmreich & Metzger, 2017)

3.1.1 Pulverisierte Aktivkohle (PAC)

PAC (powered activated carbon) ist ein schwarzes Pulver, welches mindestens aus 95% Körnern mit einer Größe kleiner als 150µm besteht (Achten, 2011). Wird PAC in einem System mit einer Kontaktstelle eingesetzt, so muss die Verweilzeit mindestens 24 Stunden sein. Alternativ kann die Aufenthaltszeit der Aktivkohle durch Zirkulation der PAC entkoppelt werden. Ein hoher Wirkungsgrad kann erzielt werden, wenn PAC nach der biologischen

Behandlung eingesetzt wird (Helmreich & Metzger, 2017). Um PAC wieder aus dem System zu lösen, muss eine Sedimentation und anschließend eine Filtration gesetzt werden. Der Filtrationsprozess kann durch Flockungsmittel unterstützt werden. Nachfolgende Abbildungen zeigen Beispiele von Prozessführungen mit PAC:

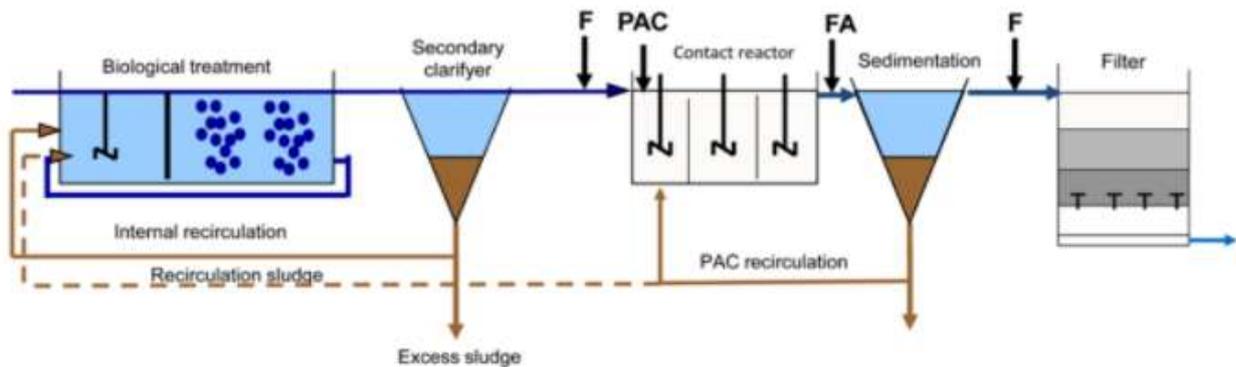


Abbildung 3-2-Prozessschema mit PAC in einem Downstream-Kontaktreaktor, Sedimentation und Filtration der Aktivkohle; F: Ausflockung, FA: Flockungshilfsmittel (Helmreich & Metzger, 2017)

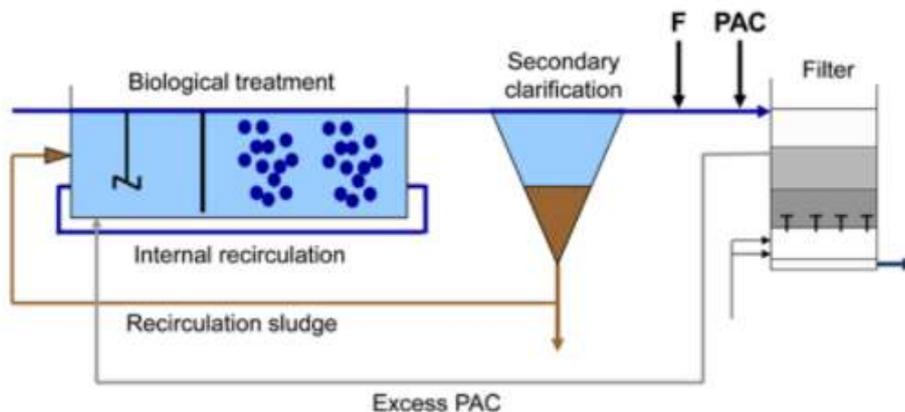


Abbildung 3-3-Prozessführung mit Zugabe an PAC direkt vor der Downstream-Filtration; F: Ausflockung (Helmreich & Metzger, 2017)

Solche Anwendungen sind in Deutschland und der Schweiz anzutreffen. Barjenbruch et al. (2014) führten Versuche zur Ermittlung der Betriebsbedingungen durch und empfehlen:

- Minimale Aufenthaltszeit im Kontaktreaktor: 0,5 Stunden
- PAC-Zugabe (Abhängig von DOC-Wert): 10-20 g/m³
- Aufenthaltszeit im Sedimentationstank: mind. 2 Stunden
- Maximale Filtrationsgeschwindigkeit: 12 m/h

3.1.2 Granulierte Aktivkohle (GAC)

GAC (granulated activated carbon) weist eine Korngrößenverteilung auf, bei der mindestens 90% größer als 180 μm sind (Achten, 2011). Der große Vorteil von GAC ist, die Regeneration (Helmreich & Metzger, 2017).

Der Einsatz von GAC erfolgt nach der biologischen Reinigungsstufe, wie in Abbildung 3-4 gezeigt wird. Die Entfernung von organischen Spurenstoffen erfolgt adsorptiv. Ein zusätzlicher Abbau kann durch die Ausbildung eines Biofilmes an der Kohlenoberfläche erfolgen.

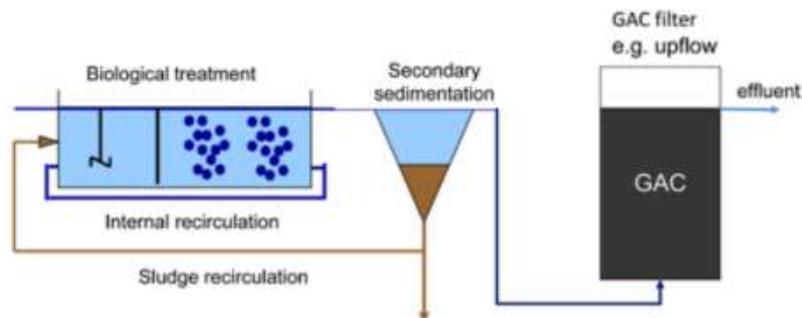


Abbildung 3-4-Prozessdiagramm von GAC-Filtration in UP-FLOW-Richtung

In vielen Kläranlagen wird bereits GAC eingesetzt. Nachfolgende Tabelle zeigt erzielte Bettvolumina und gegebene Randbedingungen, wo GAC bereits verwendet, bzw. untersucht wurde.

Tabelle 3-1-Randbedingungen und erzielte Bettvolumina der Einzeladsorber bis zum Erreichen des Grenzkriterium (Benstöm, Nahrstedt, et al., 2016)

Kläranlage	Prozessparameter			GAK-Kennzahlen		Mittlere Zulaufkonz.		Erzielte BV bis zum Erreichen des Grenzkriterium	
	Vorbehandlung	EBCT	\dot{Q}	d_p	Schüttdichte	DOC	DCF	c/c_0	c/c_{DCF}
		[min]	[m^3/h]	[mm]	[kg/m^3]	[mg/l]	[ng/l]	=0,8	=0,2
Düren	NK	11	250	2	500	14,4	16,23	800	700
Harsewinkel	NK+FF	40	23	1,5	300	6,3	2490	9300	7800
Gütersloh	NK	32	210	1,5	400	14,7	2425	6800	>6800
Putzhagen									
Obere Lutter	NK+FD	75	80	1,5	300	15	2200	8200	>8200

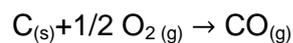
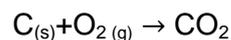
NK=Belebungsbecken mit Nachklärbecken; FF=Flockungsfilter; FD=Festbett-Denitrifikation ; EBCT=empty bed contact time

3.2 HERSTELLUNG VON AKTIVKOHLE

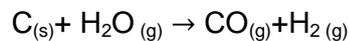
Typische Rohstoffe zur Herstellung von Aktivkohle sind Holz, Torf, Kokosnussschalen, Olivenkerne, Steinkohle oder Braunkohle (Ries, 2018). In der Praxis werden zwei Herstellungsverfahren unterschieden:

- **Thermische Aktivierung:** Dieses Verfahren, auch als Gasaktivierung bekannt, arbeitet mit körnigem Koks. Die Kohlen selbst zeigen keine Aktivität, doch wenn durch eine Oxidation Kohlenwasserstoffe entfernt werden, wird sie zu Aktivkohle (Benstöm et al., 2017). Die Aktivierung erfolgt mit Dampf oder teilweise auch mit CO_2 . Die Aktivierungsenergie liegt bei einer Temperatur von 700-1000 °C. Solche Reaktionen laufen in Anwesenheit von einer kleinen Menge an Sauerstoff wie folgt ab:

Exotherm



Endotherm



- **Chemische Aktivierung:** Als Ausgangsstoffe eignen sich alle oben genannten Stoffe. Diese werden durch Zugabe von dehydratisierenden Chemikalien wie ZnCl_2 oder H_3PO_4 aktiviert. Dieses Gemisch wird auf 400-800 °C erhitzt und die Aktivierungsmittel anschließend ausgewaschen und rückgewonnen. Die Erhitzung passiert in einem Drehrohr-, Etagen-, Schacht- oder Wirbelschichtofen oder in Fließbettreaktoren. Der größte Teil der entstehenden Kohle ist PAC. Die hierbei entstehenden Kohlen sind sehr grobporig und können dadurch Geruchsstoffe nur schlecht adsorbieren (Sontheimer, 1985).

3.3 EIGENSCHAFTEN VON AKTIVKOHLE

Aktivkohle besitzt je nach Herkunft und Herstellungsart verschiedene Eigenschaften. Grundsätzlich sind sie unlöslich in Wasser, Öl oder organischen Lösungsmitteln. Aktivkohle besitzt katalytische Eigenschaften und können mit Oxidationsmitteln reagieren. Nachfolgend sind einige Begriffe angegeben, die die Eigenschaften von Kohlen beschreiben (Achten, 2011).

- **Benetzbarkeit** beschreibt die Fähigkeit, körnige Aktivkohle mit Wasser zu benetzen (Achten, 2011). Sie muss größer als 99 % sein. Liegt der Wert darunter können die organischen Spurenstoffe, die in Wasser gelöst sind, nicht adsorbiert werden.
- **Adsorptionskapazität:** Um die Kapazität zu ermitteln, werden meist Adsorptionsisotherme erstellt, die den Gleichgewichtszustand zwischen Beladung und Restkonzentration beschreiben. Sobald das Gleichgewicht erreicht ist, ist die Kohle voll beladen und muss regeneriert werden. Weitere Kennzahlen die diese Kapazität beschreiben sind die spezifische Oberfläche (BET-Isotherme), Iod-Zahl, Chlorhalbwärtslänge oder die Nitrobenzolzahl (Mutschmann & Stimmelmayer, 2013).
 - **Spezifische Oberfläche** wird in m^2/g angegeben. Die Oberfläche wird nach der BET-Methode bestimmt. Die Methode beruht darauf, dass ein Adsorptiv ein Adsorpt bedecken kann. Die Höhe der Bedeckung ist abhängig von Druck und Temperatur. Die Messung der adsorbierten Menge kann durch Druckdifferenzen, Temperaturgradienten, oder Veränderung der Wärmekapazität erfolgen. Die spezifische Oberfläche von Aktivkohlen beträgt zwischen 300 und 2000 m^2/g .
 - Die **Iod-Zahl** ist der häufigste Parameter, der herangezogen wird um Aktivkohlen zu vergleichen. Die Iodzahl ist definiert als, die Anzahl an Milligramm Iod, die von einem Gramm Aktivkohle adsorbiert wird. Im Bereich der Wasserbehandlung liegt die Iodzahl zwischen 600 und 1100. Die Messung ist schnell und kostengünstig. Sie stellt aber kein absolutes Maß der Adsorptionskapazität dar.
 - Die **Chlorhalbwertslänge** beschreibt die Länge im Filterbett bei dem sich der Chloranteil halbiert. Sie wird meist in cm angegeben.
 - Die **Nitrobenzolzahl** gibt Aufschluss über den Kohlebedarf der benötigt wird um 90% der Nitrobenzole zu eliminieren. Es ist ein genormtes Verfahren und bietet den Vorteil, eine direkte Aussage über die Adsorptionskapazität der Kohle treffen zu können.

Aus Sicht der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserreinigung sind weitere Anforderungen notwendig. Der Rohstoff sollte frei von Schwermetallen oder Abfallprodukten sein. Das Ausgangsmaterial der Kohle sollte eine möglichst gleichmäßige Beschaffenheit aufweisen. Weitere Parameter, die in der Trinkwasseraufbereitung von Bedeutung sind, sind Partikelgröße, Schüttdichte, Härte und Aschegehalt (Haist-Gulde & Baldauf, 2007).

3.4 REGENERATION VON AKTIVKOHLE

Regenerierung ist die Wiederherstellung der ursprünglichen Adsorptionskapazität. Die Regeneration erfolgt in der Trinkwasseraufbereitung und in der Abwasserbehandlung thermisch, wobei Abluft entsteht die ggf. gereinigt werden muss. Der gesamte Regenerierungs- und Reaktivierungsprozess läuft in 6 Schritten ab (Benstöm et al., 2017):

1. Trocknung bei 100°C (40-60% des Gesamtprozesses)
2. Desorption bei 200-500°C (Regenerierung)
3. Pyrolyse bei 500-700°C
4. Vergasung der Pyrolyseprodukte bei 800°C und Wasserdampf Zugabe
5. Kühlung der Aktivkohle durch Quenchen mit Wasser
6. Sieben und Konfektionieren

In der Literatur gibt es unterschiedliche Verlustangaben in Bezug auf Abbrand und Abrieb bei der Reaktivierung. Sie liegen zwischen 5-15%, wobei der Verlust von der GAC-Sorte und der Betriebsweise der Reaktivierungsöfen abhängt. Dieser wird mit frischer GAC, sog. Make-Up wieder ausgeglichen (Benstöm, ad Ruhr, et al., 2016).

3.5 ADSORPTION

Der Begriff Sorption beschreibt im Allgemeinen die Anreicherung von Stoffen aus einer flüssigen, molekulardispersen oder gasförmigen Lösung, an einer oder in einer anderen Phase. Adsorption verläuft an der Grenzfläche zwischen den Phasen. Die treibenden Kräfte sind van der Waals-Kräfte und elektrostatische Wechselwirkungen (Oberflächenkräfte), es handelt sich daher um keinen chemischen sondern um einen physikalischen Vorgang (Gimbel et al., 2004).

Die adsorptive Stofftrennung spielt im Bereich der Aufbereitung von Trinkwasser oder der weitergehenden Reinigung von Abwasser eine große Rolle. Sie ist umso effektiver je unpolarer die Störstoffe sind. Dies hat hauptsächlich zwei Gründe: Wasser ist ein stark polares Lösungsmittel, dagegen haben viele andere organische Stoffe, wie Pflanzenschutzmittel oder Chlorkohlenwasserstoffe, einen unpolaren Charakter. Diese reichern sich daher bevorzugt an der unpolaren Aktivkohle an (Gimbel et al., 2004).

3.5.1 Mechanismus

Zur Beschreibung der Adsorption werden einige Begriffe eingeführt. Die Feststoffe werden als Adsorbens, die adsorbierte Komponente vor der Adsorption als Adsorptiv und im adsorbierten Zustand als Adsorbat bezeichnet. Da sich der Druck und die Dichte kontinuierlich mit der Entfernung ändern, ist eine Adsorbatphase zu definieren. Die Grenzschichten sind in den unterschiedlichen Adsorptionstheorien berücksichtigt (Gimbel et

al., 2004). Nachfolgende Abbildung stellt die genannten Begriffe zur Beschreibung von Adsorption graphisch dar:

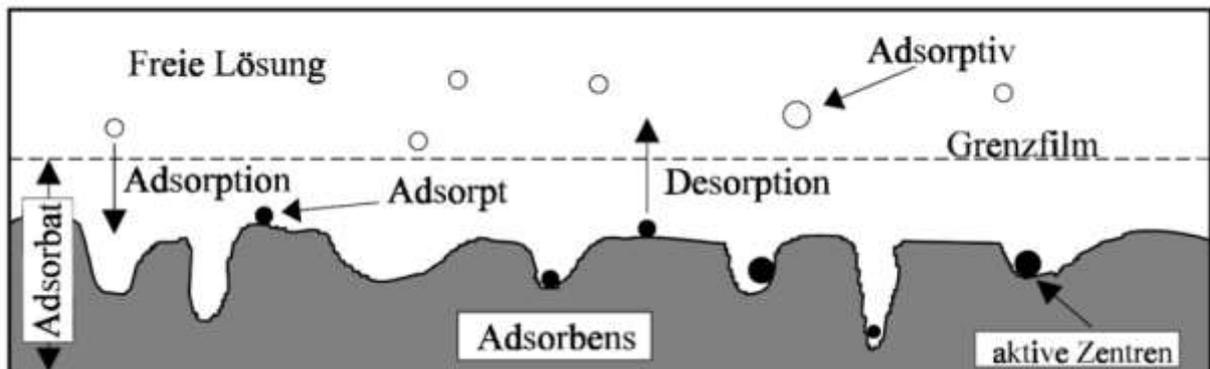


Abbildung 3-5-Begriffsbestimmung der Adsorption (Gimbel et al., 2004)

3.5.2 Adsorptionsgleichgewicht

Definitionsgemäß versteht man unter dem Adsorptionsgleichgewicht jenen Zustand, der sich nach hinreichend langer Zeit zwischen fluider Phase und Adsorbens einstellt. Es liegen einige Anteile der Sorptivmoleküle an der Sorbatoberfläche adsorbiert vor, die anderen Anteile befinden sich in der mobilen Phase. Wichtig ist zwischen dem Gleichgewicht eines Einzelstoffes oder eines Mehrstoffgemisches zu unterscheiden. Der Zeitpunkt bis das Gleichgewicht erreicht ist, muss durch experimentelle Untersuchungen ermittelt werden. In der Theorie wird vom Idealverhalten der Stoffe ausgegangen, was sich jedoch in der Praxis nicht bewährt hat. Es liegt daran, dass Adsorbentien unterschiedliche Porengrößen haben und eine mathematische Abbildung nicht möglich ist. Im Idealverhalten sind Wechselwirkungen zwischen den Molekülen nicht berücksichtigt.

Die eingesetzte Matrix spielt auch eine Rolle bei der Adsorption. Je mehr organische Belastung vorherrscht, desto wahrscheinlicher ist das Auftreten eines Konkurrenzverhaltens zwischen den Einzelstoffen. Das Mehrstoffgemisch wird nun definiert durch die Adsorptionseigenschaften der Einzelstoffe, die sich im Gemisch unterschiedlich beeinflussen. Die Isothermen der Einzelstoffe verhalten sich anders als im Mehrstoffgemisch (Gimbel et al., 2004) (P.Cornel, 2004). Nachfolgende Tabelle zeigt eine Einteilung in das Adsorptionsverhalten der verschiedenen DOC (dissolved organic carbon)- und SAK (spektraler Absorptionskoeffizient)-Werte.

Tabelle 3-2-Einteilung in Adsorptionsgruppen anhand von DOC und SAK; getestet an dem Aktivkohlefilter der Stadtwerke Düsseldorf mit Aktivkohle F300 A 8x30 (Sontheimer, 1985)

	DOC [g/m ³]	SAK [1/m]
Anfangskonzentration	1,45	2,26
Nicht adsorbierbarer Anteil [%]	14,5	8,4
Schlecht adsorbierbarer Anteil [%]	47,6	34,1
Adsorptionskonstante K_F	21	30
n	0,3	0,4
Gut adsorbierbarer Anteil [%]	37,9	57,5
Adsorptionskonstante K_F	80	125
n	0,24	0,2

Um Aussagen über die Adsorption gewisser Stoffe zu treffen, werden sogenannte Adsorptionsisotherme erstellt. Dabei wird das Gleichgewicht berücksichtigt das sich nach einer gewissen Zeit einstellt. Im Gleichgewichtszustand gilt:

$$V * c_0 + m * q_0 = V * c + m * q \quad \text{Formel 3-1}$$

Daraus ergibt sich die Beladung in der Gleichgewichtseinstellung wie folgt:

$$q = \frac{V}{m} * (c_0 - c) \quad \text{Formel 3-2}$$

Die Adsorption teilt sich in verschiedene Bereiche ein, wie in nachfolgender Abbildung ersichtlich ist. Zur Beschreibung der Gleichgewichte an den verschiedenen Punkten gibt es unterschiedliche Ansätze: Freundlich, Langmuir und den nach Redlich und Petersen. Der hier verwendete Bereich betrifft den von Freundlich. Für die Beschreibung von DCF-Adsorption eignet sich das Freundlich Modell (de Franco et al., 2018).

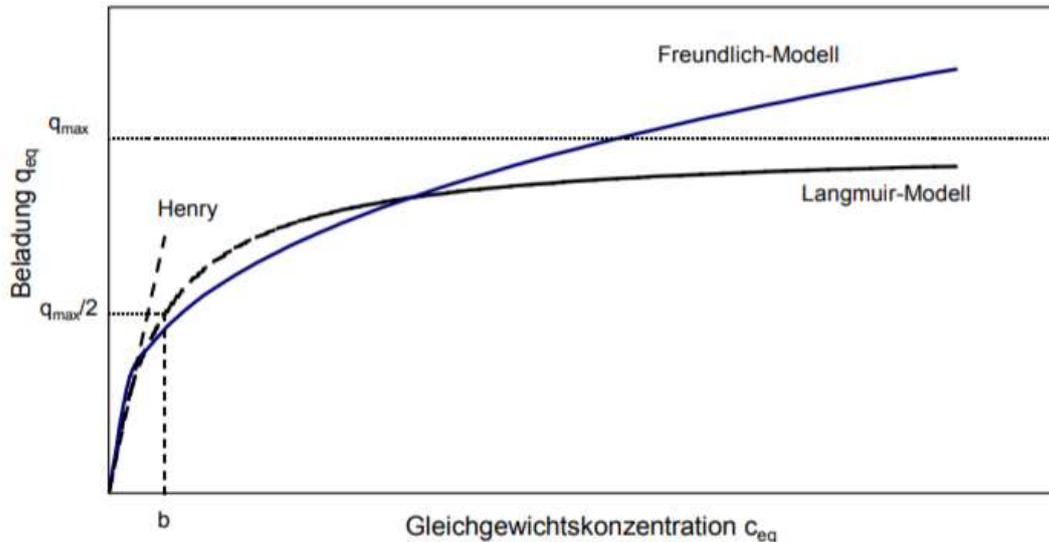


Abbildung 3-6- Schematische Darstellung der Ansätze für die Berechnung der Isothermen mit q_{eq} als Gleichgewichtsbeladung und c_{eq} als Restkonzentration im Gleichgewicht (Wilke, 2001)

Bei der **Freundlich Isotherme** wird berücksichtigt, dass bei stärkerer Beladung der Oberfläche weniger Adsorbat aufgenommen werden kann. Die Sorptionsplätze besitzen unterschiedliche Wertigkeiten und es können mehrere Schichten übereinander adsorbiert werden. Die Beladung (q) der Stoffe berechnet sich aus der Restkonzentration (c), dem Freundlichexponenten (n) und der Freundlichkonstante K_F .

$$q = K_F * c^n \quad \text{Formel 3-3}$$

Zur Beschreibung der Adsorption wird auch noch die **Langmuir Isotherme** verwendet, welches von einer vollständigen Adsorption an der Oberfläche ausgeht.

