



Fraunhofer IKTS
AWAS GmbH

Entwicklung von regenerierbaren, adsorptiven keramischen MF/UF-Membranen zur effektiven Entfernung von Mikroschadstoffen und ähnlichen Chemikalien aus belasteten Abwässern dezentraler Anlagen (Anorganischer Membranadsorber)

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem AZ 28695-23 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Dr.-Ing. Marcus Weyd, Fraunhofer IKTS
Dr.-Ing. Burkhardt Faßauer, Fraunhofer IKTS
Winfried Gootz, AWAS GmbH

März 2013

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	4
2	Einleitung	5
3	Vorhabensdurchführung und -ergebnisse	9
	3.1 Auswahl und analytische Bestimmung des Indikatorschadstoffes	9
	3.1.1 Auswahl Indikatorschadstoff	9
	3.1.2 Analytische Bestimmung der Indikatorschadstoffe	9
	3.2 Verfahrenskonzept	12
	3.2.1 Vorreinigung - Flotation	13
	3.2.2 Weitergehende Abwasserreinigung - Membranadsorber	14
	3.3 Membranentwicklung	18
	3.3.1 Synthetisierte Membranen	19
	3.3.2 Weitergehende Analyse ausgewählter Membranen mittels REM und EDX	20
	3.4 Bewertung der Reinigungseigenschaften der Membranen	24
	3.4.1 Laborversuche und Membrancharakterisierung	24
	3.4.2 Filtrationsversuche mit carbamazepinhaltigem Wasser	25
	3.4.3 Filtrationsversuche mit Kläranlagenablauf	28
	3.5 Planung für großtechnische Umsetzung und Kostenschätzung	29
	3.6 Diskussion der Ergebnisse und Bewertung der Entwicklung	32
	3.7 Veröffentlichungen	33
4	Fazit/Ausblick	34
5	Literaturverzeichnis	35
6	Anhang	36

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bestimmung Konzentration an Carbamazepin und Diclofenac mittels GC MS	10
Abbildung 2: Bestimmung der Konzentration an Carbamazepin mittels TOC und DOC	10
Abbildung 3: Wellenlängenscan Carbamazepin (7 mg/L) mit 5 cm Quarzglasküvette	11
Abbildung 4: Kalibriergerade zur Bestimmung der Carbamazepinkonzentration	11
Abbildung 5: Flotationsmodul	13
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Membranquerschnittes und des Reinigungsprozesses	15
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Versuchsanlage Membranfiltration und Regeneration	16
Abbildung 8: Frontansicht der Versuchsanlage	17
Abbildung 9: Rückansicht der Versuchsanlage	17
Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche (links) und Bruchfläche der Membran C 1440	20
Abbildung 11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche (links) und Bruchfläche der Membran C 1633	21
Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche (links) und Bruchfläche der Membran C 1640	21
Abbildung 13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen der Membranen C 1440 (links) C 1640	22
Abbildung 14: Analyse des Kohlenstoffgehaltes in den einzelnen Schichten der Membran C 1440 durch EDX. Die feinste Schicht mit 5 nm Porendurchmesser konnte wegen ihrer geringen Schichtdicke von <math><1 \mu\text{m}</math> nicht charakterisiert werden.	23
Abbildung 15: Analyse des Kohlenstoffgehaltes in den einzelnen Schichten der Membran C 1633 durch EDX.	23
Abbildung 16: Analyse des Kohlenstoffgehaltes in den einzelnen Schichten der Membran C 1640 durch EDX.	24
Abbildung 17: Auf 25 °C normierter Permeatfluss der Membran C1444 als Funktion der Zeit während des Filtrationsversuches mit Carbamazepin (2,5 mg/L), Temperatur 25 – 40 °C	26
Abbildung 18: Permeat und Retentatkonzentration der Membran C1444 als Funktion der Zeit während des Filtrationsversuches mit Carbamazepin (2,5 mg/L), Temperatur 25 – 40 °C	26
Abbildung 19: Auf 25 °C normierter Permeatfluss der Membran C1648 als Funktion der Zeit während des Filtrationsversuches mit Carbamazepin (5 mg/L), Temperatur 20 – 33 °C	27
Abbildung 20: Permeat und Retentatkonzentration der Membran C1648 als Funktion der Zeit während des Filtrationsversuches mit Carbamazepin (5 mg/L), Temperatur 20 – 33 °C	27
Abbildung 21: Permeatfluss C1651 mit Kläranlagenablauf	29
Abbildung 22: schematische Darstellung der Verfahrenskombinationen	31

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Träger, Beschichtungsparameter, Stickstoffpermeanz und Wasserfluss einer Auswahl der synthetisierten Membranen	19
Tabelle 2: Übersicht der Adsorptions- und Permeatflussleistung ausgewählter Membranen	28
Tabelle 3: Auslegungsparameter Membranadsorber	30
Tabelle 4: Auslegungsparameter Flotation	30
Tabelle 5: Zusammenstellung Investitions- und Betriebskosten	32

Verzeichnis von Abkürzungen

AK	Aktivkohle
CBZ	Carbamazepin
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
GC MS	Gaschromatographie - Massenspektroskopie
KBE	koloniebildende Einheiten
MF	Mikrofiltration
NF	Nanofiltration
RO	Umkehrosmose
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
UF	Ultrafiltration

1 Zusammenfassung

Das Forschungsprojekt der Kooperationspartner Fraunhofer IKTS und AWAS GmbH, gefördert unter dem AZ 28695-23 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, beschäftigte sich mit der Entwicklung einer integrativen Verfahrenskombination aus Aktivkohleadsorption und Membranfiltration (MF/UF) in einem Bauteil. Dazu wurde eine adsorptiv wirksame Filtrationsschicht direkt auf einem keramischen Träger aufgebracht.