Die **Langmuir-Freundlich Isotherme** ist eine Kombination aus den beiden und es fließt der Freundlich-Exponent (n) mit ein. Für Mehrstoffgemische gibt es noch den Ansatz nach **Redlich-Peterson**.

In der Praxis wird meist das Adsorptionsmodell von Freundlich verwendet. Freundlich wurde für Berechnung verwendet, da hier nur Reinstoffe behandelt werden. Weiters sind die Aktivkohlen frisch und werden zum ersten Mal belegt. Der Vorteil von Freundlich ist auch die schnelle und einfache Handhabung des Modells für erste Abschätzungen in der Praxis. Durch die doppeltlogarithmische Auftragung ergibt sich die Isotherme. Die daraus resultierende Gerade liefert die Konstanten K_F (y-Achsenabschnitt) und n (Steigung der Geraden) (Gimbel et al., 2004), (Sontheimer, 1985).

Tabelle 3-3-Erklärung der verwendeten Symbole

Abkürzung	Bezeichnung
V	Volumen
c_0	Anfangskonzentration
c	Endkonzentration
m	Masse
q_0	Beladung
K_F	Freundlichkonstante
q_m	Maximalbeladung bei monomolekularer Beladung
n	Freundlichexponent
m_A	Adsorbierte Masse
q	Beladung

3.6 MEMBRANFILTRATION

Membranen sind dünne Materialschichten die unter Anwesenheit einer treibenden Kraft eine Stofftrennung ermöglichen. Sie sind für zumindest eine Komponente undurchlässig und für andere wie Flüssigkeiten oder Gase permeabel. Abbildung 3-7 zeigt eine schematische Darstellung des Abscheidemechanismus einer Membran (Melin & Rautenbach, 2007).

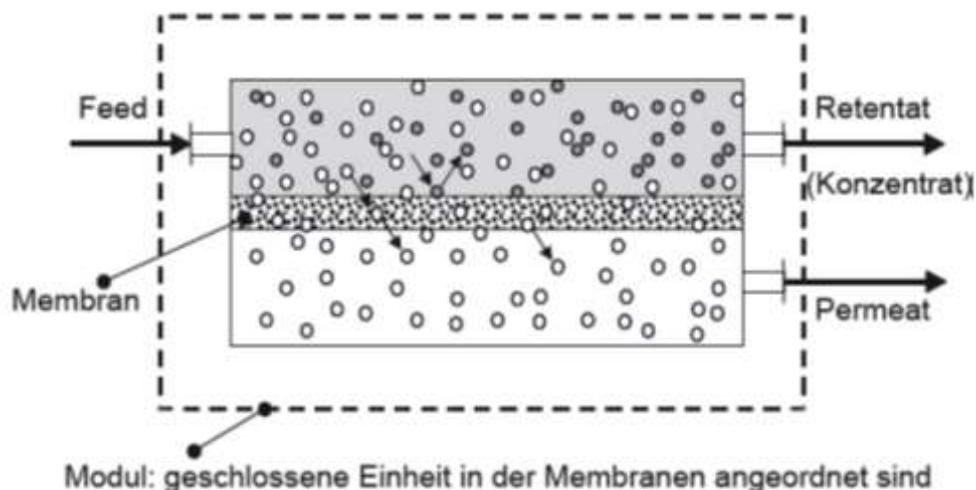


Abbildung 3-7-Darstellung der Abscheidung an einer Membran (Melin & Rautenbach, 2007)

Membranverfahren werden nach ihrer Porengröße eingeteilt. Im Bereich der Wasseraufbereitung kommen vor allem druckgetriebene Verfahren, wie Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose zum Einsatz. Abbildung 3-8 zeigt den Zusammenhang zwischen Filtration und Porengröße:

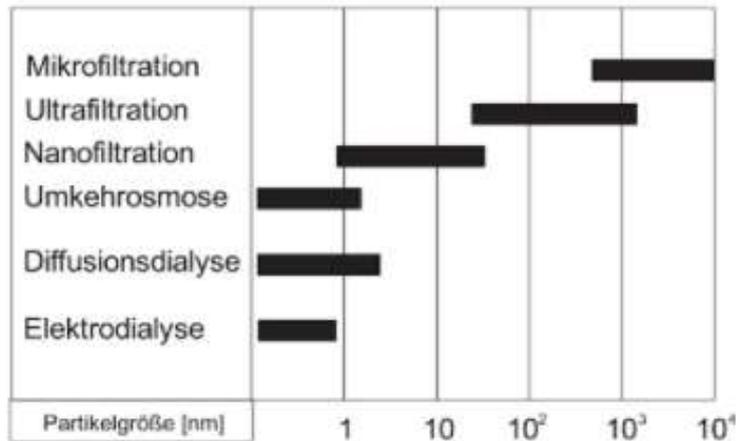


Abbildung 3-8-Filtrationsverfahren nach Partikelgröße eingeteilt (Dietrich, 2017)

Die verschiedenen Filtrationen unterscheiden sich auch in ihrer Triebkraft (Druck, Konzentrationsdifferenz und elektrochemisches Potential) und dem Trennmechanismus.

Die Triebkraft ist die Ursache für den Stoffübergang durch die Membran (Dietrich, 2017).
Abbildung 3-9 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Filtrationen:

Triebkraft	Trennmechanismus	Aggreg.-zustand	permeierende Partikel- / Molekülgröße		
Druckdifferenz (Diff. d. Chem. Potentials)	Siebmechanism. (Deckschichtfiltration) Sorption + Diffusion	flüssig / flüssig	Mikrofiltration		
			Ultrafiltration		
			Nanofiltration		
			Umkehrosmose		
Partialdruckdifferenz	Sorption + Diffusion + Flüchtigkeit Sorption + Diffusion	flüssig/Gas	Pervaporation		
		Gas/Gas	Dampfpermeation		
		Gas/Gas	Gaspermeation		
Konzentrations- (Aktivitäts-) Differenz	Sorption + Diffusion	flüssig / flüssig	Dialyse		
			Diffusionsdialyse		
El. Potentialdifferenz	Elektrophoretische Mobilität	flüssig / flüssig	Elektrodialyse		
			Bipolare Elektrodialyse		

Abbildung 3-9-Darstellung der Trennmechanismen bei Membranfiltrationen (Melin & Rautenbach, 2007)

Nach Judd und Jefferson (Judd & Jefferson, 2003) haben Membranverfahren folgende Vorteile:

- Kontinuierliche Betriebsweise, da keine Regeneration nötig ist wie z.B. bei Ionentausch oder Adsorption
- Energieeffizienz, da kein Phasenwechsel wie bei der Destillation erforderlich ist.
- Geringer Chemikalieneinsatz

Ein weiterer wichtiger Punkt in der Membranfiltration ist der Stofftransport durch die Membran. Es wird in zwei Modelle unterschieden: die „ideal dichte Membran“ und die „ideale Porenmembran“. Es treten auch noch weitere Effekte wie elektrostatische Abstoßung auf. Die beiden Konzepte treten in der Praxis auch parallel auf. Bei dem Konzept der idealen Porenmembran treten sogenannte Siebeffekte auf und bei der ideal dichten Membran handelt es sich um ein Lösungsdiffusionsmodell wie bei der Umkehrosmose, Ionenaustauschermembran oder der Elektrodialyse. Der Permeatfluss lässt sich auch durch einen einfachen Ansatz beschreiben.

$$\text{Permeatfluss} = \text{treibende Kraft} / \text{Transportwiderstand}$$

Um Membranen wirtschaftlich betreiben zu können, sollte ein möglichst hoher Permeatstrom erreicht werden. Da die Membrandicke umgekehrt proportional zum Durchfluss ist, wird daher eine sehr dünne selektive Trennschicht gefordert. Meist weist diese nicht die nötige Stabilität auf und wird mit einer Stützschrift stabilisiert (Melin & Rautenbach, 2007).

Die Trenngrenze (Cut-Off) einer Membran spielt eine wichtige Rolle beim Auswahlverfahren einer Membran. Die Hersteller geben die Grenzen meist in Molmassen an. Die Einheit ist entweder g/mol oder Dalton (Da). Häufig wird auch der d_{90} angegeben, dies entspricht der Trenngrenze bei einem Rückhalt von 90%. Die Trenngrenze ist nicht das einzige Kriterium zur Auswahl. Es spielt auch die Trenncharakteristik eine Rolle. Die Membran kann ein scharfes Trennverhalten oder einem diffuses Trennverhalten aufweisen. Abbildung 3-10 zeigt den Unterschied anhand einer Nanofiltration (Dietrich, 2017).

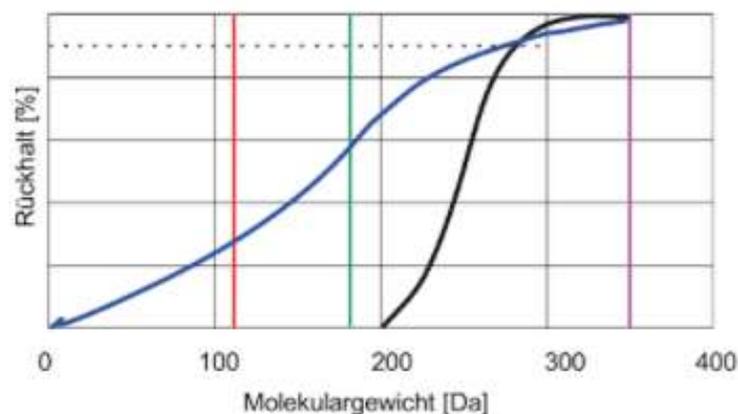


Abbildung 3-10-Darstellung des Trennverhaltens bei einer Nanofiltration bei einer Trenngrenze von ca. 280 Da (Dietrich, 2017)

3.6.1 Kennzahlen der Filtration

Um Membranen zu charakterisieren, gibt es Kennzahlen eines Membranverfahrens. Von diesen Kennwerten hängen Auswahl und Auslegung des Verfahrens ab.

3.6.1.1 Transmembrandruck

Dieser Kennwert ist besonders für druckgetriebene Membranen von Bedeutung. Der Transmembrandruck ist die Triebkraft für den Stofftransport. Er beschreibt den Zusammenhang zwischen Druck auf der Permeatseite (p_P) und dem auf der Feedseite (p_F), p_R ist der Druck des Retendatsablaufes (Dietrich, 2017).

$$\Delta p = TMP = \frac{p_F + p_R}{2} - p_P \quad \text{Formel 3-4}$$

3.6.1.2 Permeatfluss

Ein Permeatfluss (Q_P) ist das Volumen (V) eines Stoffes, der pro Zeiteinheit durch eine Membran tritt.

$$Q_P = \frac{V}{t} \left[\frac{l}{h} \right] \quad \text{Formel 3-5}$$

Um den Permeatfluss besser vergleichen zu können wird er meist auf die Membranfläche (A) bezogen, dies wird als sogenannter Flux (J_P) bezeichnet.

$$J_P = \frac{Q_P}{A} \left[\frac{l}{m^2 h} \right] \quad \text{Formel 3-6}$$

J_P ist abhängig vom Transmembranendruck und der Differenz des osmotischen Drucks (π). Daher kann er auch wie in Formel 3-6 berechnet werden.

$$J_P = K * (\Delta p - \pi) \left[\frac{l}{m^2 h} \right] \quad \text{Formel 3-7}$$

K beschreibt in der Formel den Permeabilitätskoeffizienten des Lösungsmittels. Er setzt sich aus dem Widerstand der Membran (R_M) und dem Widerstand der Deckschicht (R_D) zusammen.

$$K = \frac{1}{R_M + R_D} \quad \text{Formel 3-8}$$

3.6.1.3 Rückhalt

Der Rückhalt (R) gibt Angaben über die Trennschärfe einer Membran hinsichtlich einer Komponente. Er wird von Parametern beeinflusst wie: Porenstruktur, Ladung der Membran,

Struktur der zu trennenden Verbindung, Eigenschaften der betreffenden Komponente und Deckschichtausbildung. c_F ist die Konzentration der Komponente im Zulauf und c_P die Konzentration der Komponente im Ablauf/ Permeat. Die Umkehrung des Rückhalts wird als Durchgang (D) bezeichnet.

$$R = \left(1 - \frac{c_P}{c_F}\right) * 100 [\%] \quad \text{Formel 3-9}$$

$$D = 100 - R [\%] \quad \text{Formel 3-10}$$

Der Rückhalt ist bei Porenmembranen vom Druck unabhängig und nur von der Porengröße abhängig, außer es kommt zur Deckschichtbildung. Bei Löslichkeitsmembranen ist der entscheidende Faktor für den Rückhalt der Verteilungskoeffizient zwischen Membran und Lösungsmittel.

(Dietrich, 2017; Melin & Rautenbach, 2007)

Nachfolgende Tabelle gibt Auskunft über die Verwendeten Symbole und Abkürzungen

Tabelle 3-4-Beschreibung der verwendeten Symbole

Abkürzung	Bezeichnung
p_F	Druck auf der Feedseite
p_R	Druck des Retendatsablaufes
p_P	Druck auf der Permeatseite
Q_P	Permeatfluss
J_P	Permeatfluss
π	Osmotische Druck
K	Permeabilitätskoeffizienten
R_M	Widerstand der Membran
R_D	Widerstand der Deckschicht
c_P	Konzentration im Permeat
c_F	Konzentration im Feed
R	Rückhalt
D	Durchgang
A	Membranfläche

3.6.2 Fouling & Scaling

Im Feed vorkommende Störstoffe können zur Ausbildung einer Deckschicht führen. Bei Membranen verursacht Fouling eine Senkung des Durchflusses der Membran. Nicht nur Fouling beeinflusst die Filtrationsleistung sondern auch andere Faktoren wie Beschädigungen durch freien Sauerstoff, freies Chlor oder anderen Faktoren. Abbildung 3-11 gibt einen Überblick über mögliche Beschädigungen (Dietrich, 2017).

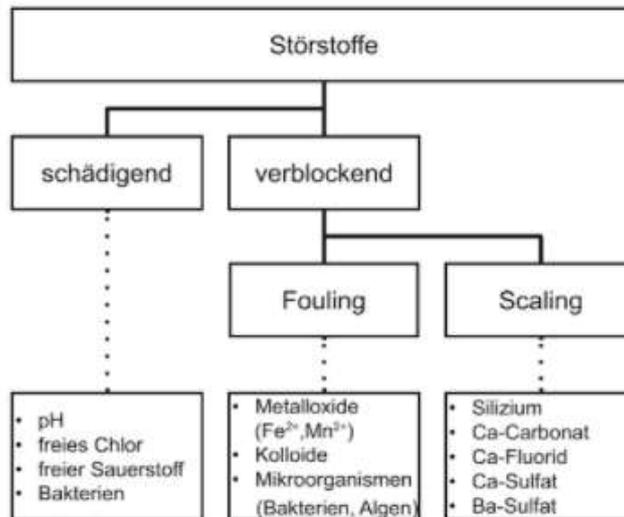


Abbildung 3-11-Leistungsminderungen bei Membranen (Melin & Rautenbach, 2007)

Die Definition von Fouling ist die Interaktion von partikulären oder gelösten Stoffen in der Lösung mit der Membranoberfläche. Man unterscheidet zwischen Biofouling, kolloidalem Fouling und Scaling. Als Biofouling bezeichnet die Deckschichtbildung durch Ablagerungen von Mikroorganismen. Diese erzeugen zusätzlich einen Biofilm, welcher den Foulingprozess verstärkt. Biofouling ist meist nicht abzuwenden und es muss mit einer Flussabnahme von 10% rechnen (Judd & Jefferson, 2003; Melin & Rautenbach, 2007). Scaling ist die Deckschichtbildung bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze von Feststoffen (Melin & Rautenbach, 2007).

Ein weiterer wichtiger Punkt in der Membrantechnik ist die **Konzentrationspolarisation** und Deckschichtbildung. Hierbei handelt es sich um ein Modell, welches das Verhalten der gelösten und ungelösten Stoffe im Bereich der Kernströmung beschreibt. Bei druckgetriebenen Membranverfahren sammelt sich mindestens einer der gelösten Stoffe an der Grenzschicht, dadurch ergeben sich Konzentrationsgefälle und eine sogenannte Deckschicht kann sich ausbilden (Dietrich, 2017).

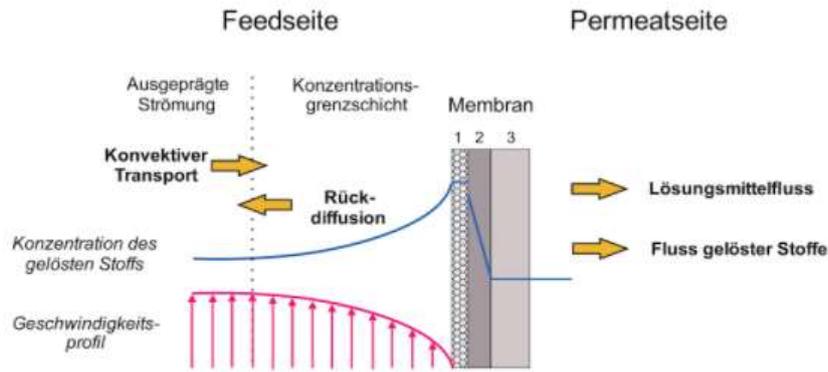


Abbildung 3-12-Darstellung der Konzentrationspolarisation der druckgetriebenen Membranverfahren; 1 Deckschicht, 2 trennaktive Schicht, 3 Stützschiicht (Dietrich, 2017)

Abbildung 3-13 zeigt die Konzentrationspolarisation bei Elektrodialysemembranen. Der Ionentransport durch die Membran ist deutlich höher, daraus folgt eine Verarmung der Ionen in der diluatseitigen Grenzschicht. Daraus ergibt sich eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes und der Stofftransport kann dadurch erhalten bleiben.

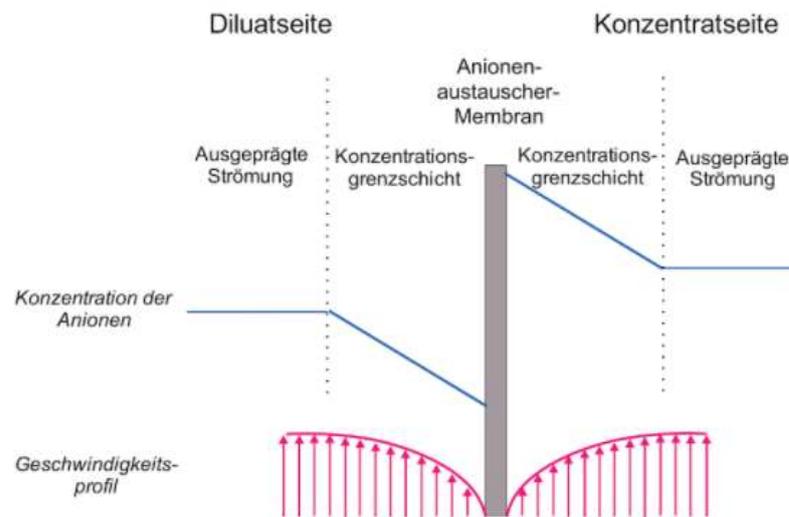


Abbildung 3-13-Darstellung der Konzentrationspolarisation bei Elektrodialyse (Dietrich, 2017)

Nachfolgende Abbildung gibt einen Überblick über den Einfluss von Konzentrationspolarisation der unterschiedlichen Membranen.

Verfahren	Anstieg des osmotischen Drucks	Gelschichtbildung	Scaling	Änderung der Selektivität	Anstieg des elektrischen Widerstandes
MF	-	-	-	-	-
UF	-	++	-	-	-
NF	+	++	++	+	-
RO	++	++	++	+	-
ED	-	-	+	+	++

- keine/geringe Wirkung
+ mäßige Wirkung
++ starke Wirkung

Abbildung 3-14-Einfluss der Konzentrationspolarisation (Judd & Jefferson, 2003)

3.6.3 Möglichkeiten der Reinigung von Membranen

Um Fouling zu mindern, gibt es Reinigungsschritte, die durchgeführt werden können. Die Reinigung richtet sich nach dem Hersteller der Membran. Die Reinigung hängt von der Art der Verunreinigung ab. Bei kleinen Anlagen reicht oft eine externe Reinigungsanlage, bei größeren Modulen muss eine Reinigungsstation konzipiert werden (Dietrich, 2017). Im Allgemeinen wird zur Reinigung einer Membran eine Kombination aus Rückspülen und chemischen Reinigungsmittel eingesetzt. Es kann grundsätzlich in 3 Reinigungsarten, in der Abwassertechnik, unterschieden werden:

- Spülung/Rückspülung der Membran
- Zwischenreinigung mit geringer konzentrierten Chemikalien
- Intensivreinigung mit höher konzentrierten Chemikalien

Das Reinigungsmittel wird in Abhängigkeit der Deckschicht ausgewählt. Weitere Faktoren die, die Reinigung beeinflussen sind pH-Wert, Kontakt- bzw. Einwirkzeit, Konzentration der Wirksubstanz und mechanische Kräfte. Die Reinigung ist umso effektiver, je höher die Temperatur ist. Die Wahl des pH-Wertes hängt vom Reinigungsmittel ab (PINNEKAMP & FRIEDRICH, 2006).

3.6.4 Mikrofiltration

Folgendes Kapitel behandelt die eingesetzte Membran im Kombinationsmodul. Mikrofiltration hat den Vorteil der einfachen Reinigung und der längeren Lebensdauer in der Abwassertechnik, auf Grund der Porengröße im μm -Bereich. Es handelt sich um ein druckgetriebenes Verfahren mit dem hauptsächlich Partikel im μm -Bereich und Bakterien zurückgehalten werden. Der Betriebsdruck liegt meist bei < 2 bar und die eingesetzten Module sind Rohr-, Kapillar- und Hohlfasermodule. Trenngrenzen liegen zwischen 5 und $0,01 \mu\text{m}$. Einflussfaktoren auf den Permeatfluss einer Mikrofiltrationsmembran sind

Temperatur, Querströmung, Konzentrationsfaktor und der Transmembrandruck. Durch periodisches Rückspülen kann die Deckschicht auf der Membran immer wieder entfernen werden und so die Filtration beliebig lang weiter geführt werden. Nachfolgenden Diagramm zeigt den Effekt des periodischen Rückspülvorganges zur Reinigung der Membran ersichtlich (Dietrich, 2017).

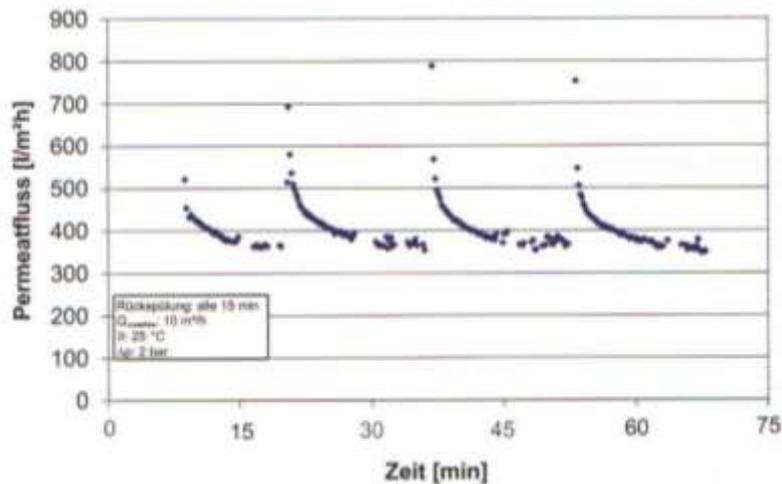


Abbildung 3-15-Verhalten einer Mikrofiltrationsmembran mit periodischem Rückspülen (Dietrich, 2017)

Als Materialien für Mikrofiltrationsmembranen kommen welche mit stabilen mechanischen Eigenschaften zum Einsatz. Als organisches Material werden Polypropylen, PTFE, Celluloseester, Polyamid, Polysulfon, PVDF und Polycarbonatverbindungen eingesetzt. Anorganische Materialien sind keramische Werkstoffe, Glas, Aluminium, faserverstärkte Kohlenstoffe oder Edelstähle (Melin & Rautenbach, 2007).

Mikrofiltration bietet ein breites Anwendungsspektrum. Es kann in Kombination mit Nanofiltration, Umkehrosmose oder mit Diffusionsdialyse als Vorfiltration oder als alleiniges Verfahren eingesetzt werden. Mögliche Einsatzgebiete sind

- Badstandzeitverlängerungen von Beize und Säurebädern, durch kontinuierliche Abtrennung von Ölen
- Abwasserbehandlungen, durch Abtrennung von feinstdispersen Feststoffen
- Aufbereitungen von Öl-in Wasser-Emulsionen
- Abtrennung von Elektrodenschlämmen aus hochkonzentrierten sauren Bädern

(Dietrich, 2017)

3.7 KOMBINATIONSMEMBRANVERFAHREN

Eine Möglichkeit freie DNA und organische Spurenstoffe abzutrennen ist die Kombination der Verfahren aus der Membrantechnik und der Adsorptionstechnik. Die Aktivkohle kann entweder vor der Membran geschaltet werden, die Aktivkohle wird in das Membranmodul

integriert oder es wird nach dem Membranmodul noch ein Aktivkohlebecken geschaltet. Problem bei den Kombinationsverfahren ist die Deckschichtbildung auf der Membran. Dies führt zu einem Rückgang im Durchfluss. Beobachtungen zeigen, dass bei Aktivkohlen die älter als 20-30 Tage sind, es zu einer Verschlechterung der Adsorptionsleistung kommt. Daher kann es auch zu Kontaminationen durch die Aktivkohle kommen, wenn Bakterien auf der Aktivkohleoberfläche wachsen. Es wurden mit PAC-Systemen Entfernungen des DOC-Wertes von 90% erreicht (Stoquart et al., 2012).

3.8 BEDEUTUNG FREIER DNA FÜR ANTIBIOTIKARESISTENZEN

Kommunale Kläranlagen dienen als Reservoir für antibiotikaresistente Bakterien. Der Fokus ist sehr stark darauf gelegt, dies zu minimieren (Karkman et al., 2017).

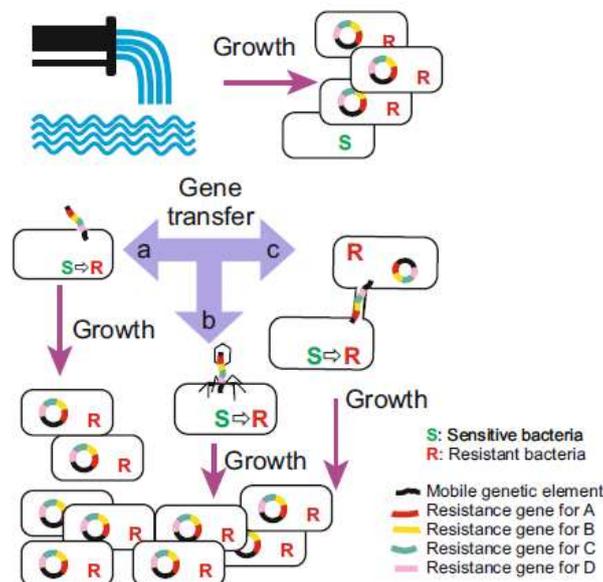


Abbildung 3-16-Entstehung von Resistenzen auf Grund von Selektivitätsdruck, der von Schwermetallen, Antibiotika oder Biozid hervorgerufen wird (Karkman et al., 2017)

Laut Kümmerer (2009) werden 65% der Antibiotika in der Humanmedizin eingesetzt. Die restlichen 35% werden in der Landwirtschaft und in Aquakulturen eingesetzt. Die Verbreitung der Resistenzen erfolgt über horizontalen oder vertikalen Gentransfer. Es befinden sich freie DNA-Stücke in den Abwässern, meist aus sogenannten Plasmiden, die die Information der Antibiotikaresistenz beinhalten. Die Bakterien nehmen diese Plasmide auf und haben somit die Eigenschaft der Resistenzbildung. Die Zusammensetzung von Abwasser fördert den horizontalen Gentransfer (Karkman et al., 2017). Kommunale Abwasseranlagen sind nicht effektiv genug um diese freie DNA abzuscheiden. Es werden daher weitere Aufreinigungsschritte benötigt. Membranfiltrationen oder Aktivkohlebecken erzielen gute Ergebnisse bis zu 70 %. Freie DNA wird nicht vollständig entfernt (Karkman et al., 2017), (Kümmerer, 2009).

4 MATERIAL & METHODEN

4.1 VERWENDETE SUBSTANZEN UND MATERIALIEN

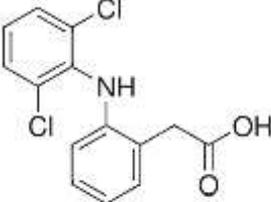
Nachfolgend werden die eingesetzten Materialien und Methoden beschrieben. Es werden die eingesetzten Chemikalien wie auch die Aktivkohlen spezifiziert. Um die Versuche im Anschluss besser beschreiben zu können, werden die benötigten Materialien genau charakterisiert. Ein besonderes Augenmerk soll auf das hydraulische Verhalten des Adsorptions-Filtrations Modulgelegt werden, um die Performance im Dauerbetrieb besser abschätzen zu können. Der Einfluss der Zulaufcharakteristika soll mit Hilfe eines Inside-Out-Moduls bestimmt werden. Getestet werden Leitungswasser, Versuchskläranlagenablauf und Huminsäurelösung. Das Modul wird in der bereits vorhandenen Anlage „Memcell Classic“ etabliert. Es werden Proben vor und nach dem Modul gezogen und diese im Labor der TU Wien mit einem LC-MS-MS analysiert. Zusätzlich werden Adsorptionsversuche mit verschiedenen Aktivkohlen durchgeführt. Die Adsorptionsversuche werden auch in unterschiedlichen Medien stattfinden. Die Versuche mit DCF finden in Leitungswasser und Huminsäurelösungen statt. Die Adsorptionsversuche zur Entfernung von freier DNA finden in autoklaviert, deionisiertem Wasser, Huminsäurelösungen und filtrierten Versuchskläranlagenablauf statt. Weiters soll untersucht werden, ob Huminsäuren Einfluss auf die Adsorption hat.

4.1.1 Diclofenac (DCF)

DCF dient in dieser Studie als sogenannte Indikatorsubstanz. Es wird nicht vollständig in den Kläranlagen abgebaut und liegt im Mittelfeld der schlecht adsorbierbaren Stoffe. DCF ist eine nicht-steroidale, entzündungshemmende und fiebersenkende Substanz (NSAID). Sie wird zur Linderung von Schmerzen, bei Arthritis, Menstruationsbeschwerden und Verletzungen eingesetzt. Nach der oralen Einnahme wirkt sie etwa nach 2 Stunden. Circa 65% der eingenommenen Dosis werden über den Urin in Form von 6 verschiedenen Metaboliten wieder ausgeschieden (Zhang et al., 2008). Rund 1% verlässt den Körper unverändert (Strenn et al., 2004). Laut IMS Health wurden 2007 70% des weltweit verkauften DCF zur oralen Einnahme verschrieben. In Österreich werden pro Jahr 5596 kg DCF verbraucht. Hartmann et al. untersuchte die Abbaubarkeit von DCF in konventionellen Belebungsanlagen. Dort wurden rund 10% abgebaut. Die Zulaufkonzentration betrug 3,0 µg/l und einer Ablaufkonzentration von 2,5 µg/l (Hartmann et al., 2008). DCF dient als Indikatorsubstanz für die organischen Spurenstoffe. Es wird mittel bis schwer von den eingesetzten Kohlen adsorbiert und zeigt daher gut ob die gesetzten Reinigungsschritte Verbesserungen bringen.

Für die Versuche wurde Leitungswasser oder Ablauf mit 1 mg/l DCF versetzt. Zu diesem Zweck wurde eine Stammlösung mit 100 mg/l erstellt und für das Spiken des Zulaufes verwendet. Das eingesetzte DCF wird in Tabelle 4-1 beschrieben.

Tabelle 4-1-Charakteristiken des eingesetzten DCF

Verbindung	CAS	Firma	Strukturformel	molare Masse [g/mol]	Log K _{ow}
Diclofenac	15307-79-6	Sigma-Aldrich		318,1	3,424

4.1.2 Huminstoffe

Die allgemeine Definition von Huminstoffen ist die Beschreibung hochmolekularer organischer Verbindungen ohne einheitliche Struktur und meist in dunkler Farbe (Fiebig, 2006). Ihre Eigenschaften werden hauptsächlich durch ihren Ursprung und ihre Art der Entstehung bestimmt. Darüber hinaus haben sie auf verschiedene Kreisläufe, wie unter anderem die Bioverfügbarkeit von Schwermetallen oder Beeinflussung der photolytischen Reaktionen einen Einfluss. Zur Analyse solcher Huminstoffe werden unterschiedliche Verfahren eingesetzt: Titration der Säuregruppe, Fraktionierung nach Molekülgrößen oder wie im Fall der nachfolgenden Versuche spektroskopisch (Zwirmann, 2009). Huminstoffe dienen zum Simulieren der Abwassermatrix.

In den folgenden Versuchen erfolgte die Einstellung bestimmter DOC Werte durch Zugabe von Huminsäuren (Sigma-Aldrich/CAS: 1415-93-6). Es wurde eine Stammlösung mit einer Konzentration von 400mg/l Huminsäuren unter einem pH-Wert vom 9-11 hergestellt. Die pH-Wert Erhöhung diente zur Verbesserung der Löslichkeit und wurde mit 0,1 N Natronlauge durchgeführt.

4.1.3 Freie bakterielle DNA

Zur Bestimmung des Adsorptionsverhaltens freier DNA wurden zunächst auf einer Agaroseplatte E-Coli Bakterien über 48 Stunden kultiviert. Danach wurden diese in ein Flüssigmedium übertragen und bei 38°C drei Tage lang geschüttelt. Das Medium stammt von der Firma Sigma-Adrich mit der CAS-Nummer 70122. Zur Extraktion der DNA wurde das Protokoll des alkalischen pH-Wertes herangezogen, es handelt sich hierbei um eine Zwei-

Phasen Extraktion (Gerhardt, 1994). Die entstehende freie DNA wurde spektroskopisch in Bezug auf Konzentration und Qualität untersucht (siehe Kapitel 4.2.3). Anschließend wurde noch eine Gelelektrophorese in einem 0,8% Agarosegel durchgeführt. Der eingesetzte Marker (M) war PeqGreen und die zerkleinerte DNA (P). Die Elektrophorese lief 45 Minuten bei 90 V. In Abbildung 4-1 zeigt die aufgetrennte DNA.

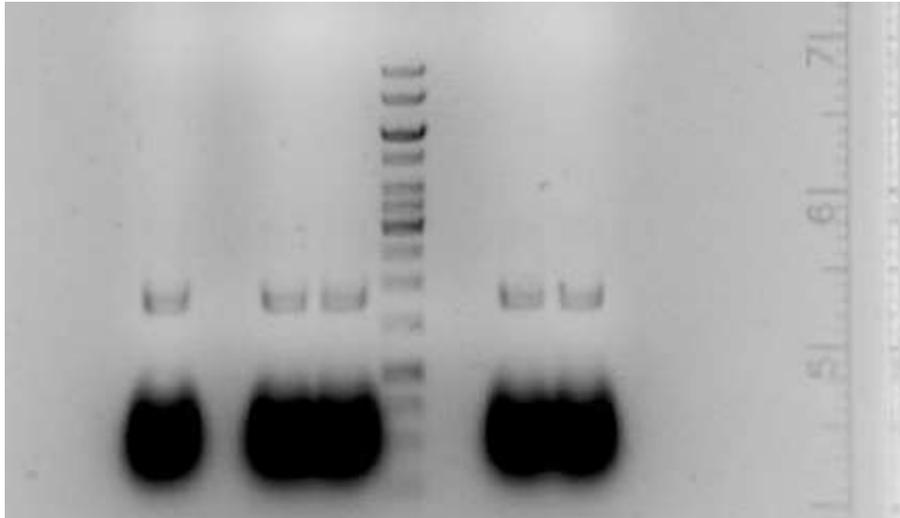


Abbildung 4-1-Agarose Gelelektrophorese der zerkleinerten DNA

4.1.4 Ablauf

Der verwendete Ablauf für den Versuch an der Membrananlage stammt aus der lokalen Anlage mit zwei EWG. Es wurden am 21.02.2018 5l entnommen, die für die gesamte Versuchsdauer reichten. Die Nährstoffe jenes Ablaufes sind in folgender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 4-2-Charakteristika des verwendeten Ablaufes

CSB [mg/l]	DOC [mg/l]	PO4-P [mg/l]	NH4-N [mg/l]	NO3-N [mg/l]	NO2-N [mg/l]	SS [mg/l]
75	7,6	0,16	0,1	0,09	0	36,4

4.1.5 Aktivkohle

Im nächsten Kapitel werden die eingesetzten Aktivkohlen genauer beschreiben.

4.1.5.1 Pulveraktivkohle

Für die AK-Becherglasversuche wurden die GAC Epibon A und Hydriffin Plus CC mit einer IKA-Mühle gemahlen. Die Daten der Kohlen wurden von der Firma Donau Carbon zur Verfügung gestellt. Anforderungen der Kohle entsprechen der DIN EN 12915. Nachfolgende Tabelle zeigt die Kenndaten der granulierten Kohlen.

Tabelle 4-3-Charakteristika der granulierten Kohlen Epibon A und Hydriffin Plus CC

	Epibon A 8x40	Hydriffin Plus CC
Körnung [mm]	0,6-2,36	0,6-2,36
Schüttdichte [kg/m ³]	300 ± 30	480 ± 30
Rütteldichte [kg/m ³]	ca. 280	440
Wassergehalt [Gew.-%]	< 5 (beim Abpacken)	< 5 (beim Abpacken)
pH-Wert	8 - 11	-
Abriebhärte [Gew.-%]	ca. 80	98
Jodadsorption [mg/g]	> 1000	> 1000
BET-Oberfläche [m ² /g]	1100 - 1200	1000
Aschegehalt [Gew.-%]	ca. 12	< 5
Chlorhalbwertslänge [cm]	-	6
Nitrobenzolentfernung gemäß TZW	-	Ca. 18

4.1.5.2 Granulierte Aktivkohle

Das Membranmodul wurde mit granulierter Kohle ummantelt. Granulierte Aktivkohle klassifiziert sich durch ihre Körnung im Millimeterbereich. Bei dieser Arbeit handelt es sich um die Kohle Epibon A 8x40 mit einer Porengröße von 0,6-2,36mm und einer Schüttdichte von 300kg/m³, die Kohle Epibon A wurde von der Firma Donau Carbon zur Verfügung gestellt.

4.1.6 Flachmembran

0,3 µm Membran zum Filtrieren des Ablaufes für die Plasmid Schüttelversuche.

4.1.7 Kombinationsmodul

Die Mikrofiltrationsmembran stammt von der Firma „memos- membranes modules systems“. Die Membran wird in verschiedenen Varianten angeboten, die Charakteristika der verwendeten Membran sind in nachfolgender Tabelle ersichtlich. Für den Versuch wurde der Membrantyp MENTUBE-CROSS verwendet. Eine weitere Variante ist MENTUBE-SUB.

Tabelle 4-4-Charakteristika der MEMBRAN-CROSS Membran

Innendurchmesser [mm]	10	
Außendurchmesser [mm]	Ca. 11	
Stützmaterial	Polyester	
Membranbeschichtung innen	PVDF	
Filtrationsrichtung	innen nach außen	
Trenngrenze [kDa]	250	
Länge [cm]	ca. 20	
Membranfläche [cm ²]	61,25	

(Valkova, 2017)

4.1.8 Membranprüfstand

Für die Versuche wurde der vorhandene Prüfstand „Memcell Classic“ der Firma „osmo, membrane systems“ umgebaut. Es wurde die Cross-Flow Sektion durch ein Rohrmodul ersetzt. Um dies zu bewerkstelligen blieb die Cross-Flow Zelle ohne Membran und dient nur zum Durchleiten der Flüssigkeit und es wurde extern mithilfe eines PVC-Schlauches das Modul integriert wie in Abbildung 4-2 ersichtlich ist.

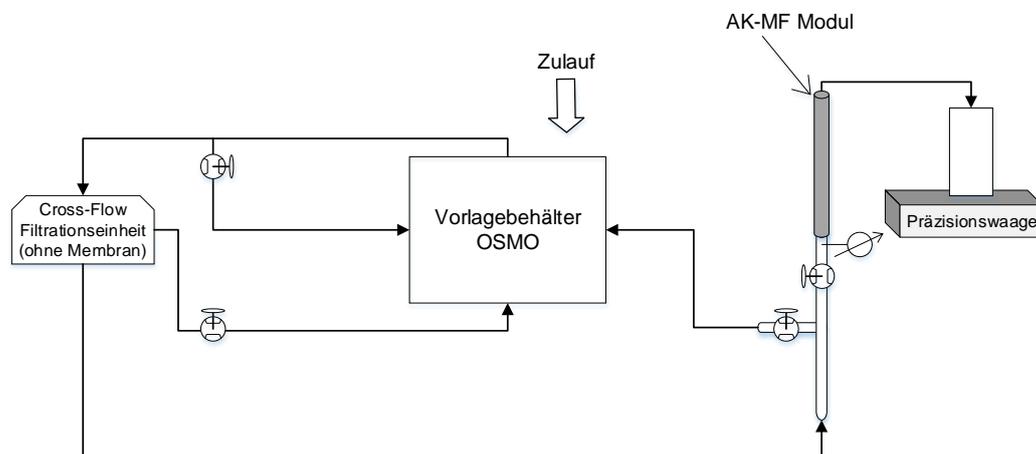


Abbildung 4-2-Fließschema des Membranprüfstandes (Valkova, 2017)

Um den Versuch zu beginnen wurde zuerst ein Membranmodul vorbereitet. Hierfür füllte wurde die Membran mit Siedesteinchen gefüllt, für den nötigen Druckausgleich und umhüllte die Membran mit Epibon A GAC. Das nun gefüllte und abgewogene Modul legte man 24 Stunden in Leitungswasser ein, sodass die Aktivkohle vollständig nass war.

4.2 ANALYTIK

Zur Bestimmung der Anfangs- und Restkonzentrationen wurden verschiedene analytische Methoden eingesetzt. Zusätzlich wurden Messungen durchgeführt um gewisse Parameter konstant zu halten bzw. über einen bestimmten Zeitraum aufzuzeichnen.

4.2.1 DCF Messung

Zur Bestimmung der Konzentrationen an DCF in den gezogenen Proben wurde ein LC-MS-MS (Liquid Chromatographie/Massenspektroskopie) verwendet. Die verwendeten Geräte sind „Primaide 1210 Autosampler“ der Firma Hitachi und „3200 Q TRAP LC-MS-MS System“ der Firma Sciex. Die Untersuchung wurde vom Laborpersonal durchgeführt.

4.2.2 pH-Wert und Temperatur

Zur Überwachung der Membrananlage wurden stündlich der pH-Wert und die Temperatur gemessen. Dies wurde mit einer Handmesssonde der Firma Hach Lange durchgeführt.

4.2.3 Freie DNA

Zur Bestimmung der freien DNA in den Proben wurde ein Testkit verwendet. Die Methode wird bezeichnet als „Quant-iT™ PicoGreen®“. Die Analyse mit Fluoreszenz wurde laut Protokoll des Herstellers Thermo Fisher Scientific durchgeführt.

4.2.4 Abwasserparameter

Die Bestimmung der beschreibenden Parameter für Abwasser wurde vom Laborpersonal durchgeführt. CSB wurde laut DIN 38409-43 und DIN ISO 15705, Ammonium laut DIN EN ISO 11732, Nitrat laut DIN EN ISO 13395 und Ortho-Phosphat laut DIN EN ISO 6878 analysiert.

4.2.5 Huminsäuremessung

Zur Bestimmung der Konzentration an Huminsäuren in den Proben wurde ein UV/VIS Spektrometer „Lambda 35“ der Firma PerkinElmer eingesetzt.

Es wurde immer zuerst eine Verdünnungsreihe zur Kalibrierung erstellt und gemessen und anschließend die Proben. Die Messung erfolgte in einer 40mm Küvette bei 254nm.

4.3 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Das folgende Kapitel behandelt die Durchführung der Versuche und den genauen Setup der einzelnen Versuchsvarianten. Es handelt sich insgesamt um drei Versuchsaufbauten. Zur Bestimmung der Abscheidung von Diclofenac mit dem Kombinationsmodul wurde der

Membranprüfstand eingesetzt, weiters wurden Adsorptionsversuche mit Kohle in Bezug auf Diclofenac, Huminsäuren und freie DNA durchgeführt.