Im Rahmen der Projektlaufzeit wurden ca. 200 Membranadsorber synthetisiert, eine komplette Versuchsanlage aufgebaut, erprobt und betrieben sowie einige methodische Untersuchungen durchgeführt. Hinsichtlich der im Kern angestrebten technischen „Entwicklung von regenerierbaren, adsorptiven keramischen MF/UF-Membranen zur effektiven Entfernung von Mikroschadstoffen und ähnlichen Chemikalien aus belasteten Abwässern dezentraler Anlagen (Anorganischer Membranadsorber)“ ist das Projekt insofern als sehr positiv zu bewerten, als dass die im Vorfeld definierten Leistungsparameter des zu entwickelnden Membranadsorbers deutlich übertroffen wurden:

- Flächenbezogen wurden bis zu 73,7 g Kohlenstoff pro m² Membranfläche abgeschieden, dieses entspricht nahezu dem 10-fachen des zur Projektbeantragung gesetzten Zielwertes.
- Es wurden spezifische Wasserflüsse von bis zu ca. 990 L/(m²hbar) (bei der Membran mit der höchsten infiltrierten Kohlenstoffmasse) erreicht, das entspricht in etwa dem 2,5-fachen des zur Antragstellung formulierten Zielwertes.
- Für Carbamazepin wurden mit den besten Membranadsorbersystemen Rückhaltewerte im einstelligen mg/L-Bereich ohne messbaren Durchbruch gezeigt. Für die in der Praxis auftretenden Konzentrationen im ng/L-Bereich bleibt vor diesem Hintergrund eine lange Standzeit des Membranadsorbers zu erwarten.
- Die Desinfektionsleistung der Adsorbermembran konnte durch Reduktion der koloniebildenden Einheiten an coliformen Bakterien von 3100 auf 0 KBE/100 mL bestätigt werden.

Das Verfahren kann für den Anwendungsfall Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässer– verglichen mit weiteren, im Pilotmaßstab untersuchten Verfahren – in erster Näherung als konkurrenzfähig eingeschätzt werden.

Weiterer Entwicklung bedarf das verfahrenstechnische Systemkonzept der vorgeschalteten Behandlungsstufen für verschiedene, konkrete Anwendungsfälle. Zudem sind die Aussagen zum Regenerationsverhalten des Membranadsorbersystems noch weiter zu erhärten (im Projekt konnte qualitativ die grundsätzliche in-situ-Regenerierfähigkeit nachgewiesen werden) bzw. die Regenerierfähigkeit durch entsprechende Gestaltung des Membranaufbaus oder der peripheren Technologie weiter zu verbessern.

2 Einleitung

Nachdem die kommunale Abwasserreinigung in Deutschland einen Stand erreicht hat, der sicherstellt, dass Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor weitgehend aus den Abwässern entfernt werden, erlauben nun neue, sehr sensible Messtechniken die Zuwendung zu einer anderen Stoffgruppe: den Mikroschadstoffen. Im aktuellen Kontext der Abwasserreinigung werden unter diesem Begriff in der Natur sonst nicht auftretende Stoffe anthropogenen Ursprungs verstanden, die aus pharmazeutischen, medizinischen, kosmetischen und industriellen Produkten und Herstellungsverfahren stammen. Obwohl die Wirkung dieser Stoffe auf den Menschen nicht im Einzelfall nachgewiesen ist - es gibt sie in großer Vielfalt - gebietet es das Vorsorgeprinzip, den Eintrag dieser Substanzen in die Umwelt, in Nahrungsketten und den Wasserkreislauf möglichst zu unterbinden. Hierfür wurden bereits verschiedene Verfahren untersucht.

Der Prinzipnachweis, dass Ozonierung und Einsatz von Aktivkohle (A-Kohle) zu einer deutlichen Reduzierung der Emission von Mikroschadstoffen über den Abwasserpfad beitragen können, wurde u.a. in den genannten und weiteren Projekten geführt [ALT, K, MAURITZ, A. 2010]. Eine drängende Aufgabe besteht nun darin, Schwachstellen der Verfahren zu beseitigen und effiziente technische Lösungen im Hinblick auf den breitenwirksamen Einsatz zu entwickeln. Bei der Ozonierung ist vor allem das Problem zu lösen, wie mit unerwünschten Reaktionsprodukten (z.B. Bromat, Nitrosamine) umgegangen werden muss, gegebenenfalls ist eine biologisch unterstützte weitere Filtration z.B. über Sand erforderlich. Ein weiterer Nachteil der Ozonierung ist, dass die zunächst mit der aggressiven Oxidation der im Abwasser verbliebenen Inhaltsstoffe verbundene Hygienisierungswirkung – z.B. messbar als Reduzierung der log-Stufen der Kolonie- bildenden Einheiten (KBE) nicht zwangsläufig von Dauer ist: nicht eliminierte Mikroorganismen können den vorhandenen Rest-TOC zur exponentiellen Vermehrung nutzen („Wiederverkeimung“).

Im Gegensatz zur Ozonierung erfolgt bei Einsatz von A-Kohle eine wirkliche Entfernung der Mikroschadstoffe. Problem des A-Kohleinsatzes sind die erheblichen Einsatzmengen, die Abtrennung der A-Kohlepartikel aus der Abwasser-Kohle-Suspension nach der Adsorption sowie die Entsorgung/Verwertung der beladenen A-Kohle. Sowohl für den Spurstoffrückhalt allein als auch in Kombination mit A-Kohle wurde auch die Nanofiltrationstechnik erprobt und das PAC/UF-Verfahren entwickelt, mit dem sehr hohe Spurstoffeliminationsraten erzielt werden können [KATZNER et al 2008]. Der verfahrenstechnische Aufwand für die Umsetzung dieser Verfahrenskombination ist jedoch hoch, wenn A-Kohleadsorption und anschließende Membranfiltration in getrennten Schritten ausgeführt werden.