1.1.1 Adsorptionsversuche mit Diclofenac

Zur Bestimmung der Beladung von Epibon A GAC in Bezug auf Diclofenac wurden Schüttelversuche aufgesetzt. Die Versuche wurden in 500 ml Kolben, mit 200 ml Lösung durchgeführt und schüttelten ebenfalls bei 140 RPM 24 Stunden auf dem Rüttler. Der Versuch wurde mit drei unterschiedlich gespikten Lösungen durchgeführt. Die Konzentration an DCF war gleich wie bei den Membranmodul Versuchen, nur die Huminsäurekonzentration wurde von 30 mg/l auf 6 mg/l reduziert, da die Restkonzentration nach der Filtration 6 mg/l betrug. Die Konzentrationen sind in nachfolgender Tabelle ersichtlich.

Tabelle 4-5 Konzentrationen der verwendeten Lösungen

DCF [mg/l]	HS+DCF [mg/l]	HS [mg/l]
1	6+1	6

Zur besseren Beurteilung der Adsorption wurden auch diese mit unterschiedlichen Kohlekonzentrationen durchgeführt. In nachfolgender Tabelle sind diese aufgezeichnet.

Tabelle 4-6-AktivkohleKonzentrationen der Adsorptionsversuche

	DCF	DCF+HS	HS
Epibon A GAC [mg/l]	50/100/200 400/600	50/100/200 400/600	50/100/200/400
Epibon A PAC [mg/l]	-	-	50/100/200/400
Hydraffin CC [mg/l]	-	-	50/100/200/400

4.3.1 Kombinationsmodul

Die folgenden Versuche dienten zur Abtrennung von Diclofenac in verschiedenen Matrizen. Der DOC-Wert wurde mit Hilfe von Huminsäuren simuliert. Sie wurden mit der in Kapitel 4.1.5.2 beschriebenen Membran durchgeführt. Tabelle 4-7 gibt einen Überblick über die Versuche.

Tabelle 4-7-Überblick über Versuchsdurchführungen

Versuch	DCF	HS	LW	Ablauf	Aktivkohle
1	x		x		x
2	x	x	x		x
3	x			x	x
4	x		x		

4.3.1.1 Durchführung: Kombinationsmodul

Das fertige Modul wurde in die Anlage eingespannt. Bevor die Pumpe startete, wurde sichergestellt, dass alle Ventile offen waren und die Kühlleitung angeschlossen war. Es wurde in den Vorlagebehälter die benötigte Lösung gefüllt und das Wiegeaufzeichnungsprogramm (KERN.RS232Logger.exe) gestartet. Die Pumpe wurde nun eingeschaltet und ein Druck von 1,5 bar eingestellt. Es wurde je nach Versuch zu unterschiedlichen Zeiten eine Probe des Filtrats entnommen. Beim Rückspülen war darauf zu achten, dass das Modul umgedreht wurde und das bei einem Druck von 2 bar spülte. Bevor jedoch der Vorgang startete, wurde die Lösung im Vorlagebehälter entleert und mit Leitungswasser befüllt. Das Probenahmeintervall war auch vom Versuch abhängig. Abbildung 4-3 zeigt die Anlage und das eingesetzte Modul. Je nach Versuch wurde die Rückspülung zu unterschiedlichen Zeiten vorgenommen.

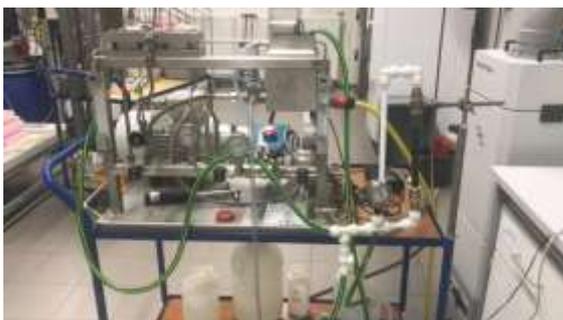


Abbildung 4-3-Membrananlage mit eingesetztem Membranmodul

Diclofenac in Leitungswasser

Das eingesetzte Leitungswasser war mit 1 mg/l Diclofenac versetzt. Die einzelnen Gewichte sind in Tabelle 4-8 aufgelistet. Die Gesamtmenge an Aktivkohle betrug 12 g.

Tabelle 4-8-Gewicht des Membranmodules für DCF in Leitungswasser

Membranmodul	[g]
Leergewicht	379,9
mit Siedesteinchen	397,45
mit Aktivkohle	409,45

Die Probenahmen erfolgten in den ersten 26 Stunden alle 2 Stunden und in den restlichen 25 Stunden wurde stündlich eine Probe zur Untersuchung von Diclofenacrückständen gezogen. Die Rückspülintervalle waren 2 Stunden und es wurde am Beginn, nach fünf Minuten und nach 10 Minuten ein Probe genommen. Insgesamt lief der Versuch 51 Stunden, das Ende zeichnete sich durch einen sehr geringen Durchfluss aus, der nur mehr 3,9 ml/min betrug.

Diclofenac mit Huminsäuren in Leitungswasser

Das eingesetzte Leitungswasser wurde wieder mit 1mg/l Diclofenac versetzt und zusätzlich wurde eine Konzentration von 30mg/l Huminsäuren eingestellt.

Das Modul wurde, wie bereits erwähnt, befüllt und gewogen. Da leider nach etwa 10 Stunden ein Riss in der Membran entstanden ist, wurde der Versuch abgebrochen und eine neue Membran befüllt. In Tabelle 4-9 sind beide Module aufgezeichnet. Bei dem 10 stündigen Versuch waren 12,75 g Aktivkohle im Modul und beim nachfolgenden Versuch waren 12,55g Aktivkohle enthalten.

Tabelle 4-9-Gewicht der Membranmodule für DCF mit HS in Leitungswasser

Membran 10h-Versuch	[g]	Membran	[g]
Leergewicht	375,15	Leergewicht	377,15
mit Siedesteinchen	402,1	mit Siedesteinchen	398,2
mit Aktivkohle	414,85	mit Aktivkohle	410,75

Es wurde alle zwei Stunden eine Probe gezogen, einmal für die Restkonzentration für Diclofenac (1ml) und 10ml zur Messung an Restkonzentration von Huminsäuren. Es wurde auch alle 2 Stunden Rückgespült: zu Beginn, 10 min und nach 20 min wurde, beim Rückspülen, eine Probe gezogen. Der Versuch wurde abgebrochen bei einem Durchfluss von 0,3 ml/min und lief insgesamt 11 Stunden.

Diclofenac im Ablauf der Versuchskläranlage

Es wurde der Ablauf wie in Kapitel 4.1.4 verwendet und mit 1mg/l Diclofenac gespikt. Ein neues Modul wurde laut Tabelle 4-10 befüllt, es befanden sich 13,7 g Aktivkohle im Modul. Die Probenahme erfolgte alle zwei Stunden und alle vier Stunden wurde rückgespült. Die Probenahme beim Rückspülen erfolgte zu Beginn nach 15 Minuten und nach 30 Minuten. Der Versuch wurde nach 16 Stunden abgebrochen bei einem Durchfluss von 0,5 ml/min.

Tabelle 4-10-Gewicht des Membranmodules für DCL in Ablauf

Membran	[g]
Leergewicht:	376,65
mit Siedesteinchen:	400,25
mit Aktivkohle:	413,95

Diclofenac in Leitungswasser ohne Aktivkohleummantelung

Das Modul wurde hier nur mit Siedesteinchen befüllt um den Effekt der Aktivkohle im Modul beurteilen zu können. Die ersten 25 Stunden wurde alle zwei Stunden eine Probe gezogen für die Feststellung der Restkonzentration an Diclofenac, die restlichen 14 Stunden wurde jede Stunde eine Probe gezogen. Das Rückspülen erfolgte gleich wie bei dem Versuch Diclofenac in Leitungswasser.

4.3.2 Adsorptionsversuche mit freier DNA

Zur Versuchsvorbereitung wurde die benötigte Menge an destilliertem Wasser (dH₂O) autoklaviert und die 250 ml Kolben mit Clear DE® oder Ethanol gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser nachgespült. In ein 800 ml Becherglas wurden 800ml destilliertes und autoklaviertes Wasser gegeben und mit 1 ml bzw. 2 ml Plasmid versetzt sodass die DNA-Konzentration von ca. 700 µg/l eingestellt wurde. Die Lösung mischte für ca. 5 Minuten mit Hilfe einer Magnetrührplatte und Magnetstäbchen. Als nächstes wurde die zuvor errechnete Menge (meist ca. 100ml) mit Hilfe eines Glaszylinders in die 250ml Kolben aufgeteilt und ließ diese für 30 Minuten bei 140 RPM am Rüttler mischen. Nach 30 Minuten wurde 1ml Probe gezogen und die abgewogene Menge an Aktivkohle zugeführt. Wichtig war es, die Kohlespuren am Rand des Kolbens in die Flüssigkeit zu bringen. Dazu wurde eine 1ml Eppendorfer Pipette zum Runterspülen der Aktivkohlereste genommen. Die Kolben wurden mit Parafilm® verschlossen und für ca. 24 Stunden auf den Rüttler bei 140 RPM gestellt, wie in nachfolgender Abbildung dargestellt.



Abbildung 4-4-Versuchsaufbau der Adsorptionsversuche

Versuchsreihen

Diese Abfolge an Arbeitsanweisungen wurde nun mit verschiedenen Medien absolviert. In der nachfolgenden Tabelle ist ein Überblick über die Versuchsreihen, die durchgeführt wurden. Das nachfolgende Filtrat ist Ablauf aus der Versuchskläranlage, welches mit $0,3\mu\text{m}$ filtriert wurde. Huminsäuren (HS), pH-Wert und Wasserhärte wurden variiert.

Tabelle 4-11-Versuchsreihe Adsorption von Plasmid

	DNA +Filtrat	DNA+dH ₂ O	DNA+HS	DNA+pH	DNA+Wasserhärte
Epibon A GAC	x	x			
Epibon A PAC	x	x			
Hydraffin CC Plus PAC	x	x	x	x	x

Destilliertes Wasser und filtrierter Ablauf

Zur Bestimmung des Adsorptionsverhaltens freier DNA in Wasser (dH₂O) oder in filtriertem Kläranlagenablauf wurden verschiedene Aktivkohlen und unterschiedliche Aktivkohlekonzentrationen eingesetzt. Die Menge an DNA war immer ähnlich (ca. 700 $\mu\text{g/l}$), Tabelle 4-12 zeigt die eingesetzten Konzentrationen an Aktivkohle.

Tabelle 4-12-Konzentrationen der verschiedenen Aktivkohlen

	dH ₂ O	filtrierter Ablauf	1:2 verdünnter filtrierter Ablauf
Epibon A GAC [mg/l]	50/100/200 400/600/800	50/100/200 400/600/800	-
Epibon A PAC [mg/l]	50/100/200 400/600/800	50/100/200 400/600/800	-
Hydraffin CC [mg/l]	50/100/200 400/600/800	50/100/200 400/600/800	200

Wasserhärte und pH-Wert

Um den Einfluss von Ca²⁺, pH-Wert und Huminstoffen auf die Adsorption zu untersuchen, wurde eine zusätzliche Versuchsreihe durchgeführt. Zwei dieser Faktoren wurden in dieser Versuchsreihe genauer betrachtet. Die Versuche wurden nur mit Hydraffin CC Plus PAC durchgeführt um zu sehen ob ein Unterschied ersichtlich ist, wenn die beiden Faktoren verändert wurden. Als Matrix wurde teilweise Leitungswasser oder filtrierter Ablauf eingesetzt. zu dem dritten Faktor der Huminsäuren wurde eine extra Versuchsreihe angesetzt.

Tabelle 4-13-Versuchsaufbau zu Wasserhärte und pH-Wert Einfluss auf Adsorptionsverhalten

	Filtrierter Ablauf	Leitungswasser	Hydraffin CC PAC [mg/l]
Wasserhärte [°dH]	-	3,5/7/9/11	200 mg/l
pH-Wert [-]	5/9	-	200 mg/l

Huminsäuren

Nach den ersten Versuchen mit Huminsäuren stellte sich heraus, dass Huminsäuren einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorption von DNA haben. Daher wurde eine Versuchsreihe mit verschiedener Konzentration an Huminsäuren aufgesetzt. Die eingesetzte Matrix war ausschließlich destilliertes und autoklaviertes Wasser.

Huminsäuren wurden mit Hilfe einer Stammlösung zugegeben, die 400 mg/l betrug, je nach Konzentration an HS wurde dementsprechend die Stammlösung zudosiert. Um auf ein Endvolumen von 100ml zu kommen wurde das Volumen der HS-Stammlösung abgezogen und nur die restlichen Milliliter 30 Minuten am Rüttler vermischt. Nach der Mischzeit wurde nun 1 ml Probe für die DNA Messung entnommen und die benötigten Milliliter der HS-Stammlösung zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten Mischzeit auf dem Rüttler wurden eine 10 ml Probe für die Messung der Huminsäuren entnommen, danach erfolgte die Zugabe von Aktivkohle.

Die Versuchsreihe diente zum besseren Verständnis des Adsorptionsvorganges zwischen Huminsäuren, DNA und Aktivkohle. Die eingesetzte Kohle war Hydriffin CC Plus PAC mit einer Konzentration von 200mg/l. In Tabelle 4-14 sind die Setupbedingungen aufgelistet.

Tabelle 4-14-Huminsäurekonzentrationen

Huminsäurekonz.	3mg/l	5mg/l	8mg/l	10mg/l	12mg/l	15mg/l	20mg/l	30mg/l
DNA	x	x	x	x	x	x	x	x
ohne DNA				x			x	x
Hydriffin CC Plus PAC	x	x	x	x	x	x	x	x

Anschließend wurden die Adsorptionsversuche auch noch mit verschiedenen KohleKonzentrationen durchgeführt. Tabelle 4-15 zeigt die verschiedenen Konzentrationen der Kohle Hydriffin CC Plus PAC, die eingesetzt wurden.

Tabelle 4-15-AktivkohleKonzentrationen der Huminsäureversuche

	Hydriffin CC Plus PAC [mg/l]		
10mg/l Huminsäuren	400	600	800
20mg/l Huminsäuren	400	600	800

4.4 BERECHNUNG

Zur Auswertung der Versuche wurden verschiedene Parameter festgelegt, die im folgenden Kapitel beschrieben werden.

4.4.1 Membranfiltration

Um die Versuche auszuwerten und miteinander zu vergleichen wurden verschiedene Parameter berechnet. Die Hauptparameter waren der Transmembranfluss (FLUX) und die erreichte Entfernung der gespikten Stoffe. \dot{V} ist der Volumenstrom und A_M die aktive Membranfläche. Weiter beschreibt c_0 die Anfangskonzentration des jeweiligen Stoffes und c die Restkonzentration.

$$FLUX = \frac{\dot{V}}{A_M} \quad \text{Formel 4-1}$$

$$Entfernung [\%] = \frac{(c_0 - c)}{c_0} * 100 \quad \text{Formel 4-2}$$

4.4.2 Adsorption

Zur Beschreibung des Adsorptionsvermögens der verschiedenen Kohlen mit dem unterschiedlich gespikten Lösungen, wurden zwei beschreibende Parameter herangezogen. Zum einen die Entfernung von dem jeweiligen Stoff mit Hilfe von Aktivkohle und zum anderen die Adsorptionsisotherme, die Auskunft über die Beladung der einzelnen Kohlen geben. Nachfolgend ist beispielhaft eine Isothermen-Berechnung angeführt.

Zur Bestimmung der Freundlich-Isothermen wird die logarithmische Restkonzentration der Stoffe gegen die logarithmische Beladung der Aktivkohle aufgetragen. Die Restkonzentration (c) wird analytisch bestimmt und die Beladung (q) wird wie folgt berechnet:

$$q = \frac{V}{m_A} * (c_0 - c) \quad \text{Formel 4-3}$$

Die beiden logarithmischen Werte werden aufgetragen und mit Hilfe der Geradengleichung kann für beliebige Restkonzentrationen die Beladung berechnet werden.

Abbildung 4-5-Beschreibung der verwendeten Symbole

Abkürzung	Bezeichnung
\dot{V}	Volumenstrom
A_m	Aktive Membranfläche
c_0	Anfangskonzentration
c	Restkonzentration
FLUX	Transmembranfluss
m_A	Adsorbierte Masse

5 ERGEBNISSE

5.1 ADSORPTIONSVERSUCHE MIT DCF

Ziel der Versuche war die Entfernung von DCF durch Aktivkohle zu beurteilen. Weiters sollten etwaigen Wechselwirkungen mit Hintergrundbelastungen bestimmt werden. Tabelle 5-1 zeigt eine erste Übersicht über die Ergebnisse mit organischen Spurenstoffen. Es wurden DCF-Entfernungen von über 90% erreicht. Bei Zugabe von Huminsäuren wurden Entfernungen von rund 70% erreicht.

Tabelle 5-1-Überblick über die Adsorptionsversuche mit organischen Spurenstoffen

Aktivkohle			Medium	Spiking		Max. AK-Konz.	Entfernung [%]	
Epi. A GAC	Epi. A PAC	Hydr.Plus CC	LW	DCF	HS	[mg/l]	DCF	HS
x			x	x		600	95,27	
x			x	x	x	600	71,05	
x	x	x	x		x	400	10,35/31,65	/93,97

Zur Bestimmung der Beladungsfähigkeit wurden zuerst Versuche durchgeführt zur Erstellung der Freundlich-Isotherme von Epibon A GAC mit DCF. Abbildung 5-1 zeigt die Isotherme. Auf der X-Achse ist die logarithmische Restkonzentration aufgetragen und auf der Y-Achse die logarithmische Beladung. Das Diagramm zeigt, dass die Beladung nahe 1 geht, doch die Restkonzentration auch steigt. Der Trend der Freundlich-Isotherme ist bei höheren Beladungen auch eine höhere Restkonzentration.

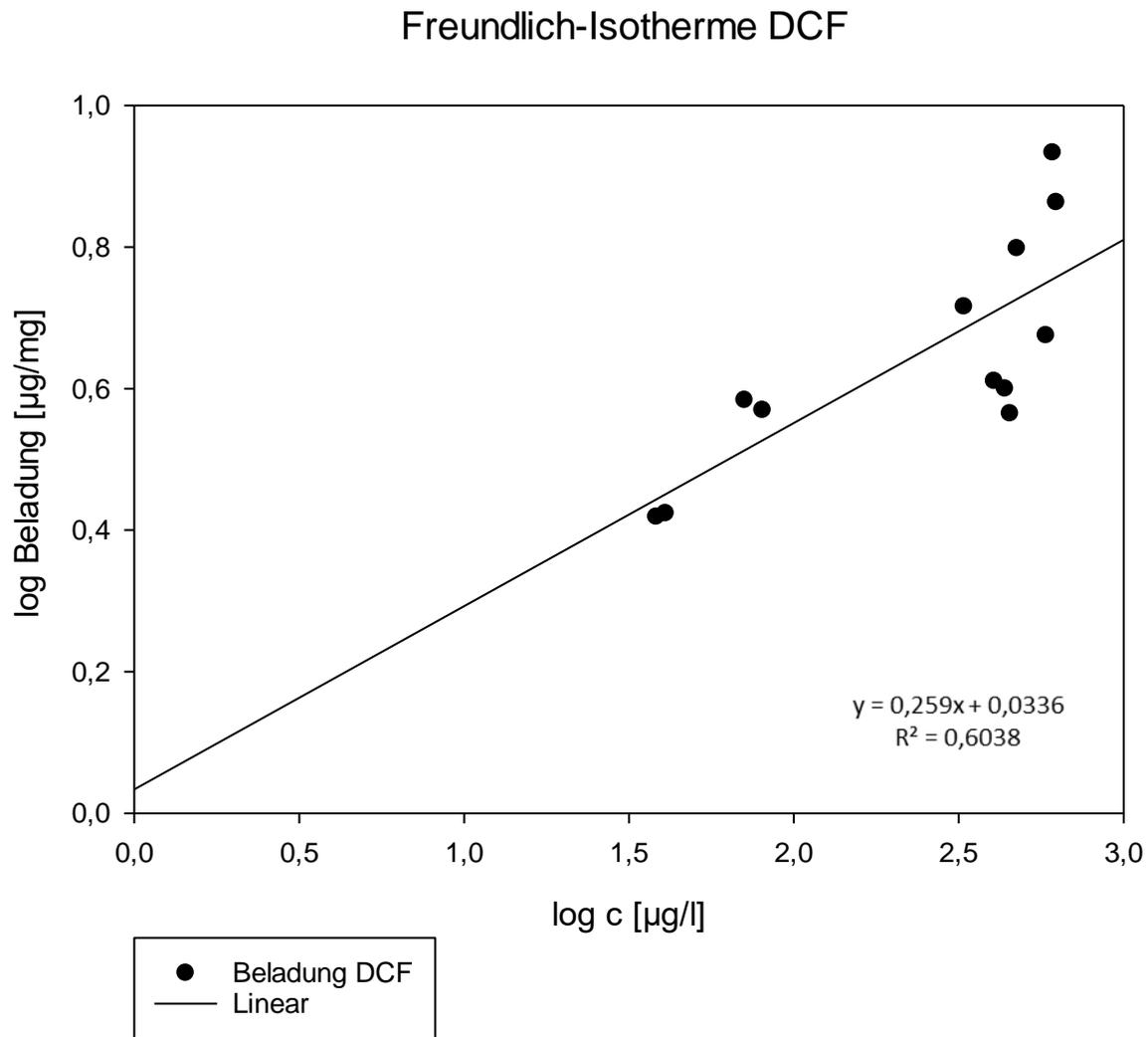


Abbildung 5-1-Isotherme von DCF mit Epibon A GAC

Zur Berechnung der Beladung der Kohle wird die ermittelte Geradengleichung herangezogen. Durch die Geradengleichung kann für jede beliebige Restkonzentration an DCF die Beladung der Kohle bestimmt werden. Der Vorteil der Isothermen ist, dass bei Adsorption mehrerer Substanzen, lediglich die Isotherme welche am niedrigsten liegt und somit den am schlechtesten adsorbierbaren Stoff repräsentiert, betrachtet werden muss.

5.1.1 Einfluss des Huminsäuregehalts auf die Entfernung von DCF

Die nachfolgenden Diagramme zeigen die Entfernung mittels Aktivkohle Epibon A GAC. Es wurde ausschließlich diese Kohle betrachtet, da auch sie im Membranmodul eingesetzt wurde. Die Konzentration an Aktivkohle wurde variiert und die Entfernung betrachtet.

DCF-Entfernung mit Epibon A GAC

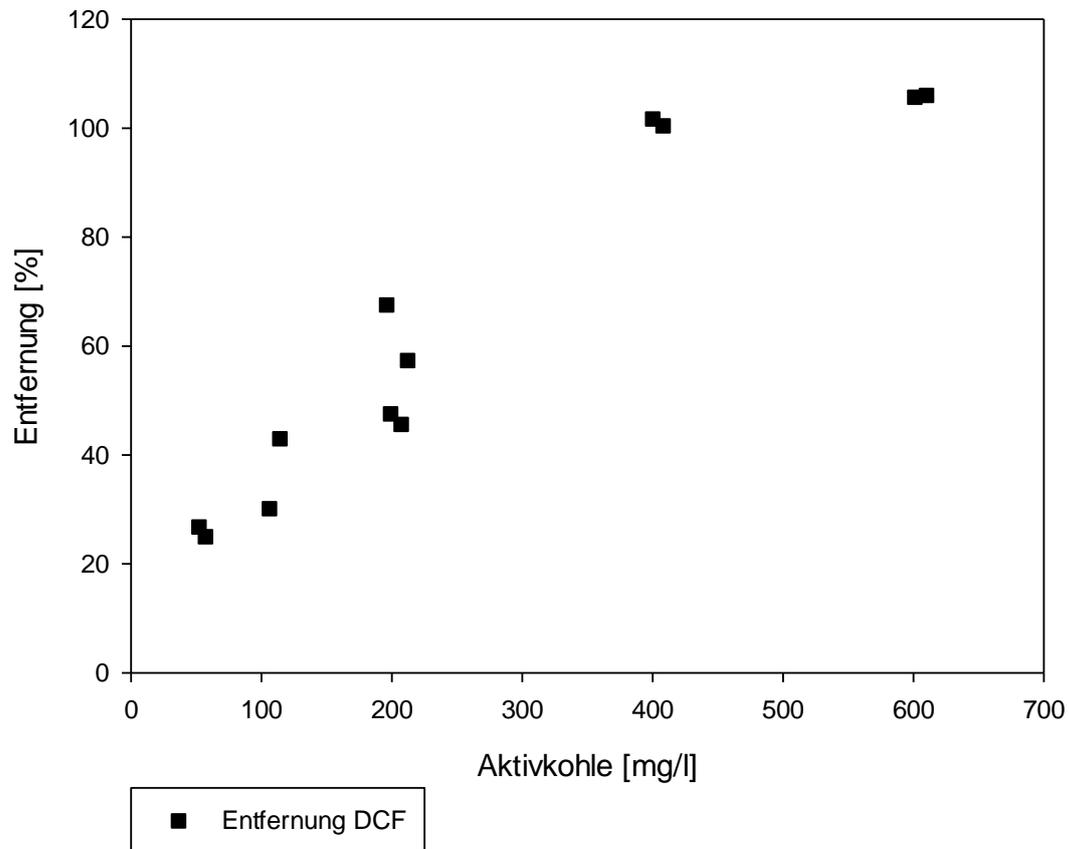


Abbildung 5-2-Entfernung von 1 mg/l DCF mit Epibon A GAC in Leitungswasser

Schon ab einer Konzentration von 50 mg/l wurde eine Entfernung von 22% DCF erreicht. Es scheint sich ab 400 mg/l an ein Maximum von etwa 99% anzunähern. Es ist eine konstante Steigung zu erkennen bis zu dem Maximum von 99% Entfernung. Es wurde die DCF-Konzentration zum Zeitpunkt 0 und nach 24 Stunden gemessen. Die Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass die Aktivkohle DCF entfernt und nicht die Mikrofiltration.

Nachfolgendes Diagramm zeigt die Entfernung von DCF aus eine Huminsäurelösung mit Epibon A GAC. Es wurde eine Huminsäurelösung mit 1 mg/l DCF gespikt.

DCF-Entfernung in 6mg/l HS-Lösung mit Epibon A GAC

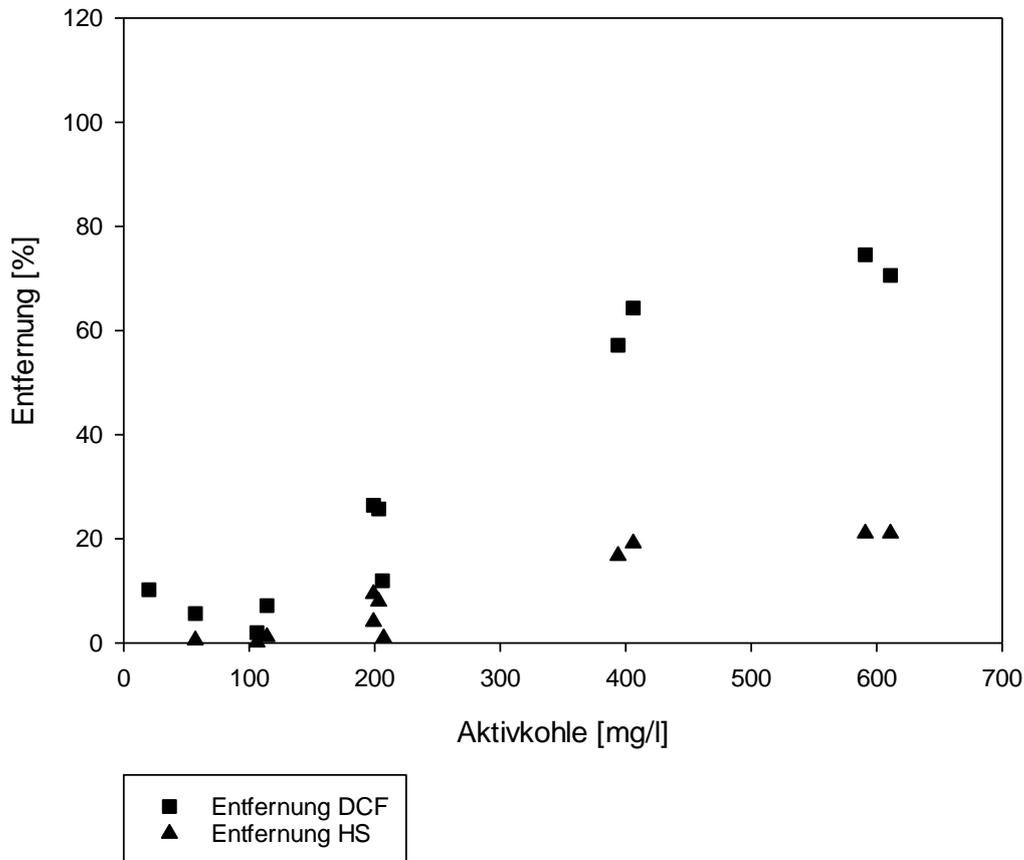


Abbildung 5-3- Entfernung von DCF mit Epibon A GAC in Huminsäurelösung (6mg/l HS)

Die Abbildungen 5-2 und 5-3 im Vergleich zeigen eindeutig, dass eine Wechselwirkung stattfindet, die die Adsorption von DCF in Anwesenheit von Huminsäuren vermindert. Ohne Hintergrundbelastung von HS erreicht man eine fast 100%-Entfernung von DCF, bei einer AktivkohleKonzentration von 400 mg/l. Im Vergleich wird nur eine ca. 70% Entfernung erreicht, wenn sich 6 mg/l HS im Medium befinden. Huminsäuren werden auch bei höheren Konzentrationen an Aktivkohle nur bis zu 20% adsorbiert. Als nächster Schritt wurde nun das Adsorptionsverhalten von Huminsäuren untersucht.

5.1.2 Einfluss der Aktivkohle auf die Entfernung von Huminsäuren

Die Versuche wurden durchgeführt, um zu evaluieren, wie weit Huminsäuren von den unterschiedlichen Kohlen adsorbiert werden kann. In Abbildung 5-4 zeigt die Aktivkohlesorten im Vergleich. Es ist eine klare Steigung ersichtlich in Bezug auf die AktivkohleKonzentration im Medium. Auffallend ist der parallele Verlauf der Epibon A Kohlen. Die Adsorption der Huminsäuren kann in diesen Fall nur durch Zugabe von Aktivkohle gesteigert werden. Hydriffin Plus CC PAC erzielte ein deutlich besseres Ergebnis in Bezug auf die Entfernung von Huminsäuren.

Entfernung von HS mit unterschiedlichen Kohlen

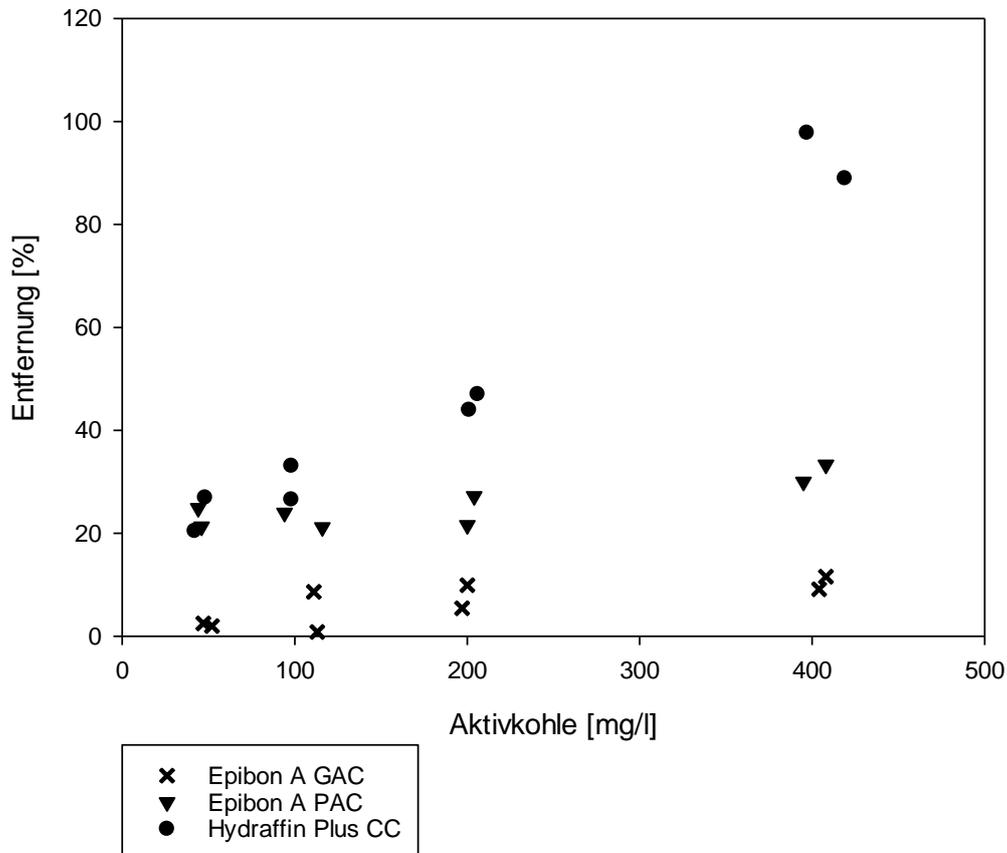


Abbildung 5-4-Vergleich der Aktivkohlen in Bezug auf Huminsäureadsorption

Tabelle 5-2 zeigt noch einen Vergleich der Entfernungen der Huminsäure bei maximaler Zugabe an Aktivkohle.

Tabelle 5-2-Vergleich der Entfernung von Huminsäuren bei max. Konzentration an Aktivkohle

HS-Konzentration [mg/l]	Aktivkohle	AktivkohleKonz. [mg/l]	Max. Entfernung [%]
6	Epibon A GAC	400	10,35
6	Epibon A PAC	400	31,65
6	Hydriffin CC Plus PAC	400	93,37

Hier ist gut ersichtlich, dass nur Hydriffin CC Plus PAC eine gänzliche Entfernung von Huminsäuren bewirkt. Die vorherigen Versuche mit DCF deuten darauf hin, dass Epibon A GAC keine gesamte Entfernung von Huminsäuren bewirkt, da hier nur eine Entfernung von rund 10% vorliegt.

5.2 ADSORPTIONS-FILTRATIONS KOMBINATIONSMODUL

Im Allgemeinen war ein guter Rückhalt von DCF und HS zu erkennen. Das Modul war nach spätestens 50 Stunden belegt und zeigte kaum einen Durchfluss mehr. Bei keinem der durchgeführten Versuche war ein DCF-Durchbruch zu erkennen. Die Versuche wurden abgebrochen, sobald der Durchfluss unter 4 ml/min lag. Die unterschiedlichen Mengen an Aktivkohle im Modul zeigten keinen Unterschied in der Entfernungsleistung. Die nachfolgende Tabelle gibt einen ersten Überblick über die Versuche am Prüfstand.

Tabelle 5-3-Übersicht über die Versuche am Membran-Prüfstand

Medium		Spiking [mg/l]		Menge AK [g]	Dauer [h]	Entfernung [%]	
LW	Ablauf	DCF	HS			DCF	HS
x		1		12	51	99	
x		1	30	12,55	11	95	70-95
	x	1		13,7	16	95	
x		1			39	30	

5.2.1 Einfluss des DOC-Wertes

Um den Einfluss von organischen Stoffen auf das Modul abschätzen zu können, wurden 2 Versuche mit unterschiedlichen DOC-Werten durchgeführt. Die Konzentration an DCF betrug in beiden Versuchen 1 mg/l. Eine Erhöhung des Fluxes nach den Rückspülvorgang bei 2 bar konnte nicht beobachtet werden. Lediglich eine versehentliche Druckvariation auf 3,9 bar bewirkte eine Verbesserung des Fluxes, wie in

Abbildung 5-5 ersichtlich ist. Der Versuch mit 7,6 mg/l DOC wurde etwa 17 Stunden geführt. Es war kein DCF-Durchbruch ersichtlich. Im Vergleich zu dem Versuch mit 10,9 mg/l DOC war, bei dem Versuch mit 7,6 mg/l DOC, von Anfang an ein sehr niedriger Flux von etwa 40 l/m²h der auf etwa 18 l/m²h sank. Beim Versuch mit 10,9 mg/l DOC sankt der Durchfluss von 145 l/m²h auf 20 l/m²h nach etwa 11 Stunden. Auch bei einer höheren Konzentration an DOC (10,9 mg/l) war kein DCF-Durchbruch erkennbar.

Abbildung 5-5 zeigt einen schnellen Rückgang des Flux, nach etwa 2 Stunden halbierte er sich. Alle 2 Stunden wurde bei 2 bar rückgespült, dies zeigt keine Verbesserung im Flux. Der Flux bleibt bis zum Ende hin konstant auf 20 l/m²h, der Versuch wurde abgebrochen da sich keine Veränderung mehr zeigte. Die Entfernung von DCF liegt etwa bei 99 %. Die Restkonzentration an Huminsäuren in dem 7,6 mg/l DOC Medium wurde nicht gemessen, da es photometrisch nicht möglich war, auf Grund der Nachweisgrenze des Gerätes. Nach 17 Stunden war auf der Membran eine gelbliche Deckschicht erkennbar. Insgesamt wurden etwa 1,5 l durch das Modul gepumpt. Hierfür wurde keine angereicherte HS-Lösung verwendet, sondern direkt der Ablauf der Versuchskläranlage

DCF in 7,6 mg/l DOC

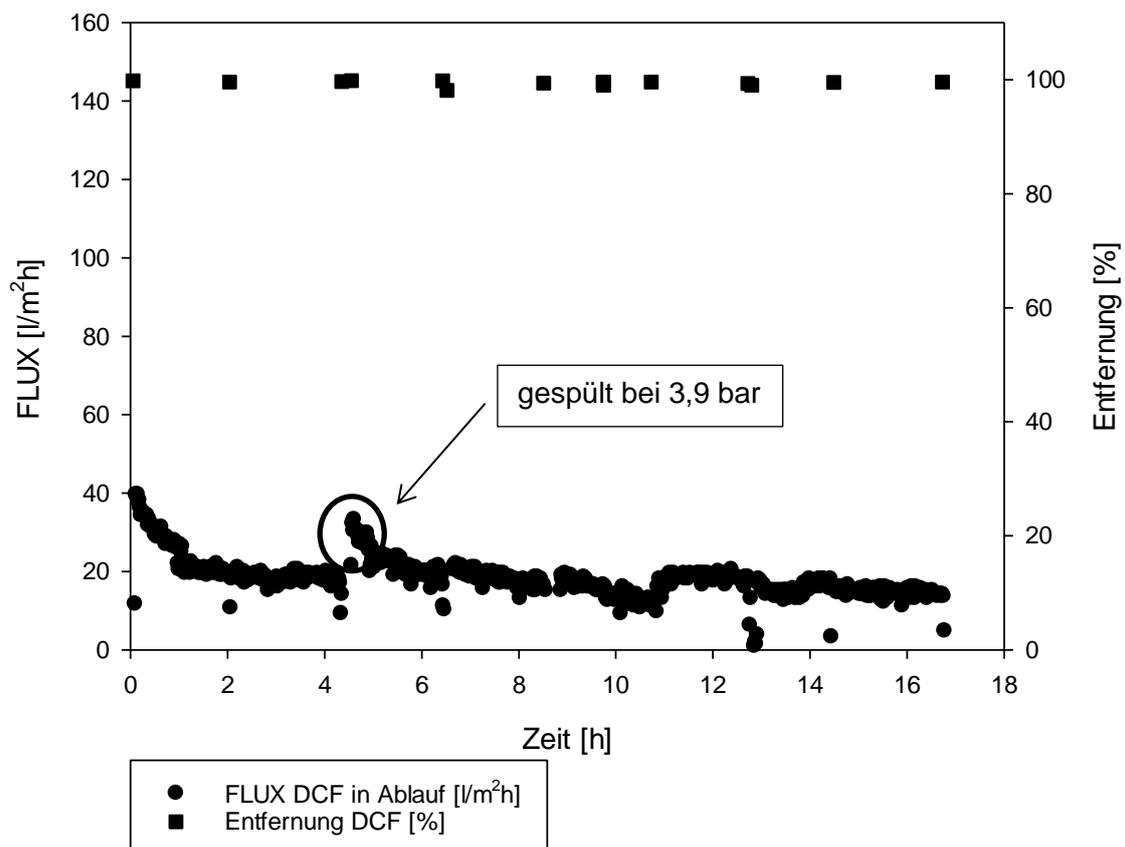


Abbildung 5-5-Verlauf des FLUX mit 7,6mg/l DOC

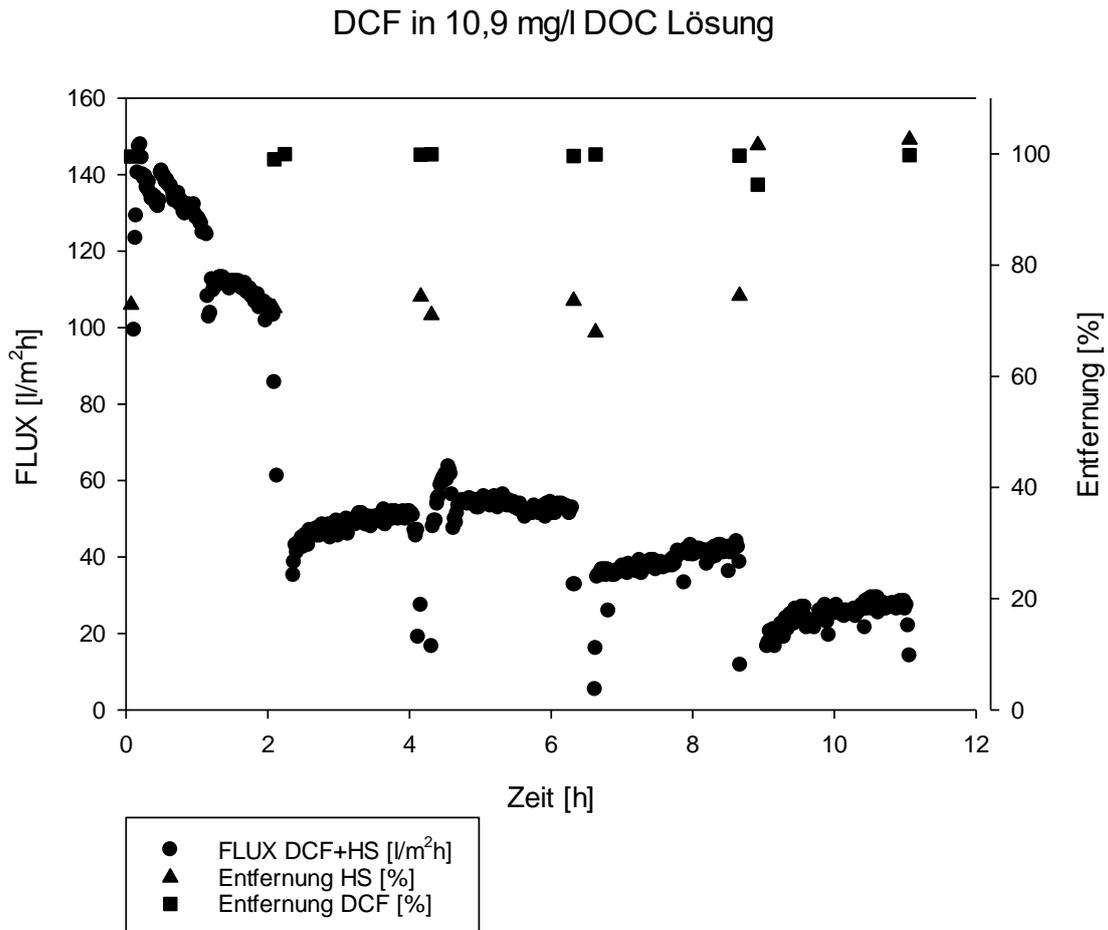


Abbildung 5-6-Verlauf des FLUX mit bei 10,9 mg/l DOC

Abbildung 5-6 zeigt den Verlauf des Fluxes bei 10,9 mg/l DOC und die Entfernungen von Huminsäuren und DCF. Das Diagramm zeigt einen schnellen Rückgang des Transmembranflusses und eine Entfernung von ca. 95% an DCF. Die Messung der Huminstoffe in den ersten 9 Stunden war mit Fehlern behaftet. Es befanden sich Aktivkohlereste in den Proben und beeinflussten somit die Messung. Daraus resultierte nur eine Entfernung von ca. 70%. Bei den restlichen Messungen wurde wie bei DCF eine Entfernung von ca. 95% erreicht. Nach den ersten beiden Stunden ist ein Sprung des Fluxes nach unten erkennbar. Eventuell drangen durch den Rückspülvorgang Aktivkohlepartikel in die Membran. Der Versuch wurde nach 11 Stunden abgebrochen da kein Durchfluss mehr erkennbar war. Nach den Rückspülungen, alle 2 Stunden, ist keine Verbesserung im Flux erkennbar. Nach den ersten beiden Stunden ist ein ähnliches Verhalten im Durchfluss ersichtlich wie bei dem Versuch mit 7,6 mg/l DOC. Nach 11 Stunden war eine braune Deckschicht auf der Membran erkennbar.