Als Alternativverfahren zur Ozonierung wurden auch Nanofiltration (NF) und Umkehrosiose (RO) erprobt. Kosutic et al. [KOSUTIC, K. 2007] zeigten, dass mit engporigen Nanofiltrationsmembranen und Umkehrosiose ein Rückhalt von Antibiotikamolekülen von bis zu 98 % möglich ist. Sie testeten verschiedene RO- und NF-Membranen mehrerer Hersteller und ermittelten als Haupttrennmechanismus die

Siebwirkung bei einer Porenweite von 0,7-0,8 nm. Mit Porenweiten, entsprechend einer Trenngrenze von 200-300 Da (g/mol), arbeiteten Koyuncu et al. [KOYUNCU, I. et al 2008]. Sie fanden jedoch nur Stoffrückhalte für Hormone und Antibiotika zwischen 50 % und 80 % - abhängig von der Art des jeweiligen Stoffes. Ein weiterer entscheidender Nachteil dieser engporigen polymeren Membranen ist ein geringer Permeatfluss.

Ein ähnlich (unbefriedigendes) Stoffrückhaltevermögen beobachteten Kazner et al [KAZNER et al 2008] in Versuchen unter alleinigem Einsatz einer Polyamidmembran mit einem cut-off von 200 g/mol. Wiederum abhängig von der Art der Einzelstoffe wurde ein Rückhalt zwischen 0 und 75 % gemessen, wobei starke Sorptionseffekte an der Membran auftraten. Somit besteht die Gefahr der unkontrollierten Desorption nach Erschöpfung der Adsorptionskapazität und unerwünschte Konzentrationsüberhöhung im Permat. Die Abtrennung der Mikroschadstoffe konnte dagegen nach Vorbehandlung mit Pulverkohle (PK) bis auf 99 % gesteigert werden, wobei bereits eine Dosiermenge von 10-50 mg/L PK zur signifikant besseren Abtrennung der Mikroschadstoffe im NF-Schritt führten. Der hohe verfahrenstechnische Aufwand bei praktischer Realisierung der untersuchten Anordnung liegt auf der Hand: es werden Vorlagebehälter, Mischbehälter, Reaktionsbehälter benötigt, die A-Kohle muss kontinuierlich zugeführt bzw. als PAC-Schlamm entsorgt werden. Die Dosiermenge der A-Kohle wird begrenzt durch die Notwendigkeit, den Druckverlust über das NF-Membranmodul in akzeptablen Grenzen zu halten.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich einige wesentliche Leistungsindikatoren für diese Anordnung ableiten:

- AK-Dosiermenge bezogen auf Permeatmenge: $10-50 \text{ mg/L AK} \cdot 300-500 \text{ L/h} = 3-25 \text{ g AK/h}$,
- max. Eliminationsleistung (4 Substanzen): $99 \% \cdot 1 \text{ } \mu\text{g/L} \cdot 4 \cdot (300-500 \text{ L/h}) = 1188-1980 \text{ } \mu\text{g/h}$,
- spezifische AK-Einsatzmenge: $(3-25) \text{ g AK/h} / (1,2-2 \text{ mg/h}) = 1,5 - 21 \text{ g AK/mg}$ Spurenstoff.

Wichtige Hinweise zur Relevanz des beantragten Vorhabens liefert das PILLS - Projekt [PILLS 2009]. Die darin ermittelten Werte zeigen, dass die Konzentration verschiedener Spurenstoffe im Ablauf von Krankenhausabwässern (Punktquelle) um den Faktor 100 bis 1000 höher liegen als im Ablauf kommunaler Kläranlagen, in denen naturgemäß die Abwässer aus verschiedenen Quellen behandelt werden. Obwohl bekannt ist, dass in Krankenhäusern „nur“ 5-35 % der Gesamtmedikamentenmenge verbraucht wird [GNIRSS, R. et al 2009] (mit Ausnahme von Röntgenkontrastmitteln, die nahezu vollständig aus Krankenhausabwässern stammen) ist

- vor dem Hintergrund der höheren Behandlungseffektivität infolge der hohen Konzentration
- und im Sinne der Etablierung eines Multi-Barrierensystems

die dezentrale Behandlung von Krankenhausabwässern sinnvoll.

Sehr umfangreiche Untersuchungen zur Konzentration verschiedener Arzneimittelrückstände wurden von PINNEKAMP, J. et al 2009 durchgeführt. Darin zeigt sich, dass die in einem Krankenhaus mit einer Kapazität ca. 340 Betten anfallende Schmutzwassermenge von ca. 125 m³ mit insgesamt rund 9 g/d Fracht an Arzneimittelrückständen, nach Reinigung in einem MBR-System noch mit ca. 2 g/d belastet war (es wurden 11 Substanzen gemessen). Die anschließende Aktivkohlefiltrationsstufe wurde auf der Basis halbtechnischer Untersuchungen für einen Spitzendurchsatz von 32 m³/h (Faktor 6 zur Trockenwassermenge) mit einer 6 t-A-Kohleschüttung auf eine Standzeit von 4 Monaten bemessen (in diesem Zeitraum wurde außer bei Röntgenkontrastmitteln kein Filterdurchbruch registriert). Bei 4-monatiger Laufzeit (122 Tage) beträgt die mittlere Fracht an Arzneimittelrückständen 244 g. Bezogen auf die mittlere Trockenwassermenge ergibt sich ein spezifischer A-Kohlebedarf von ca. 1t AK für 244 g, das entspricht etwa 4 g AK/mg Spurenstoff. Dieser Wert liegt im unteren Bereich der auf der Basis von [KAZNER C. 2008] ermittelten Bandbreite (siehe oben).

Über den Stand der Technik hinaus sollte in diesem Projekt ein modulares, integriertes System entwickelt und getestet werden, welches Adsorptionsschritt und Filtrationsschritt verbindet, bei dem die A-Kohle regenerierbar ist und das infolge der MF/UF eine sichere Hygienisierungswirkung aufweist.

Dafür sollten verschieden aufgebaute, **keramische Membranen mit Kohlenstoff imprägniert** werden. Ziel war es, zum einen möglichst viel Kohlenstoff in die Membran einzubauen um **hohe Adsorptionskapazitäten** zu erreichen, zum anderen durfte durch den Einbau des Kohlenstoffs die Flussleitung der Membranen nicht über ein bestimmtes Maß abgesenkt werden. Dazu sollte erreicht werden, den Großteil des Kohlenstoffes in den großporigen keramischen Träger einzubringen. Der Kohlenstoff wurde dann einer Nachbehandlung unterzogen um möglichst hohe Adsorptionskapazitäten für die abzutrennenden Schadstoffe zu erreichen. Der Träger der Membran wies Porengrößen von mehreren Mikrometern und eine hohe Porosität > 30 % auf und hat somit eine hohe Aufnahmefähigkeit für den Kohlenstoff. In den Schichten mit den geringeren Porengrößen, die den hydraulischen Hauptwiderstand der Membran darstellen, sollte nur wenig Kohlenstoff abgeschieden werden. Die Durchlässigkeit der Membran wird somit nicht bedeutend abgesenkt. Des Weiteren sollte mit der hier beschriebenen Anordnung die spezifische Adsorptionskapazität der Aktivkohle gesteigert werden. Durch das Einbringen der Aktivkohle in die innere Porosität des Membranträgers wurde eine extreme Erhöhung der Ober- und Kontaktfläche erreicht und somit die Adsorption der Schadstoffe in die Aktivkohle begünstigt.

In erster Instanz ist der gezielte Einsatz der Technologie bei Indirekt-Einleitern, wie **Krankenhäusern**, vorgesehen. Darüber hinaus ist die Behandlung von **problematischen Abwässern aus Industriebetrieben** eine mögliche und angestrebte Anwendung. Die Verwendung von Keramik als Membranträgermaterial bietet den besonderen Vorteil, dass die Aktivkohle nach der Beladung ggf. durch Heißdampf regeneriert werden kann, ohne dass die Membran in ihrer Funktionstüchtigkeit beeinträchtigt wird.

Bei der Entwicklung, Herstellung, Testung und Anwendung entsprechender Kombinationen aus keramischen Träger-Filtrationsschichten verfügen die Antragsteller

über besondere Kompetenzen, eigene Vorarbeiten haben vielversprechende Ansätze für die weitere Entwicklung geliefert. Die praktische Überführbarkeit der Technologie ist auf der Basis folgender orientierender Vorüberlegungen gegeben: Geht man von einem mittelgroßen Krankenhaus aus (350 Betten), einer täglichen Fracht von ca. 10 g Arzneimittelrückständen im Abwasser des Krankenhauses sowie einem mittleren Bedarf von 5 g Aktivkohle pro mg zu eliminierendem Mikroschadstoff ergibt sich ein Bedarf von 50 kg Aktivkohle pro Tag. Bei einem Aktivkohleeinbau in eine keramische Membran von ca. 1 g / 0,25 m² (4 g / m²) ergibt sich eine notwendige Filterfläche von 50.000 g / (4 g/m²) = 12.500 m². Im Sinne einer effektiven Nutzung der Membranfläche sollte die Membran täglich mehrmals regeneriert werden. Auch wird von der infiltrierten Aktivkohle eine deutlich höhere Kapazität erwartet. Auch ist beabsichtigt, die Menge der infiltrierten Aktivkohle zu erhöhen. Beides würde zu einer drastischen Reduktion der Membranfläche führen. Das erhebliche Optimierungspotenzial der zu entwickelnden Technologie zeigt sich in diesem Punkt deutlich. Angestrebt wird eine Einengung mindestens um den Faktor hundert bezogen auf die oben dargestellte Berechnung (125 m²).

Trotzdem wurde, analog zu den Erfahrungen der bisherigen Untersuchungen auch für die im Rahmen des Projektes zu entwickelnde Technologie eine Vorbehandlungsstufe notwendig (z.B. MBR-System) um die Zulauffracht an Arzneimittelrückständen z. B. von 10 g/d auf 2 g/d zu reduzieren und andere Verunreinigungen zurückzuhalten (CSB-Abbau).

Anlagentechnisch wird damit ein Bereich erschlossen, der mit dem Stand der Technik (Ozonierung und/oder herkömmliche A-Kohlefiltration mit erheblichem Betriebsmitteleinsatz) bei entsprechender begleitender Entwicklung der technischen Peripherie konkurrieren kann.

Am Ende des Lebenszyklus' des Systems ist eine unkomplizierte Handhabung wahrscheinlich: die Membranen können ausgebrannt und entsorgt werden. Falls die Aktivkohle die Lebenszeit limitiert, kann die AK-Schicht auch nach dem Ausbrennen der alten Schicht ggf. neu aufgebracht werden. Die Membranträger würden dann recycelt.

Ein weiteres Argument für die Entwicklung kompakter Anlagentechnik für den dezentralen Einsatz ist die Art der im Fokus der Diskussion stehenden im Wasser festgestellten Mikroschadstoffe/Spurenstoffe. Diese sind in erster Instanz Ergebnisse von Produktionsprozessen und anschließendem Konsum der hergestellten Produkte. Sie stehen von ihrer Charakteristik her für ein Spektrum an ([schwer] oxidierbaren, adsorptiv entfernbaren) Chemikalien, die nicht nur in Krankenhäusern aus Wasserkreisläufen entfernt werden müssen, um Produktqualitäten zu halten oder Umweltentlastungen zu vermeiden.

Kompakte und integrierte Anlagentechnik hat demnach den Vorteil und das Potenzial, in Betrieben der Grundstoff- und der verarbeitenden Industrie im Sinne des produktionsintegrierten Umweltschutzes „PIUS“ eingesetzt zu werden (z.B. kleinere und mittlere Chemiebetriebe, Textilbetriebe mit organisch belasteten Abwässern usw.).