5.2.2 Einfluss der Aktivkohle im Membranmodul

Eine wichtige Fragestellung war auch der Effekt der Aktivkohle im Modul. Es wurde ein Versuch mit Aktivkohle im Modul und ein Versuch ohne Aktivkohle im Modul durchgeführt. Die DCF-Konzentration betrug immer 1 mg/l in Leitungswasser. Die Gegenüberstellung der beiden Versuche zeigte einen Unterschied in der Entfernung an DCF.

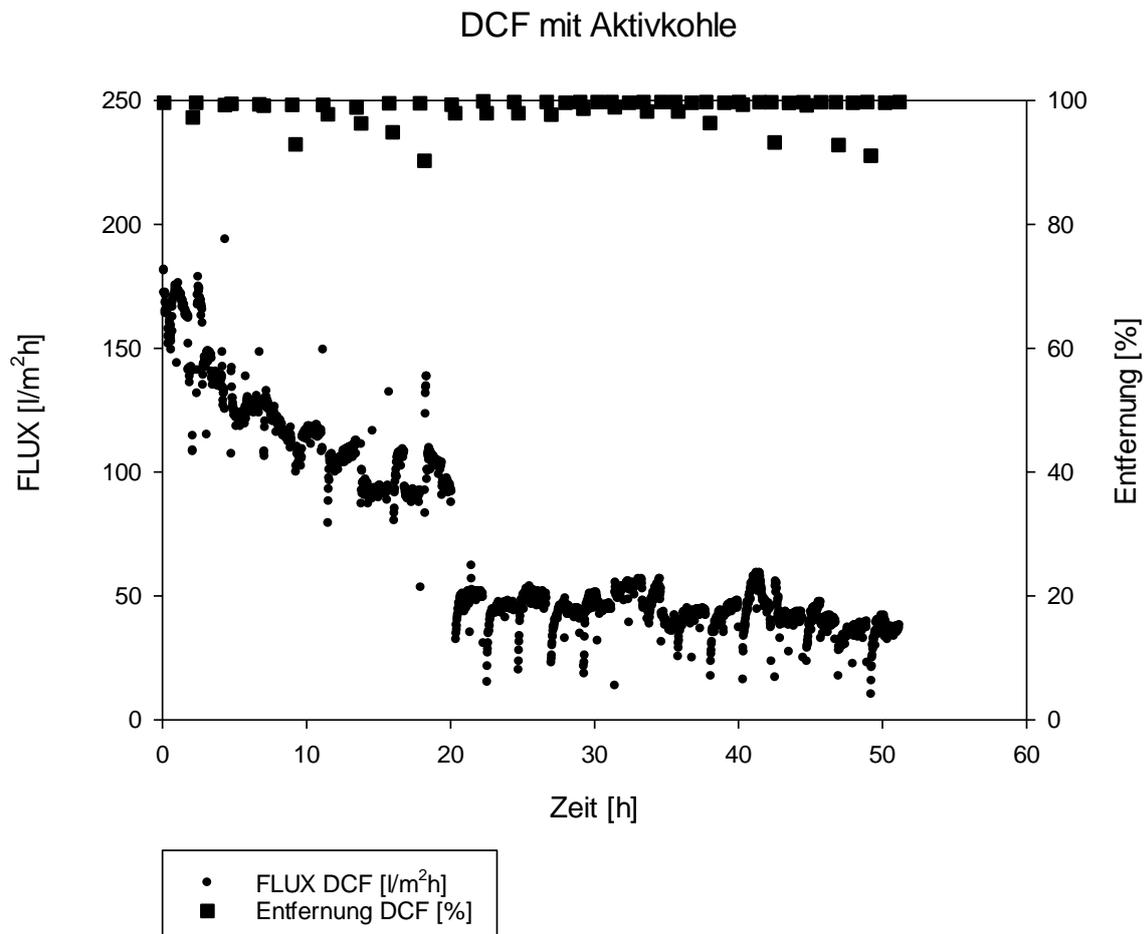


Abbildung 5-7 Darstellung des FLUX und der Entfernung von DCF mit Epibon A GAC im Modul

Der Flux hat sich nach etwa 10 Stunden von 160 l/m² h auf 80 l/m² h halbiert. Das Rückspülintervall von 2 Stunden zeigte keine Verbesserung im Flux. Die Entfernung von DCF im Modul mit Aktivkohle liegt bei 99% und zeigt keine Verschlechterung im Laufe der Versuchsdauer. Der Versuch wurde bei einem Flux von 38 l/m²h beendet. Es war auch bei diesem Versuch kein Durchbruch von DCF erkennbar. Die Membran zeigte keine, mit dem freien Auge, ersichtliche Deckschicht. Bei Stunde 20 ist ein Sprung nach unten des Fluxes ersichtlich. Zwischen Stunde 19 und 20 lagerte das Modul übers Wochenendende im Leitungswasser. Es könnten Schwebstoffe im Leitungswasser die Membran zusätzlich belegt haben, was den Rückgang des Durchflusses erklärt.

Nachfolgendes Diagramm zeigt den Verlauf des Fluxes und die Entfernung an DCF nach dem Modul. Es wurde hier keine Aktivkohle ins Modul gefüllt.

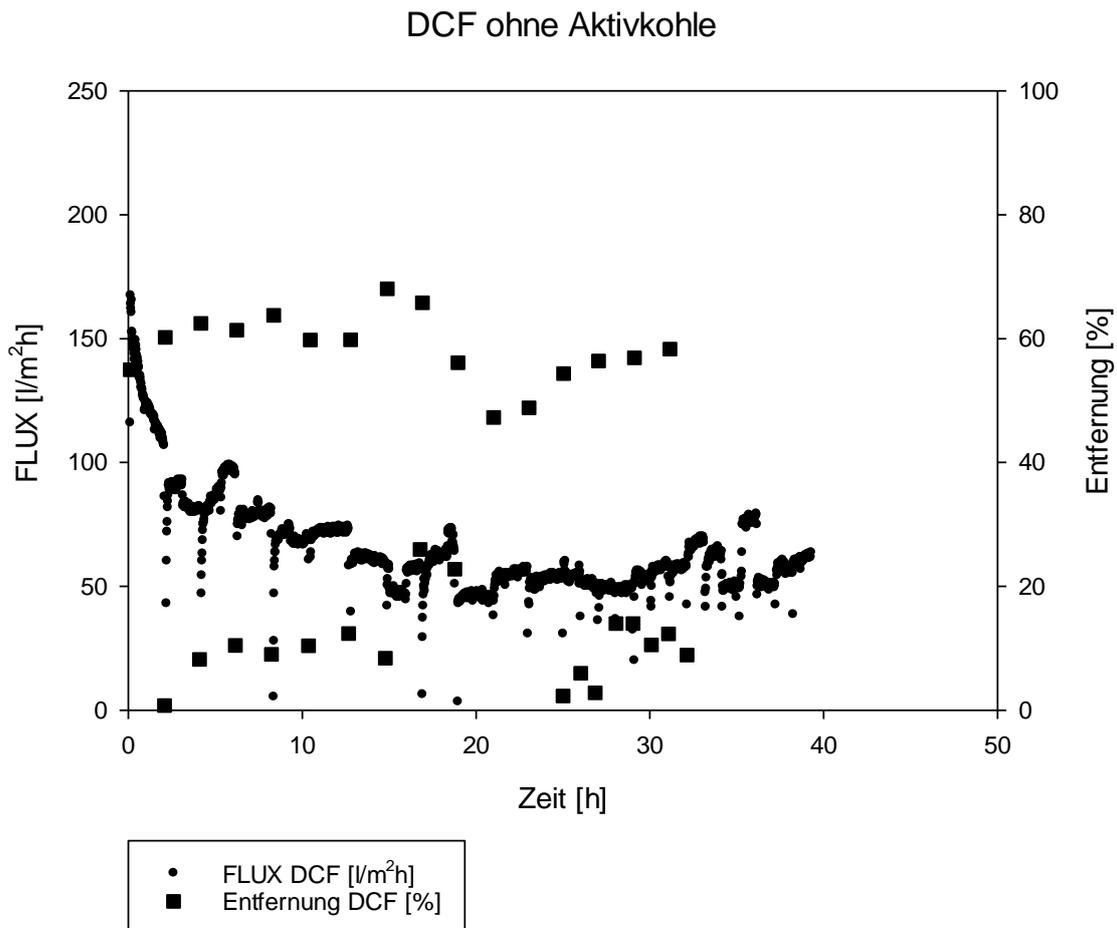


Abbildung 5-8-Verlauf des Flux und der Entfernung ohne Epibon A GAC im Modul

Beim Versuch ohne Aktivkohle schwankte der Rückhalt von DCF immer zwischen 10-60%. Der höhere Rückhalt lässt sich auf eine Verdünnung rückschließen, da immer nach 2 Stunden mit Leitungswasser rückgespült wurde. Der relevante Bereich ist immer vor den Rückspülungen. Im Durchschnitt erzielt man eine Entfernung von 9,12%. Der Versuch wurde nach 39 Stunden abgerochen, da keine Veränderung ersichtlich war. Nach 36 Stunden war keine Deckschicht auf der Membran erkennbar.

5.2.3 Auswirkung eines Risses in der Membran

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den Unterschied zwischen einer Membran mit Riss und einer ohne Riss. Der Riss wurde aufgrund von erhöhter Aktivkohlemenge im Permeat festgestellt. Die 10,9 mg/l DOC Lösung wurden mit Hilfe von Huminsäuren eingestellt. Es ist ein Sprung nach unten nach 2 Stunden im Flux erkennbar. Durch den Rückspülvorgang könnten sich Aktivkohlepartikel die Membran belegt haben und somit den Durchfluss minieren. Ein konstanter Rückgang des Flux ist ersichtlich und es ist ein Rückhalt von DCF und HS ist mit ca. 95% gegeben. Nach etwa 2 Stunden sinkt der Flux auf 40 l/m² h ab. Das Rückspülintervall von 2 Stunden zeigt auch hier keine Verbesserung im Durchfluss. Die

Entfernungsleistungen von HS mit 70% lassen sich auf einen Messfehler zurückführen. Es befanden sich Aktivkohlerückstände in der Probe, die die Messung beeinflussten.

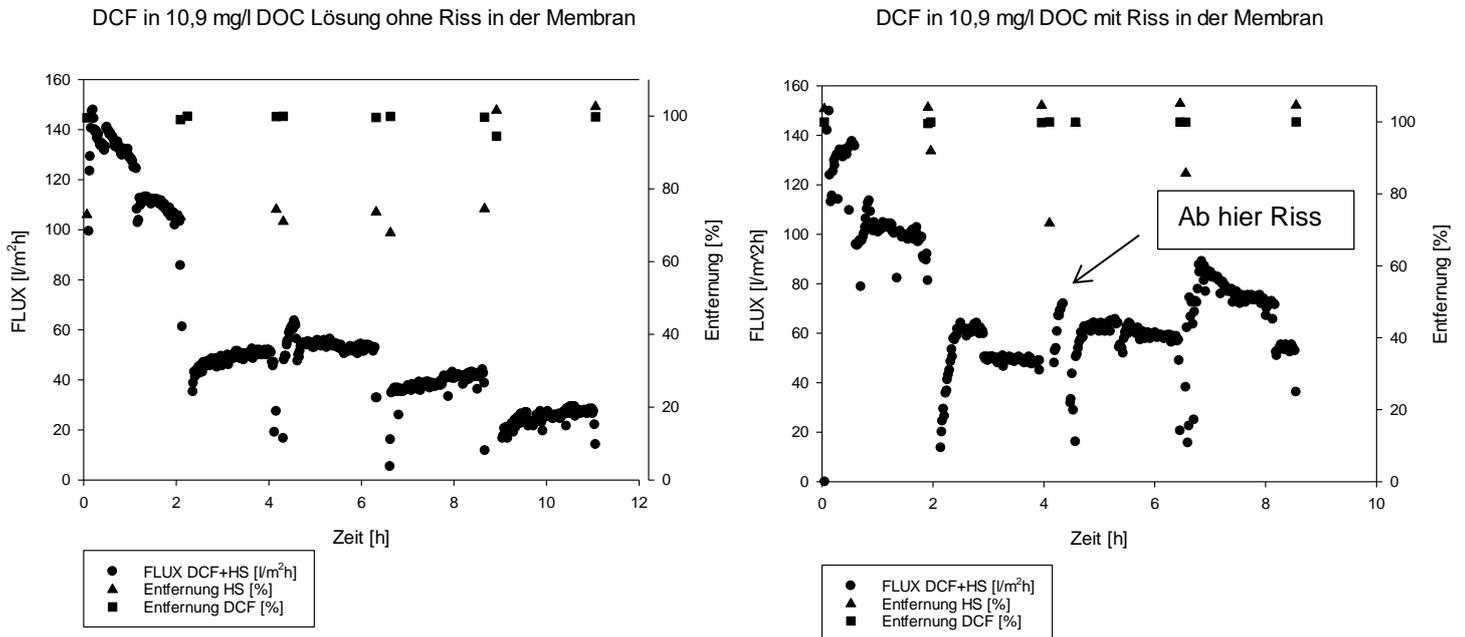


Abbildung 5-9-Verlauf des Flux und der Entfernung von HS und DCF mit Membran mit und ohne Riss

Im Vergleich ist gut ersichtlich, dass ein stabiles Verhalten der Membran mit Riss nicht möglich ist. Beide Versuche starteten mit einem Flux von etwa $140 l/m^2h$, der Versuch ohne Riss in der Membran sank nach etwa 11 Stunden auf $20 l/m^2h$, im Gegensatz zu dem Versuch mit Riss in der Membran war kein konstanter Rückgang ersichtlich. Der Versuch wurde nach 8 Stunden beendet, da hier der Riss erkannt wurde. Der Rückhalt der Membran mit Riss ist weiterhin gegeben, die Entfernung von HS, die bei 60 % liegt, ist darauf zurückzuführen, dass durch den Riss in der Membran Aktivkohle mitgerissen wurde und dies die Messung beeinflusste. Die Ursache für den Riss kann eine bereits vorhandene Schwachstelle sein, oder auf einen zu hohen Druck beim Rückspülen zurückzuführen sein.

5.3 ADSORPTIONSVERSUCHE MIT FREIER DNA

Bei den Adsorptionsversuchen mit freier DNA war nicht nur die Wechselwirkung mit Aktivkohle interessant, sondern auch der Einfluss von Huminsäuren im Medium. Es wurden daher Versuche mit und ohne Aktivkohle und Versuche mit und ohne Huminsäuren durchgeführt. Tabelle 5-4 zeigt die Ergebnisse mit freier DNA. Es ist ersichtlich, dass freie DNA an Aktivkohle und auch an Huminsäuren adsorbiert. Es wurden Entfernungen über 90%, mit den pulverisierten Aktivkohlen, erreicht. Sobald Huminsäuren zugesetzt wurde, lagen die Entfernungen bei rund 70 %.

Tabelle 5-4-Überblick der Adsorptionsversuche mit freier DNA

Aktivkohle			Medium			Spiking		Max. AK-Konz.	Entfernung [%]	
Epi. A GAC	Epi. A PAC	Hydr. CC	LW	Ablauf	dH ₂ O	HS	DNA	[mg/l]	HS	DNA
x	x	x			x		x	800	5,38/39,14/97,27	
x	x	x		x			x	800	14,79/98,94/97,96	
		x			x	x	x	800	31,25	77,97
					x	x	x	0		70,11

Ein Punkt zur Auswertung ist, dass die gesamte DNA gemessen wurde und nicht gewisse DNA-Frequenzen. Um sicher zu stellen, ob die DNA über die Versuchsdauer stabil ist und nicht zerfällt, wurden immer Blindproben mitgeführt.

5.3.1 Stabilität der DNA

Das Diagramm zeigt Blindwerte die immer während der Versuche mitgeführt wurden, um sicherzustellen, dass keine signifikante Konzentrationsänderung der DNA stattgefunden hat. Abbildung 5-10 zeigt, dass der Schwankungsbereich der DNA-Konzentration vor und nach dem Versuch bei ca. 10% lag. Es zeigt, dass die DNA eine gute Beständigkeit in den Versuchen aufweist. Es fand daher keine signifikante Konzentrationsänderung der freien DNA statt. c_0 beschreibt die Konzentration der freien DNA zu Beginn des Versuches und c_{24} zeigt die Konzentration nach 24 Stunden am Rüttler.

Stabilität der DNA

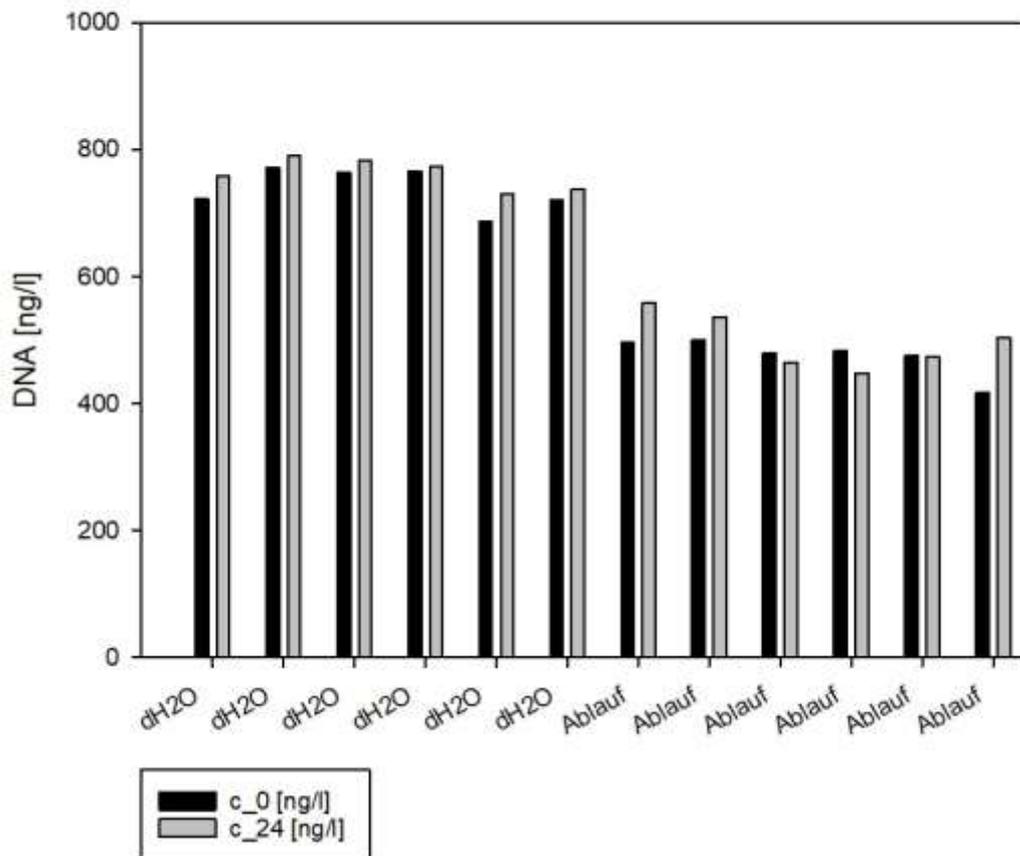


Abbildung 5-10-Auswertung der Stabilität der DNA anhand der Blindwerte

5.3.2 Entfernung von DNA in unterschiedlichen Medien

Nachfolgendes Diagramm zeigt den Vergleich der eingesetzten Aktivkohlen in zwei Medien: Ablauf und deionisiertes, autoklaviertes Wasser (dH₂O).

Die weißen Maskierungen stellen die Entfernung im filtrierten Ablauf dar und die schwarzen im autoklavierten Deionat (dH₂O). In beiden Fällen ist zu erkennen, dass Epibon A GAC eine maximale Entfernung von 20% erreicht. Bis zu 100% Entfernung wird nur von der Aktivkohle Hydriffin Plus CC erreicht. In beiden Medien zeigt Hydriffin Plus CC eine gute Entfernung. In weiteren Versuchen wurden nun auch andere Faktoren geprüft, die einen Einfluss auf die Adsorption von freier DNA haben könnten.

Vergleich der Kohlen in Ablauf und dH₂O

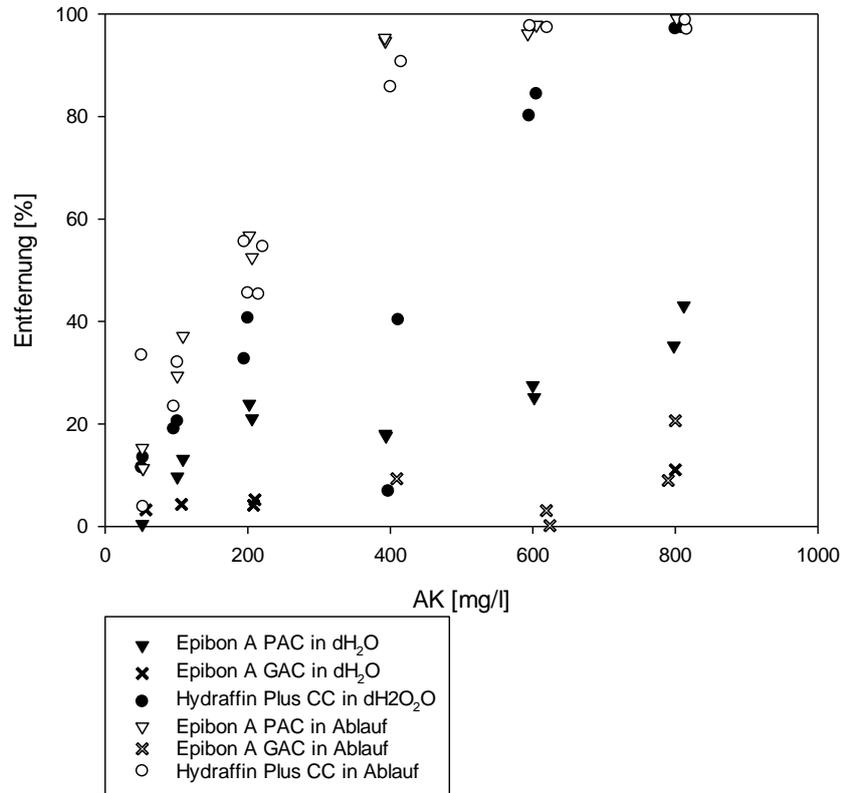


Abbildung 5-11-Entfernung von DNA mit Aktivkohle bei autoklaviertem Wasser und filtriertem Ablauf

5.3.3 Abhängigkeit der Adsorption von pH-Wert und Wasserhärte

Nachfolgende Diagramme zeigen den Einfluss von pH-Wert und Ca²⁺-Menge in Bezug auf die Adsorption. Statt der Entfernung ist hier der c/c₀-Wert aufgetragen, welcher der Kehrwert der Entfernung ist. Der Wert dient nur zur Erkennung eines Trends oder eines Zusammenhanges, daher sind die Prozentwerte der Entfernung nicht von Bedeutung.