3 Vorhabensdurchführung und -ergebnisse

3.1 Auswahl und analytische Bestimmung des Indikatorschadstoffes

3.1.1 Auswahl Indikatorschadstoff

Anthropogene Schadstoffe werden in zunehmendem Maße in der aquatischen Umwelt sowohl in Kläranlagenabläufen als auch in Flüssen und natürlichen Gewässern sowie im Trinkwasser nachgewiesen [ENGELMANN et al 2011]. In einer Untersuchung des Umweltbundesamtes [BERGMANN et al 2011] erfolgte eine Priorisierung verschiedener Pharmaka unter Berücksichtigung des ökotoxikologischen Wirkpotenzials, des Vorkommens in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser sowie die Entwicklung der Verbrauchsmengen im Zeitraum 2002 bis 2009. Neben 22 weiteren Arzneimittelwirkstoffen wurden das **Antikonvulsiva Carbamazepin** und das **Analgetika Diclofenac** als Stoffe mit hoher Priorität eingestuft. Beide Wirkstoffe wurden in vergleichsweise hohen Konzentrationen ($>1\mu\text{g/L}$) im Oberflächen- und Grundwasser, aber auch im Trinkwasser nachgewiesen.

Da sich Carbamazepin (Fa. Sigma Aldrich, Art. Nr.C4024-5G). und Diclofenac (Fa. VWR, Art. Nr. SAFSD6899) zudem durch eine **hohe Persistenz** auszeichnen und mit gleichbleibend hoher Qualität über den Zeitraum der Versuchsdurchführung im Chemikalienhandel beschafft werden konnte, wurden sie als Indikatorschadstoffe für die labortechnischen Analyse zur Untersuchung der entwickelten Membranadsorber verwendet.

3.1.2 Analytische Bestimmung der Indikatorschadstoffe

Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit der entwickelten Membranadsorberprototypen war es erforderlich, Konzentrationen der Indikatorschadstoffe vor und nach der Filtration zu bestimmen.

Zur Quantifizierung wurden zunächst drei verschiedene Analysevarianten herangezogen, um die Messgenauigkeit und Plausibilität zu überprüfen:

- GC-MS, durchgeführt durch SOFIA- Chemisches Labor für Softwareentwicklung und Analytik, Berlin
- Indirekte Erfassung über die Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes, durchgeführt durch ERGO Umweltinstitut GmbH, Dresden
- Indirekte Erfassung durch photometrische Bestimmung, eigene Untersuchungen

Quantifizierung mittels GC MS

Für die Untersuchungen wurden Carbamazepin und Diclofenac in destilliertem Wasser gelöst und Einwaage- sowie Wiederfindungskonzentration bestimmt. Die Ergebnisse der GC MS-Messung sind in Abbildung 1 dargestellt. Um eine gute Bewertbarkeit der Güte der Messwerte sicherzustellen, wurde in einem höheren Konzentrationsbereich

gearbeitet, als in dem die anthropogenen Spurenstoffe in der Umwelt in der Regel auftreten. Trotz dieses Umstandes stimmten Einwaage- und Lösungskonzentration der Indikatorstoffe nicht ausreichend gut überein (Abbildung 1). Die Methode der GC MS - Analyse erschien für eine Bewertung der Leistungsfähigkeit der Membranprototypen deshalb nicht ausreichend und wurde im Rahmen des Projektes nicht weiterverfolgt bzw. angewandt.

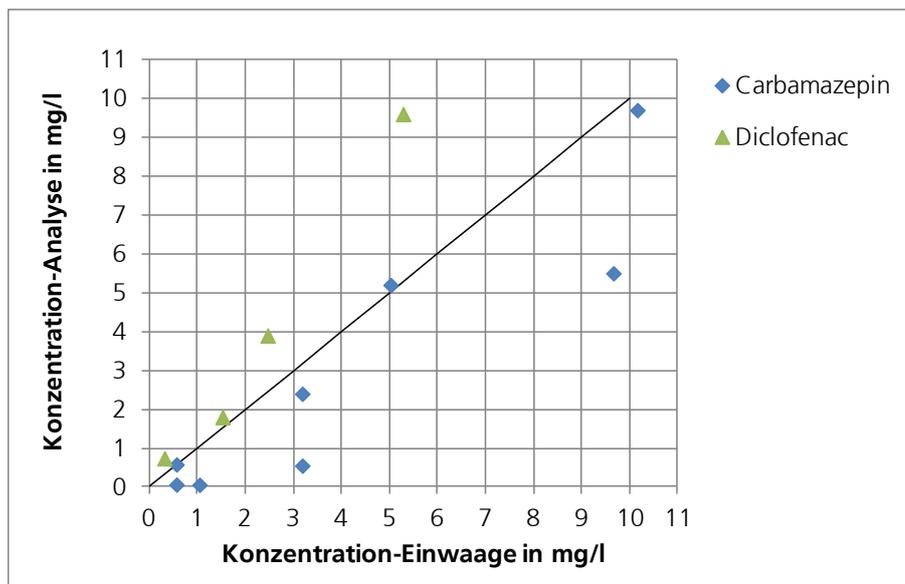


Abbildung 1: Bestimmung Konzentration an Carbamazepin und Diclofenac mittels GC MS

Analyse anhand des TOC/DOC

Die Ergebnisse der Bestimmung des Kohlenstoffanteils des Wirkstoffes Carbamazepin mittels TOC bzw. DOC sind in Abbildung 2 dargestellt.

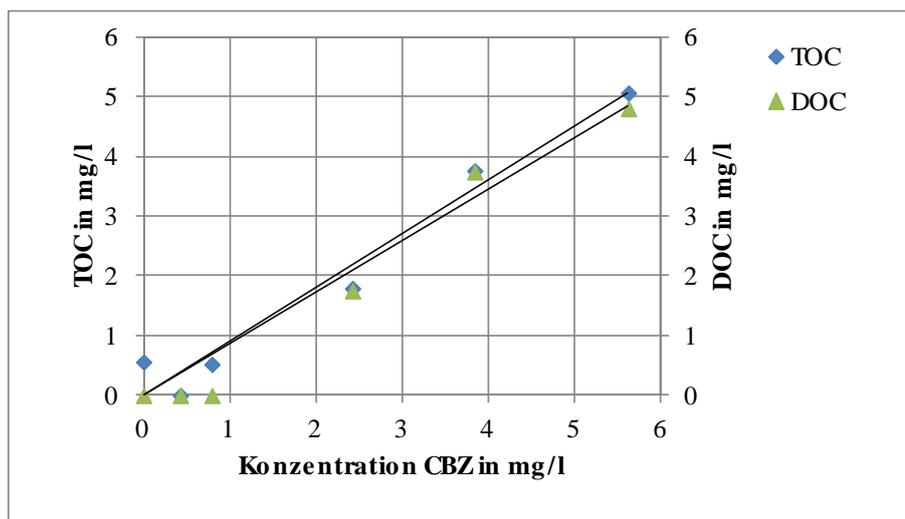


Abbildung 2: Bestimmung der Konzentration an Carbamazepin mittels TOC und DOC

Photometrische Bestimmung

Zur photometrischen Bestimmung des Carbamazepins wurde dieses in dest. Wasser gelöst und anschließend die Extinktion über einen Wellenlängenbereich von 200-800 nm bestimmt. Dabei konnten 2 signifikante Maxima identifiziert werden (Abbildung 3).

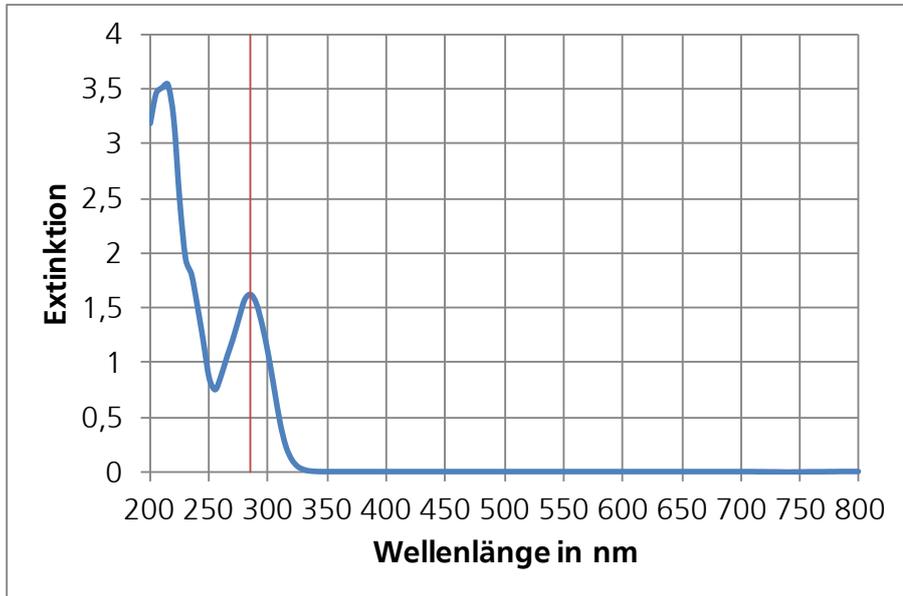


Abbildung 3: Wellenlängenscan Carbamazepin (7 mg/L) mit 5 cm Quarzglasküvette

Um nicht am Randmessbereich des Photometers zu arbeiten, wurden die folgenden Versuche bei einer Wellenlänge von 285 nm durchgeführt. Die dazugehörige Kalibrierung ist Abbildung 4 zu entnehmen.

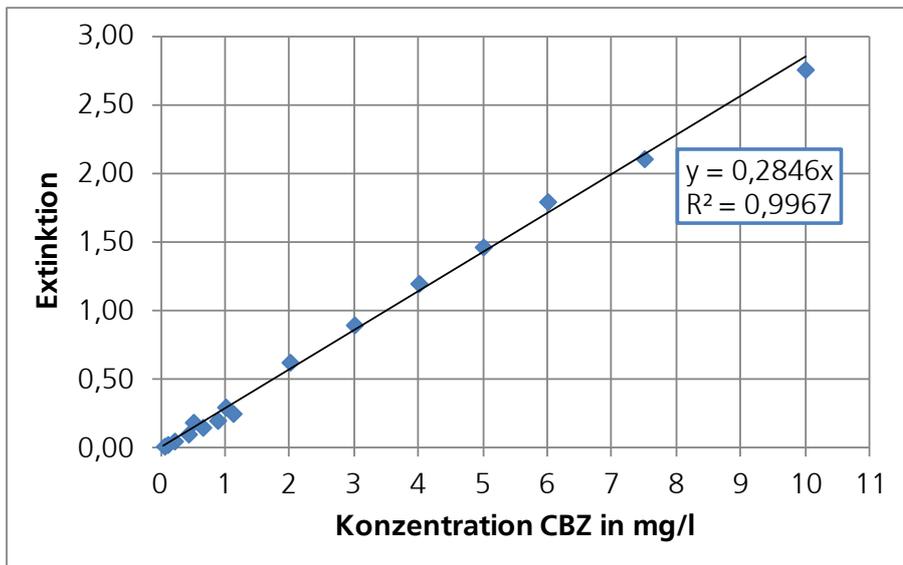


Abbildung 4: Kalibriergerade zur Bestimmung der Carbamazepinkonzentration

Fazit

Aufgrund der guten Handhabbarkeit und der höheren Genauigkeit wurde in den nachfolgenden Versuchen die Carbamazepin-Konzentration photometrisch bei 285 nm bestimmt. Auf eine Weiterentwicklung der Analysenverfahren sowie die weitergehende Variation der Indikatorschadstoffe wurde zugunsten der umfangreichen Arbeiten zur Membranentwicklung verzichtet.