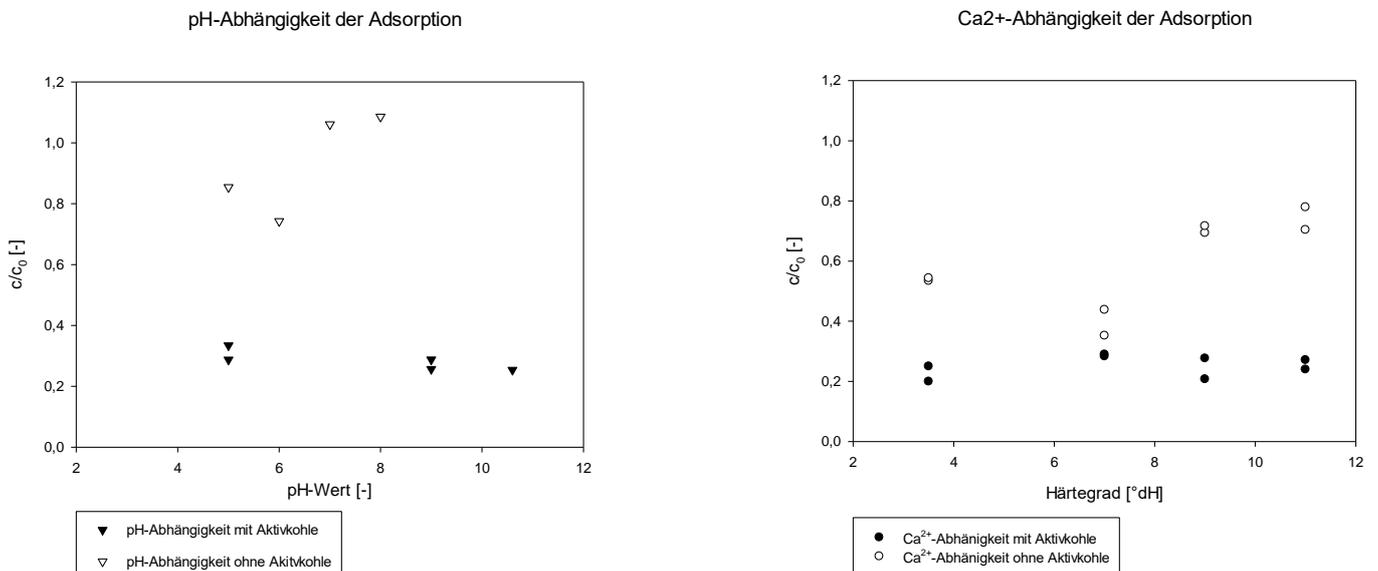


Abbildung 5-12-c/c₀-Verhalten bei unterschiedlichen pH-Werten und Grad deutscher Härte

Werden die beiden Diagramme betrachtet, ist auf den ersten Blick kein Zusammenhang zu erkennen. Es wurde in beiden Fällen eine Aktivkohlekonzentration von 200 mg/l zu dosiert. Die schwarzen Markierungen kennzeichnen immer jene c/c_0 -Werte wo Aktivkohle zugesetzt wurde und die weißen zeigen jene Werte ohne Aktivkohle. Die adsorbierte Menge der freien DNA an Aktivkohle lag meist bei 0,3 c/c_0 . Es lassen sich keine Aussagen über den Einfluss von pH-Wert oder Grad deutscher Härte treffen.

5.3.4 Einfluss von Huminsäuren auf die Adsorption von freier DNA

Ein weiterer Parameter, der den Einfluss auf die Adsorption von freier DNA darstellt, ist die Anwesenheit von Huminsäuren. Sie hat Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von freier DNA.

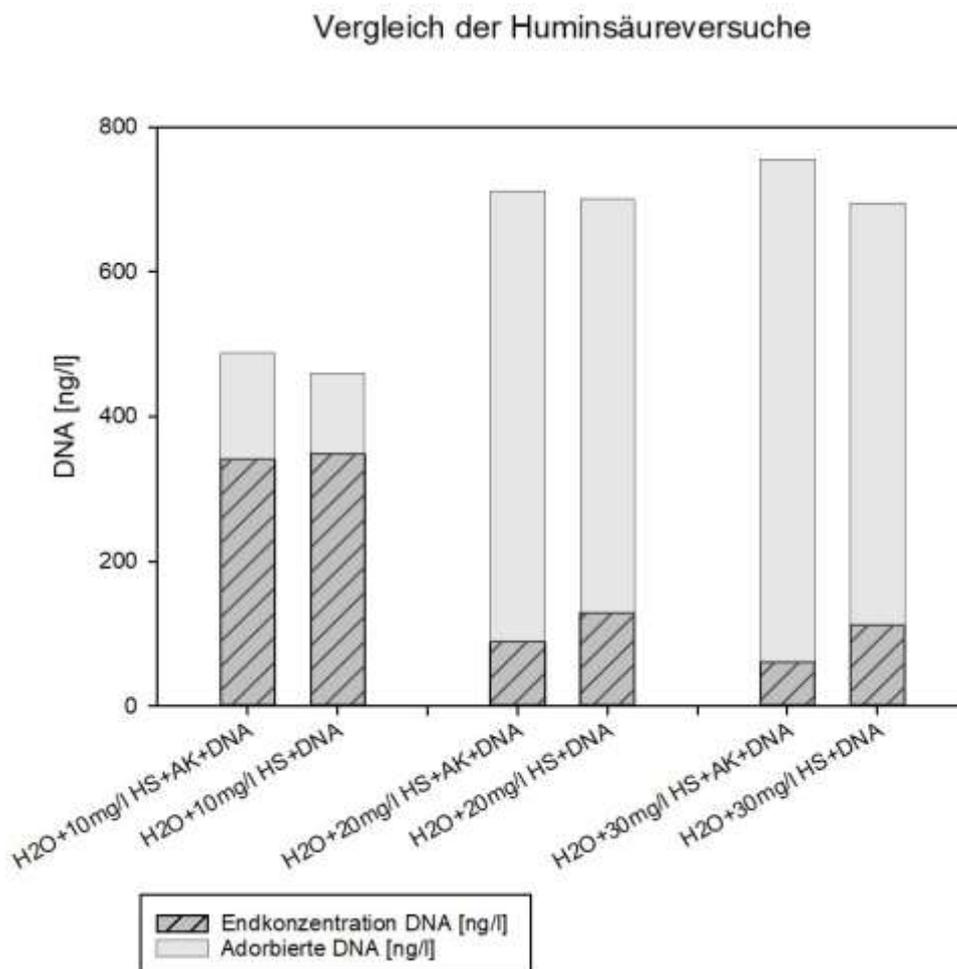


Abbildung 5-13-Vergleich der Versuche mit Huminsäuren und DNA

Abbildung 5-13 zeigt den Vergleich der verschiedenen Versuche. Es wurde die DNA-Konzentration zum Zeitpunkt 0 und nach 24 Stunden gemessen. Der grau-gestreifte Balken stellen die Endkonzentration nach 24 Stunden dar und die grauen Balken die adsorbierte Menge an freier DNA. Es ist ersichtlich, dass allein die Zugabe von Huminsäuren die DNA-Konzentration minimiert. Es ist kaum ein Unterschied bei der Adsorption zwischen

Huminsäurezugabe und zusätzlicher Aktivkohlezugabe zu erkennen. Bei der eingesetzten Kohle handelte es sich um Hydrffin CC Plus.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde nun auch der Einfluss der Konzentration an Huminsäuren getestet.

Nachfolgendes Diagramm zeigt die Entfernung von freier DNA bei unterschiedlichen Huminsäurekonzentrationen. Es wurden Versuche mit Aktivkohle und ohne Aktivkohle durchgeführt.

DNA-Entfernung bei verschiedenen HS-Konzentrationen

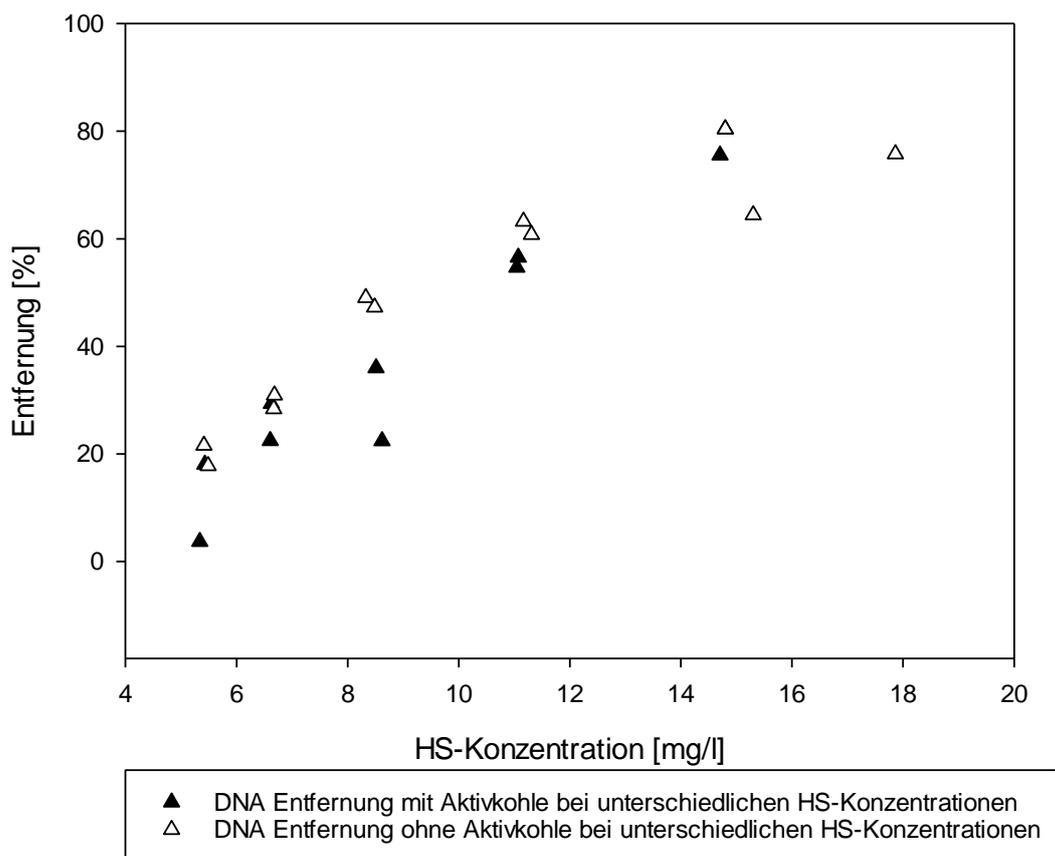


Abbildung 5-14-Entfernung von freier DNA mit HS und AK

Abbildung 5-14 zeigt die Adsorption an Huminsäuren oder an Aktivkohle und Huminsäuren. Die weißen Dreiecke zeigen die Entfernung ohne Aktivkohle an und die schwarzen Dreiecke die Entfernung mit Aktivkohle. Es ist ersichtlich, dass die Entfernung von freier DNA in Anwesenheit von Huminsäuren stattfindet. Mit steigender Konzentration an Huminsäuren, steigt auch die Entfernungsleistung. Der Zusammenhang ist annähernd linear. Bei zusätzlicher Zugabe von Aktivkohle (200 mg/l) ist keine merkliche Verbesserung ersichtlich.

Zur weiteren Betrachtung des Zusammenspiels zwischen Aktivkohle, Huminsäuren und der Adsorption von freier DNA wurde nun die Aktivkohlekonzentration variiert.

DNA-Entfernung bei unterschiedlichen AK-Konzentrationen

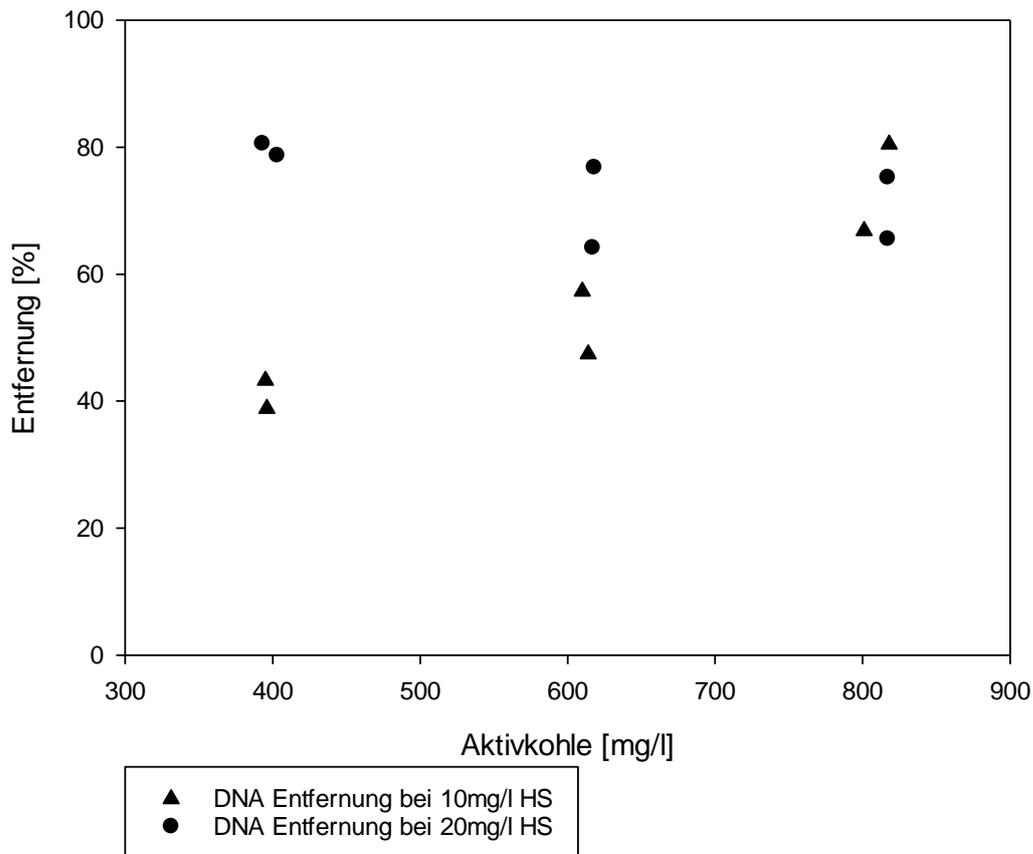


Abbildung 5-15-Einfluss von AktivkohleKonzentrationen auf die Adsorption in Anwesenheit von HS

Der oben dargestellte Graph zeigt die Abhängigkeit, der Entfernung von freier DNA mit konstanter Aktivkohlemenge, bei unterschiedlichen Huminsäurekonzentrationen. Bei einer Huminsäurekonzentration von 10 mg/l bewirkt die Erhöhung der Aktivkohlemenge eine Verbesserung der Entfernung von freier DNA. Die Entfernung freier DNA in der 20 mg/l Huminsäurelösung scheint schon allein durch die Huminsäurezugabe am Maximum zu sein und daher hat die Aktivkohlezugabe kaum einen Einfluss.

6 DISKUSSION

6.1 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

6.1.1 Entfernung von organischen Spurenstoffen und Huminsäuren

Die Adsorptionsversuche in den Schüttelkolben mit GAC zeigen, dass bei einer Ausgangskonzentration von 1 mg/l DCF ab einer Konzentration von 400 mg/l Aktivkohle DCF zu 99% adsorbiert wird. Diese Aktivkohlemenge liegt etwa eine Zehnerpotenz über jenen Mengen, die für den Einsatz in der weitergehenden Abwasserreinigung diskutiert werden. Bei Zugabe von Huminsäuren, welche die kompetitive Adsorption durch Inhaltsstoffe in der Abwassermatrix simulieren sollen, wird selbst bei einer GAC-Konzentration von 600 mg/l nur eine Entfernung von 70% DCF erreicht. Weiters stellte sich heraus, dass Huminsäuren von einer der beiden getesteten Kohlen (Hydraffin Plus CC) bei einer Konzentration von 6 mg/l HS und 400 mg/l Kohle vollständig adsorbiert werden.

Der organische Spurenstoff DCF wurde im kombinierten Adsorptions-Filtrationsmodul bis zu 99% und Huminsäuren bis zu 95% entfernt. Der Transmembranfluss sank nach 20 Stunden von 180 auf 60 l/m²h. Wurden Huminsäuren zur Simulation einer Membranalterung zugesetzt oder Kläranlagenablauf als Medium verwendet, so wurde bereits nach 2 Stunden schon ein Flux von 60 l/m²h erreicht. In den durchgeführten Versuchen waren die Filtrationszeiten immer unter 50 Stunden, nach diesem Zeitraum ist noch keine vollständige Beladung der Aktivkohle mit DCF gegeben. Die Adsorptionsversuche in den Schüttelkolben zeigten jedoch, dass Huminsäuren (als Surrogat für die organische Matrix und damit den DOC im Abwasser) und DCF um die Kontaktstellen der Aktivkohle konkurrierten. Wie in Sontheimer (1985) beschrieben, beeinflusst der DOC-Wert das Adsorptionsverhalten. Bei Anwesenheit von Huminsäuren wird DCF nur bis zu 70% adsorbiert (siehe Abbildung 5-3). Obwohl DCF nur eine von vielen organischen Spurenstoffen im Abwasser ist, dient es als Vertretersubstanz bzw. als Indikatorsubstanz und die grundlegenden Beobachtungen können auch auf andere organische Spurenstoffe angewandt werden, selbst wenn sie unterschiedliche Adsorptionseigenschaften besitzen. Hinzu kommt ein verstärktes Konkurrenzverhalten um Adsorptionsstellen bei mehreren Substanzen im Abwasser, da sich die Adsorption von Mehrstoffgemischen signifikant von Einzelstoffen unterscheidet und die stoffspezifische Adsorptionskinetik bei unterschiedlichen Beladungen der Kohle zu unterschiedlichen Beladungen führt, zeigen die Ergebnisse, dass DCF hauptsächlich von Aktivkohle entfernt wird, wie auch in Abbildung 5-9 gezeigt wird. Sie erzielten nur Entfernungsraten von ca. 10% ohne Aktivkohle. Auch bei Secondes et al. (2014) wurden Entfernungen an DCF von 90% erreicht, sobald Aktivkohle im Filtrationsmodul anwesend war. In weiteren Kombinationsverfahren, bestehend aus einer Aktivkohleeinheit und einer

Membraneinheit, wurde die Entfernung von DOC untersucht. Dabei wurden in einem Aktivkohle-Membranprozess mit PAC, Entfernungen von 90% des DOC-Wertes erzielt (Stoquart et al., 2012). Diese Ergebnisse stimmen gut mit den hier durchgeführten Versuchen überein. Generell ist Aktivkohle geeignet, um DCF zu entfernen. Die in den Versuchen über Umweltkonzentrationen liegenden Spikingkonzentrationen haben keine Auswirkung auf die Versuchsergebnisse, da der Adsorptionsvorgang nur vom Verhältnis zwischen Adsorbens und Adsorbant beeinflusst wird. Die unterschiedlichen Mengen an Aktivkohle in den Modulen zeigten keinen signifikanten Unterschied in der Entfernungsleistung, da die Adsorptionsfläche immer dieselbe war. Die hohen Konzentration an DCF erleichtern jedoch die Analytik, da nicht bei niedrigen Konzentrationen gemessen wurde und somit die Messfehler gering blieben und selbst nach einstellen des Adsorptionsgleichgewichts noch eine messbare Gleichgewichtskonzentration im Medium verbleibt.

Die Huminsäurekonzentration, die als Surrogat für die unspezifische organische Matrix von Abwasser diente, konnte mit der vorgeschalteten Mikrofiltration von 30 mg/l auf 6 mg/l reduziert werden. Dies entspricht einer Entfernung von 80%. Durch die Senkung der Konzentration kann die Aktivkohle entlastet werden und somit die Standzeit für die Entfernung von organischen Spurenstoffen gesteigert werden, welche die Membran passieren. Die Kontaktstellen der Aktivkohle bleiben für die organischen Spurenstoffe frei und diese können somit adsorbiert werden. Das Modul ist eine gute Möglichkeit es als Multibarrierenkonzept einzusetzen. Es erfolgt im Modul eine Desinfektion durch die Mikrofiltrationsmembran und anschließend eine Entfernung der organischen Spurenstoffe mit Hilfe der Aktivkohle.

6.1.2 Hydraulischen Verhalten des Kombinationsmoduls

Es wurde eine rasche Abnahme des Fluxes nach kurzer Zeit beobachtet. Grund dafür ist eine Deckschichtbildung auf der Innenseite der Membran, infolge der Dead-End Filtration (siehe Abbildung 6-1). Ein weiterer Grund könnte auch Scaling sein, da das verwendete Leitungswasser 7 °dH besitzt. Wie auch schon in ihren Untersuchungen zu Kombinationsverfahren beschreiben, verstopfen die Poren der Membran und dies zeigt einen Rückgang im Flux. In den durchgeführten Versuchen brachten Rückspülungen keine Verbesserung des Fluxes. Es wird vermutet, die Verschlechterung des Fluxes durch den Eintrag von feinen Kohlepartikeln aus der GAC Füllung in die Membranporen die Ursache dafür ist. Im nächsten Schritt, beim Bau eines Prototyps, wäre es sinnvoll, keine Dead-End Filtration durchzuführen, sondern eine Cross-Flow Variante. Weiters müsste eine Art „Spülkanal“ eingefügt werden, der mit Druckluft oder Leitungswasser gespült wird. Er würde zum einen zur Reinigung der Membran dienen und die Aktivkohle könnte regeneriert werden.

Auch mit Hilfe einer Cross-Flow Variante ist die biologische Deckschichtbildung nicht zu vermeiden, doch in jenen Fall wäre eine Verbesserung im Durchfluss erkennbar. Die Gefahr der Aktivkohlepartikel in den Membranporen ist auch nicht mehr gegeben, da unterschiedliche Reinigungsverfahren eingesetzt werden würden.