Um die Leistungsfähigkeit der Membranprototypen sicher vergleichen zu können, wurde der Indikatorschadstoff Carbamazepin bewusst überdosiert. Während im Abwasser Konzentrationen im Nano- bis Mikrogrammbereich zu erwarten sind, werden in den nachfolgenden Laborversuchen zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der entwickelten, beschichteten Membran Konzentrationen zwischen 2-3 mg/L eingesetzt.

3.2 Verfahrenskonzept

Für eine effiziente Entfernung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern wurden bislang verschiedene mehrstufige Verfahren, bestehend aus mechanischer Vorreinigung, biologischer Stufe, weitergehender Reinigungsstufe und ggf. Nachbehandlung im Pilotmaßstab untersucht [PILLS 2012, PINNEKAMP 2009].

Zum effizienten und störungsfreien Betrieb von Membrantrenntechnik ist in jedem Fall – auch außerhalb des Kontextes des Spurenstoffrückhaltes – eine Reduzierung der partikulären Fracht zwingend erforderlich. Grundsätzlich kommen dafür verschiedene Verfahrenstechniken in Frage, z.B. Sedimentation oder (Grob-)Filtration. Gerade im Bereich der industriellen Abwasserreinigung, in dem der entwickelte Membranadsorber potenziell Anwendung finden soll, kommt als weiteres Abscheideverfahren die Flotation häufig zur Anwendung. Die Gründe hierfür liegen in den oftmals schlechten Absetzeigenschaften z. B. der biologischen Schlämme aus industriellen Belebungsanlagen. Vor diesem Hintergrund wurden die Erfahrungen des Projektpartners AWAS GmbH auf diesem Gebiet der Herstellung von industriellen Wasser- und Abwasserbehandlungssystemen, insbesondere in der Auslegung und Errichtung von Flotationsanlagen mit dem Ziel genutzt, ein solche Anlage als Vorbehandlungssystem zur Partikelabscheidung vor der Membranfiltration zu etablieren. Für die praktische Anwendung denkbar ist ein zweistufiges Verfahren, bestehend aus einer Flotation und Filtration mit der entwickelten Membranadsorber. In der vorgeschalteten Flotationsstufe werden partikuläre Verunreinigungen entfernt, die nachgeschaltete Membranadsorber dient zur Entfernung von Mikroschadstoffen und Chemikalien und ggf. zur Desinfektion. Eine weitere mechanische Vorreinigung ist nicht erforderlich. Der Einsatz einer Flotationsstufe ist insbesondere bei hochbelasteten Abwässern aus der chemischen Industrie eine sowohl verfahrenstechnisch günstige als auch wirtschaftliche Technologie. Mit dieser Verfahrenskombination (Vorplanung siehe Anhang) steht ein an verschiedenste Behandlungsanforderungen – insbesondere im industriellen Bereich – anpassbares Behandlungsverfahren zur Verfügung. Diese Flexibilität ist unabdingbar, da ggf. zwischen Flotationseinheit und Membranfiltration weitere Verfahrensschritte eingebaut werden können sollten, z.B. um noch vorhandene, ggf. gelöste organische Belastungen biologisch oder physikalisch-chemisch weiter zu reduzieren.

3.2.1 Vorreinigung - Flotation

Das von der AWAS GmbH Dresden entwickelte Flotationsmodul wird in der Regel zur Reinigung industrieller Abwässer eingesetzt. In spezifizierter Form (ohne die in der Industrieabwasseraufbereitung meist erforderlichen zusätzlichen Dosier- und Anmischeinrichtungen für Neutralisations-, Spalt- und Flockungshilfsmittel) ist diese Technik auch als effiziente Vorreinigung zur Filtrationsstufe verwendbar.

Das im Rahmen des Projektes konzipierte Flotationsmodul (Abbildung 5) ist für einen Durchsatz von ca. 300 L/h konzipiert. Das Modul besteht aus den Hauptbestandteilen:

- Flotationsbehälter mit Flotat-Räumer
- Flotationspumpe mit Verrohrung und Durchflussmesser
- Luftsättiger (Saturator)
- Steuerung
- Flotatauffangbehälter
- Druckluftzuführung und –aufbereitung
- Wartungseinheit mit Kondensat-Auffangbehälter, Luftmengenregler, Druckschalter und Öler

Mit dem betriebsinternen Bemessungsprogramm für Flotationsbehälter wurde unter Zugrundelegung einer Sinkgeschwindigkeit von 0,002 m/s und einer Steiggeschwindigkeit von 0,04 m/s ein erforderlicher Behälterdurchmesser von 0,6 m ermittelt.



Abbildung 5: Flotationsmodul

Vor dem Flotationsbehälter wird in einen gitterförmig ausgebildeten Luftsättiger (Saturator) Druckluft (ca. 4,5 bar) mit dem unter einem Druck von ca. 3 bar (erzeugt von der Flotationspumpe) stehenden Abwasser gemischt. Das entstandene Luft- Abwasser-Gemisch wird zunächst an der Abrisskante eines Handmembranventils und dann nochmals beim Eintritt in den Flotationsbehälter bezüglich des Systemdrucks wesentlich entspannt (Prinzip „Doppelte Druckentspannung“). Bei der Druckentspannung entstehen mikroskopisch kleine Bläschen, die dem Luft- Wassergemisch nach Eintritt in den Flotationsbehälter ein milchähnliches Aussehen verleihen. Die im Abwasser enthaltenen dispergierten und suspendierten Stoffe werden durch anhaftende kleine Luftbläschen im Flotationsbehälter an die Oberfläche transportiert und von einem mechanischen Räumler in einen Auffangbehälter abgetragen. Nach Partikelgrößenmessungen können mit der beschriebenen Flotationstechnik ohne Zugabe von Chemikalien aus häuslichem Grauwasser Partikel bis zu einer minimalen Partikelgröße von etwa 10 ...20 Mikrometer abgetragen werden.