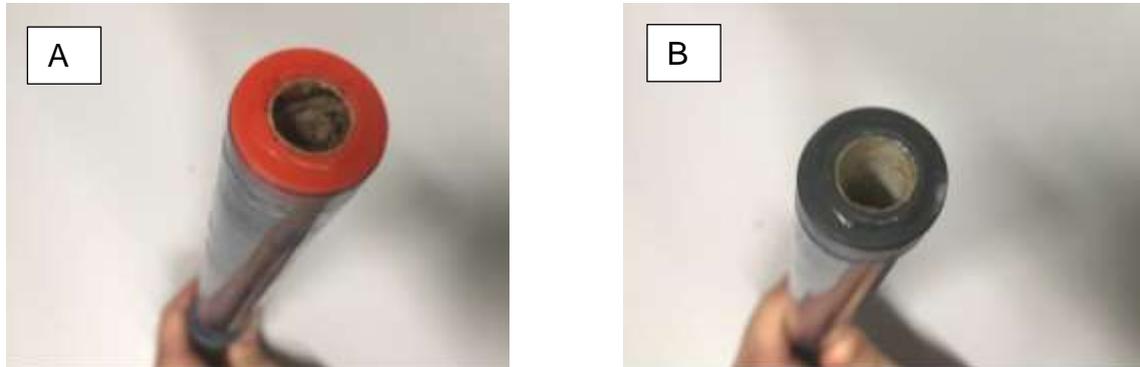


Abbildung 6-1-A: Deckschichtbildung in Huminsäurelösung; B: Deckschichtbildung in Ablauf

In weiteren Schritten wäre die Implementierung, einer regelmäßigen internen Reinigung der Membran, von Vorteil. Weiters ist die Wahl des Materials noch von Bedeutung. In den Versuchen zeigte sich, trotz Stabilisierung mit Hilfe von Siedesteinchen, eine Deformation der Membran, infolge mechanischer Instabilitäten. Es sollte in den nächsten Schritten eventuell eine anorganische Membran verwendet werden, da diese eine höhere mechanische Stabilität aufweist. Weiters wäre eine anorganische Membran auch einfacher in der Reinigung.

Abschließend ist festzustellen, dass die Lebensdauer des Rohrmoduls bei niedrigen DOC-Konzentrationen länger ist, diese für einen Full-Scale Einsatz jedoch immer noch zu kurz ist. Zur Lebensdauer in Bezug zur DCF-Entfernung können keine Aussagen getroffen werden. Der DCF-Durchbruch der Aktivkohle im Modul liegt für DCF laut Berechnungen bei 10.000 BV und wurde in den Versuchen nie erreicht. Bei den Versuchen war die Mikrofiltration der limitierende Faktor, weshalb die Versuche nicht länger als 50 Stunden geführt werden konnten.

6.1.3 Freie DNA

In der Literatur ist sehr wenig über freie DNA in Bezug auf deren Vorkommen und Entfernung im Abwasser bekannt. Derzeit wird die für Kläranlagen diskutierte vierte Reinigungsstufe größtenteils nur nach Spurenstoffentfernung beurteilt. Ein wichtiger Ansatz für die Zukunft ist jedoch nicht nur die Entfernung von Spurenstoffen (auch Antibiotika als organische Spurenstoffe), sondern auch Bakterien und Genen mit Antibiotikaresidenzen. Aufgrund der Größe der Bakterien ist es möglich, diese mit Hilfe von Mikrofiltration abzutrennen, dafür finden sich bereits viele Anwendungen in der Biotechnologie. Weniger ist

jedoch über die Abtrennung von freier DNA und plasmidcodierten Antibiotikaresistenzgenen bekannt.

In den durchgeführten Versuchen wurde ein Plasmid mit einem Resistenzgen eingesetzt. Es ist durch Extraktion aus gezüchteten E.coli Bakterien gewonnen worden. Die Konzentrationsmessung erfolgte mit der „Quant-iT™ PicoGreen®“-Methode.

Die DNA mit dem Resistenzgen ist zu klein, um mit Mikrofiltration entfernt zu werden und passieren diese somit ungehindert, was aufgrund vorangegangener Arbeiten gezeigt werden konnte (Reif, 2017). Es wurden daher nur Adsorptionsversuche im Becherglas mit unterschiedlichen Aktivkohlen (Epibon A und Hydriffin) durchgeführt. Ein weiterer Punkt, warum keine Versuche am Prüfstand durchgeführt wurden, ist die dafür benötigte hohe Menge an Plasmid, die sich nur sehr aufwendig herstellen lassen.

Die Versuche zeigten, dass Hydriffin Plus CC eine Entfernung von bis zu 97% der Plasmid-DNA in deionisiertem und autoklaviertem Wasser erreichte. Epibon A GAC adsorbierte rund 5% und Epibon A PAC ca. 40% der freien DNA. Die Abscheidung am Kombinationsmodul wurde nicht untersucht, da - wie vorher erwähnt - Mikrofiltration keinen Rückhalt aufweist und die Adsorptionsversuche zeigten, dass Epibon A GAC kaum freie DNA adsorbierte.

Die Versuche zeigen sehr gut die unterschiedlichen Eigenschaften von unterschiedlichen Kohlen. Durch die verschiedenen Herstellungsverfahren entwickeln Aktivkohlen unterschiedliche Eigenschaften. Die Versuche zeigten, dass die Eigenschaften von Epibon A PAC und GAC gleich sind. Durch die Vermahlung wurde ausschließlich die äußere Oberfläche vergrößert und dies ist im parallelen Verlauf der Entfernungsleistung gut ersichtlich. Hydriffin CC Plus zeigt einen steileren Anstieg und somit andere Adsorptionseigenschaften wie Epibon A. Zur Entfernung von freier DNA wurden mit Hydriffin CC Plus sehr gute Ergebnisse erzielt.

Die Versuche in Bezug auf Variation von pH-Wert und Ca^{2+} zeigten keine Zusammenhänge mit der Entfernungsleistung von freier DNA durch Aktivkohle. Diese Ergebnisse sind jedoch unsicher, da sich bei parallelen Versuchen herausstellte, dass freie DNA mit Calcium ausgefällt werden kann. Der Einfluss der Wasserhärte (Ca-Ionen) wurde zu wenig untersucht, um Aussagen treffen zu können. Untersuchungen zur Entfernung von freier DNA mit Hilfe von Aktivkohle, wurden auch mittels Untersuchungen an Kläranlagenabläufen durchgeführt und stimmen mit den Laborergebnissen überein.

Freie DNA adsorbiert zudem an Huminsäuren. Dieses Verhalten ist bereits durch Crecchio and Stotzky (1998) beschrieben. Die hier durchgeführten Versuche legen die Vermutung nahe, dass freie DNA zuerst an Huminstoffe adsorbiert und anschließend gemeinsam mit

den Huminstoffen aus dem Abwasser entfernt werden kann, wodurch auch eine Entfernung mit Mikrofiltrationsmembranen denkbar ist. Durch Zugabe von Huminsäuren, wird mit zusätzlicher Zugabe von Aktivkohle keine Verbesserung mehr erzielt. Ab einer Konzentration von 20 mg/l Huminsäure scheint ein Maximum der Entfernung von 80% erreicht zu sein. Die Ergebnisse mit dem Kläranlagenablauf zeigen, dass freie DNA an Partikeln im Ablauf anhaftet und somit nicht mehr in der Messung sichtbar war. Dadurch ist die Konzentration an freier DNA am Ende des Versuches im Vergleich zum autoklavierten und deionisierten Wasser geringer. Durch Adsorption an Huminstoffe kann die freie DNA gebunden werden, es besteht jedoch die Möglichkeit der Desorption in den Gewässern. Weiters sind auch zusätzliche Wechselwirkungen mit den Huminsäuren von Bedeutung und daher muss der Zusammenhang zwischen freier DNA und Huminsäuren noch weiter untersucht werden.

In Bezug zur Entfernung von freier DNA sollte die Wahl der Aktivkohle im Kombinationsmodul überdacht werden. Die Adsorptionsversuche zeigten, dass Hydriffin CC Plus am besten geeignet ist. Sie weist ein besseres Abscheideverhalten in Gegensatz zu Epibon A auf. Grundsätzlich sollte aber GAC eingesetzt werden, da diese den Vorteil der Regeneration hat und somit wieder eingesetzt werden kann.

6.2 DISKUSSION IN HINBLICK AUF HYPOTHESEN

Ziel dieser Arbeit waren grundlegende und technische Untersuchungen zur Abtrennung organischer Spurenstoffe mittels des Adsorptions-Filtrations – Kombinationsmodul aus biologisch vorgereinigtem Abwasser. Für die Untersuchungen wurde Diclofenac als repräsentative Referenzsubstanz verwendet. Diclofenac wird in der konventionellen biologischen Abwasserreinigung nicht entfernt, durch reine Mikrofiltrationsmembranen nicht zurückgehalten und adsorbiert nur mäßig an Aktivkohle. Aufgrund dieser Eigenschaften lassen sich Ergebnisse zur Optimierung in der Abscheidetechnik gut erkennen.

In weiterer Folge werden die eingangs gestellten Hypothesen anhand der Projektergebnisse konkret beantwortet.

Hypothese 1: *Organische Spurenstoffe können mit Hilfe von Mikrofiltration durchschnittlich zu 80% abgetrennt werden.* Dies stimmt nicht mit den erbrachten Ergebnissen überein, DCF wurde nicht von der Mikrofiltrationsmembran zurückgehalten. Bei Nichtbefüllung des Moduls mit Aktivkohle wurde lediglich ein Rückhalt von rund 10% erreicht.

Hypothese 2: *Die Abwassermatrix hat Einfluss auf das Adsorptionsverhalten des Einzelstoffes.* Dies kann anhand der vorhergegangenen Versuche bestätigt werden. Wurde nur DCF als Spurenstoff zugesetzt, so wurden Entfernungen von rund 95% erreicht. Bei den Versuchen mit Hintergrundbelastung an HS wurden 75% Entfernung erreicht. Huminsäuren besetzte die freien Plätze der Aktivkohle teilweise und bot somit zu wenig Platz für DCF. Es

macht daher Sinn die aufzureinigende Lösung zuerst durch die Mikrofiltrationsmembran zu schicken, um die Huminstoffe abzuscheiden und anschließend durch die Aktivkohle, genau wie dies der Fall war bei der Inside-out Filtration.

Hypothese 3: *Freie DNA wird nicht von Aktivkohle adsorbiert.* Diese Aussage kann im Allgemeinen nicht bestätigt werden, im Gegenteil es wurden Entfernungen von über 70% erreicht, daher eignet sich Aktivkohle, insbesondere Hydrffin CC Plus, als Adsorptionsmittel für freie DNA. Weiters wurde festgestellt, dass die Abwassermatrix den Adsorptionsvorgang beeinflusst. Huminsäuren adsorbiert zuerst freie DNA und anschließend adsorbiert bis zu 30% Huminsäuren an Aktivkohle. Das Adsorptionsverhalten von freier DNA an Aktivkohle und an Huminsäuren ist ähnlich. Ab einer HS-Konzentration von ca. 20 mg/l bewirkt die Zugabe von Aktivkohle keine Verbesserung der Entfernung. Die Entfernung bleibt bei ca. 80%. Mit weniger Huminsäuren im Medium zeigt die Zugabe von Aktivkohle Entfernungsleistungen von bis zu 80%. Es scheint die maximale Entfernung bei 80% in diesem Fall zu liegen.

7 ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Entfernung von organischen Spurenstoffen mittels eines Adsorptions-Filtrations-Kombinationsmoduls getestet. Hierfür wurden vier unterschiedlichen Matrices eingesetzt um den Rückhalt zu beurteilen. Die Versuche wurden am adaptierten Prüfstand „Memcell Classic“ (osmo, Deutschland) durchgeführt. Als Indikatormaterial für organische Spurenstoffe, die abwasserrelevant sind, wurde Diclofenac (DCF) ausgewählt. Der Spurenstoff wird in den kommunalen Kläranlagen nur bis zu 10% abgebaut und von den eingesetzten Aktivkohlen mittel bis schwer adsorbiert. Mit diesen Eigenschaften eignet sich DCF sehr gut, neue Reinigungsschritte auf ihre Entfernungsleistung, in Bezug auf die restl. organischen Spurenstoffe, zu beurteilen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Modul, in allen untersuchten Matrices, DCF zu 99% abscheidet. Wird jedoch nur Mikrofiltration eingesetzt, so wird DCF nur bis zu 10% abgeschieden. Der Transmembranfluss halbierte sich nach spätestens 20 Stunden und die maximale Betriebszeit des Moduls betrug 50 Stunden. Weiters verschlechtert die Erhöhung des DOC-Wertes die Lebensdauer des Moduls, auf Grund der Deckschichtbildung. Um die Deckschicht der Mikrofiltrationseinheit abzutragen wurde bei 2 bar rückgespült. Dies zeigte jedoch keine Wirkung, nur bei höheren Drücken (ab 3 bar) konnte der Durchfluss wieder erhöht werden. Ein Nachteil des Moduls ist der geringe Durchfluss und die somit geringe Lebensdauer.

Die durchgeführten Adsorptionsversuche mit granulierter Aktivkohle (GAC) zeigten eine vollständige Entfernung (99%) von DCF ab einer Konzentration von 400 mg/l Aktivkohle. Zur Simulation der Abwassermatrix wurde Huminsäuren (HS) zu den Schüttelkolben zugegeben. Es zeigte sich ein Konkurrenzverhalten der beiden Stoffe, um die Adsorptionsplätze. In Anwesenheit von HS wurde DCF von GAC zu 70% adsorbiert, bei einer Konzentration von 600 mg/l GAC. Zusätzlich wurden Untersuchungen, in Bezug auf HS-Adsorption, mit zwei unterschiedlichen pulverisierten Kohlen (Epibon A und Hydriffin CC Plus) durchgeführt. Es zeigte sich, dass HS von Hydriffin Plus CC, bei einer Konzentration von 6 mg/l HS und 400 mg/l Hydriffin Plus CC zu 99% adsorbiert werden können.

Um die Entfernung von Resistenzgenen aus Abwässern zu beurteilen wurde mit den beiden Aktivkohlen (Epibon A und Hydriffin CC Plus) auch Schüttelversuche durchgeführt. In der Literatur sind noch keine Untersuchungen in Bezug auf die Adsorption von freier DNA durchgeführt worden. Freie DNA wird von Aktivkohle adsorbiert. Die besten Entfernungen erzielte Hydriffin CC Plus mit einer Entfernung der freien DNA von 100%. Die Variation von pH-Wert und Calciumkonzentration (°dH) zeigt keine Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten. Ein weiterer wichtiger Punkt dieser Arbeit ist, dass auch Huminsäuren

freie DNA adsorbieren, dies bestätigte auch schon Crecchio and Stotzky (1998) anhand des Bakterium *Bacillus subtilis*. Freie DNA wird von Huminsäuren bis zu 80% adsorbiert und ab Konzentration von 20 mg/l Huminsäuren zeigt die Zugabe von Aktivkohle kaum mehr Wirkung, in Bezug auf die Entfernungsleistung von freier DNA. Bei weniger Huminsäurekonzentration zeigt die Zugabe Verbesserungen in der Entfernung von freier DNA. Die Abtrennung von freier DNA mit Aktivkohle funktioniert grundsätzlich, muss jedoch noch weiter und genauer betrachtet werden.

Der große Vorteil dieser Kombination von Aktivkohle und Membran ist, im Gegensatz zu Ozonierung oder anderen Entfernungsmechanismen, dass keine zusätzlichen Schadstoffe entstehen. Die Weiterentwicklung für den großtechnischen Einsatz ist daher anzudenken. Das Modul dient sehr gut als Multi-Barrierenkonzept in der Abwassertechnik. Weitere Vorteile des Moduls sind die Erweiterung mit einer Reinigung, die die Lebensdauer erhöhen würde. Zusätzlich kommen keine neuen Chemikalien ins Spiel die eventuelle neue Verunreinigungen erzeugen könnten.

In den nächsten Schritten wäre eine Cross-Flow Variante zu testen, da diese einige Vorteile im Gegensatz zur Dead-End-Variante hat. Die Deckschichtbildung wäre zu minimieren und somit könnte der Durchfluss über einen weiteren Zeitraum hoch gehalten werden. Eine Reinigung der Membran wäre leichter und effektiver. Aufgrund der besseren Reinigung könnte der Durchfluss länger auf hohem Niveau gehalten werden und der vollständige Rückhalt der organischen Spurenstoffe wäre gegeben. In einem weiteren Schritt könnte eine Pilotanlage errichtet werden mit einer zusätzlichen Druckluft Reinigung für die Mikrofiltration und einer chemischen Reinigung für die Aktivkohle.

In Bezug auf die Adsorption von freier DNA mittels Aktivkohle müssen noch weitere Versuche durchgeführt werden. Zusätzlich ist das Zusammenspiel zwischen Huminsäuren und freier DNA noch nicht ganz klar. Es wäre auch anzudenken, die an der Huminsäure adsorbierte freie DNA, mit einer Mikrofiltration abzutrennen. Zusätzlich ist der Effekt der Wasserhärte und des pH-Wertes nochmals zu untersuchen, da parallel Versuche zeigten, dass Ca-Ionen freie DNA ausfällen. Um freie DNA mittels Modul ab zu scheiden ist die Wahl der Aktivkohle zu überdenken. Die Versuche zeigten, dass Hydriffin CC Plus am besten geeignet ist freie DNA abzutrennen. Es sollte aber die granuliert Variante der Kohle eingesetzt werden, da diese den Vorteil der Regeneration aufweist.

Abschließend kann gesagt werden, dass das Adsorptions-Filtrations-Kombinationsmodul aus Aktivkohle und Mikrofiltration sehr gut (Entfernungen > 90) zur Abscheidung von organischen Spurenstoffen geeignet ist.

8 LITERATUR

- Achten, J. W. C. (2011). Aktivkohle. Retrieved from <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-01-01229>
- Barjenbruch, M., Firk, W., & Fröhlich, A. (2014). Possibilities for the elimination of trace organic elements in municipal wastewater treatment plants (Möglichkeiten der Elimination von organischen Spurenstoffen in kommunalen Kläranlagen). *queryKA Abwasser. Abfall*, 61, 861-875.
- Benstöm, F., ad Ruhr, M., Böhler, M., Knopp, G., & Darmstadt, D. M. (2016). 52. Granulierte Aktivkohle—Ein Review halb-und groß-technischer Untersuchungen.
- Benstöm, F., Nahrstedt, A., Böhler, M., Knopp, G., Montag, D., Siegrist, H., & Pinnekamp, J. (2016). Leistungsfähigkeit granulierter Aktivkohle zur Entfernung organischer Spurenstoffe aus Abläufen kommunaler Kläranlagen—Ein ReView halb-und großtechnischer Untersuchungen—Teil 1: Veranlassung, Zielsetzung und Grundlagen (in German). Efficiency of Granular Activated Carbon for the Elimination of Organic Micropollutants from Effluents of Municipal Waste Water Treatment Plants—A Review of Technical and Large Scale Investigations—Part 1: Aims, Scope and Introduction. *Korrespondenz Abwasser Abfall*, 63, 1866-0029.
- Benstöm, F., Pinnekamp, J., & Siegrist, H. (2017). *Granulierte Aktivkohle zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser*. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen.
- Bolong, N., Ismail, A., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1-3), 229-246.
- Crecchio, C., & Stotzky, G. (1998). Binding of DNA on humic acids: effect on transformation of *Bacillus subtilis* and resistance to DNase. *Soil Biology and Biochemistry*, 30(8-9), 1061-1067.
- de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegrini Soares, R., & Féris, L. A. (2018). Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*.
- Dietrich, G. (2017). *Hartinger Handbuch Abwasser-und Recyclingtechnik*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- Fiebiger, C. (2006). Untersuchungen zu Eintrag, Verteilung und Verbleib natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe aus moorgeprägten Einzugsgebieten von Trinkwasserspeichern.
- Gerhardt, P. (1994). *Methods for general and molecular bacteriology*. American Society for Microbiology.
-

-
- Gimbel, R. J., Ließfeld, M., Uhl, R., & Overath, W. (2004). H.(2004) Wasseraufbereitung–Grundlagen und Verfahren. *Lehr-und Handbuch Wasserversorgung Bd, 6*.
- Haist-Gulde, B., & Baldauf, G. (2007). Erhöhung der Aufbereitungssicherheit bei der Pulverkohleanwendung. *Energie-Wasser-Praxis, 6*, 28-30.
- Hartmann, J., Bartels, P., Mau, U., Witter, M., Tümpling, W., Hofmann, J., & Nietzsche, E. (2008). Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts. *Chemosphere, 70*(3), 453-461.
- Helmreich, B., & Metzger, S. (2017). Post-treatment for micropollutants removal. *Innovative Wastewater Treatment & Resource Recovery Technologies: Impacts on Energy, Economy and Environment*, 214.
- Judd, S., & Jefferson, B. (2003). *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*: Elsevier.
- Karkman, A., Do, T. T., Walsh, F., & Virta, M. P. (2017). Antibiotic-Resistance Genes in Waste Water. *Trends in microbiology*.
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere, 75*(4), 417-434.
- Melin, T., & Rautenbach, R. (2007). *Membranverfahren: Grundlagen der Modul-und Anlagenauslegung*: Springer-Verlag.
- Mutschmann, J., & Stimmelmayer, F. (2013). *Taschenbuch der Wasserversorgung*: Springer-Verlag.
- P.Cornel. (2004). Aktivkohle in der Abwasserreinigung-Einsatzbereich und Bedeutung. *Auf den Weg zur Kläranlage von morgen, Institut für Siedlungswirtschaft Universität Karlsruhe (TH)*, 105-114.
- PINNEKAMP, J., & FRIEDRICH, H. (2006). *Membrantechnik für die Abwasserreinigung, Siedlungswasser-und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen. Band 1, 2. aktualisierte Auflage, FiW-Verlag*. Retrieved from
- Reif, D. D. (2017). *Grundlegende Versuche zum Einsatz von Membranfiltration zur Entfernung von organischen Spurenstoffen im Rahmen der weitergehenden Abwasserreinigung*. (Masterthesis), TU Wien,
- Ries, J. (2018). Aktivkohle und Ihre Anwendung. Retrieved from <https://www.donau-carbon.com/Downloads/aktivkohle.aspx>
- Secondes, M. F. N., Naddeo, V., Belgiorno, V., & Ballesteros Jr, F. (2014). Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation. *Journal of hazardous materials, 264*, 342-349.
- Sontheimer, H. (1985). *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*: DVGW-Forschungsstelle, Univ. Karlsruhe.
-

-
- Sotelo, J. L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., & García, J. (2014). Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chemical engineering journal*, 240, 443-453.
- Stoquart, C., Servais, P., Bérubé, P. R., & Barbeau, B. (2012). Hybrid membrane processes using activated carbon treatment for drinking water: a review. *Journal of membrane science*, 411, 1-12.
- Strenn, B., Clara, M., Gans, O., & Kreuzinger, N. (2004). Carbamazepine, diclofenac, ibuprofen and bezafibrate-investigations on the behaviour of selected pharmaceuticals during wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 50(5), 269-276.
- Valkova, D. T. (2017). Onlinemeeting IWR.
- Wilke, A. (2001). Optimierung der biosorptiven Schwermetallentfernung unter Verwendung von immobilisierter Algenbiomasse.
- Zhang, Y., Geißen, S.-U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151-1161.
- Zwirnmann, E. (2009). Huminstoffe in Sedimentporenwässern ausgewählter Bundeswasserstraßen. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 21(3), 252.
-