Bezüglich des CSB- Wertes konnte eine Reduzierung auf 20 bis 25 % des Ausgangswertes bei Behandlung von häuslichem Abwasser bzw. von wasserbasierten Emulsionen (wie z.B. von wasserbasierten Kühlschmierstoffen) mit der Flotationstechnik nachgewiesen werden. Aus später näher erläuterten Gründen konnten darüber hinaus im Rahmen dieses Vorhabens keine praktischen Untersuchungen mit realen Abwässern aus Krankenhäusern durchgeführt werden. Geht man jedoch von dem sehr gut von [PINNEKAMP 2009] beschriebenen Anwendungsfall des Krankenhausabwassers Waldbröl von im Mittel 535 mg CSB/L aus, ist ein CSB-Wert von 100-135 mg/L im Ablauf der Flotationsstufe zu erwarten. Im Rahmen dieses Projektes lag der Entwicklungsschwerpunkt klar auf der Seite der Membranadsorbentechnologie und ihrer labortechnischen Erprobung und Bewertung, weitergehende Untersuchungen müssen deshalb zeigen, ob sich aus diesem CSB-Konzentrationsniveau die Notwendigkeit die Etablierung einer weiteren Behandlungsstufe vor der Membranfiltration ableitet.

3.2.2 Weitergehende Abwasserreinigung - Membranadsorber

3.2.2.1 Prozessdesign und Membranprozess

Die Idee des kombinierten Membranprozesses besteht darin, Filtration und Adsorption in einem kompakten Modul zu verbinden. Im Reinigungsprozess trennt die aktive Mikro- oder Ultrafiltrationsschicht Bakterien und gröbere Verunreinigungen ab, wie in der nachfolgenden Abbildung gezeigt. In der porösen Struktur der Trägermembran, die eine hohe Oberfläche bietet erfolgt eine gute Kontaktierung von Mikroschadstoff und Kohlenstoff. Die Mikroschadstoffe werden adsorbiert und das gereinigte Wasser verlässt die Membran. Die Adsorptionskapazität sollte hinreichend groß sein, um einen langen Betrieb zwischen den Regenerationszyklen zu gewährleisten.

Dazu wurde ein **Kohlenstoffeinbau von 8 g C/m² Membranfläche** angestrebt. Der angestrebte **Permeatfluss lag bei minimal 200 kg/(m²*bar*h)**. Bei anzunehmenden Frachten von Mikroschadstoffen in (vorbehandelten) Abwässern von Krankenhäusern mittlerer Größe von ca. 2 g pro Tag wurde eine möglichst niedrige Regenerationsfrequenz angestrebt, die in den Nachtstunden bei niedrigem Abwasseranfall realisiert werden könnte.

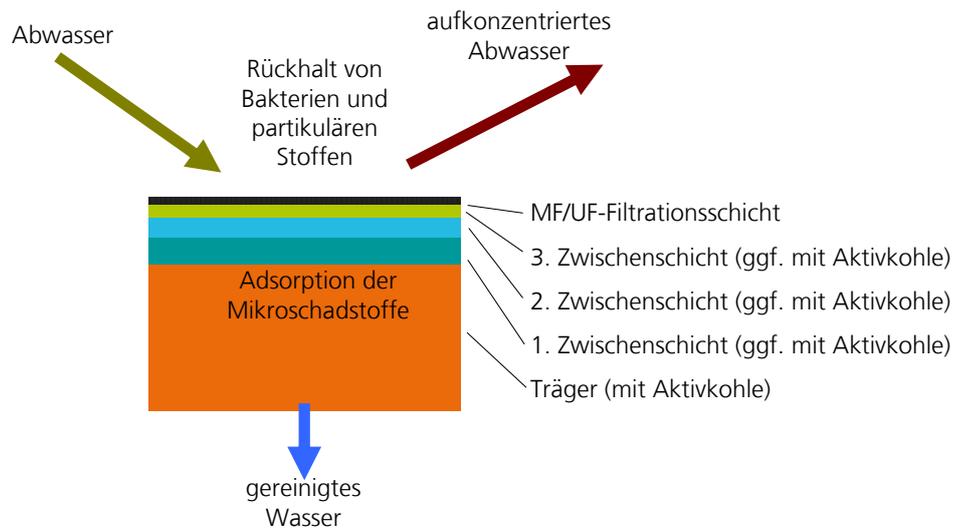


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Membranquerschnittes und des Reinigungsprozesses

Für eine Weiterverwertung der Membranen und eine lange Einsatzzeit müssen die Membranen, im Speziellen die adsorptionsaktive Kohlenstoffschicht regeneriert werden. Regenerationstechniken für Aktivkohle, die zur Wasserreinigung eingesetzt wurde, gehören nicht zum Stand der Technik. Zur Wasserreinigung eingesetzte Aktivkohle wird im Allgemeinen entsorgt. Daher erfolgten im Projekt Versuche zur Regeneration der kohlenstoffhaltigen Membranen. Im Projekt wurden Versuche zur Regeneration der Membranen durch Heißdampf durchgeführt. Es wurden in der Filtrationsanlage zwei Membranmodule verbaut, sodass durch eine alternierende Fahrweise, ein Modul zur Filtration verwendet wurde und gleichzeitig das zweite Modul mit Heißdampf behandelt wurde.

3.2.2.2 Konzeption und Umsetzung der Membrananlage

Die Ergebnisse der Membranentwicklung zeigten bereits zu Beginn des Projektes, dass sich in Membranen unterschiedlichster Porengröße (grobe Mikrofiltration bis zur feinen Ultrafiltration) Kohlenstoff in relevanten Mengen abscheiden ließen. Da die unterschiedlichen Porengrößen der Membranen unterschiedliche Drücke während der Membranfiltration verlangen, wurde die Versuchsanlage sehr flexibel gestaltet, so können die Überströmungsgeschwindigkeiten in einem weiten Bereich variiert und Membrandrücke bis zu ca. 12 bar eingestellt werden. In der Anlage sind zwei Membranmodule für keramische Einkanalrohre installiert. Eine schematische Darstellung der Versuchsanlage zeigt Abbildung 7.

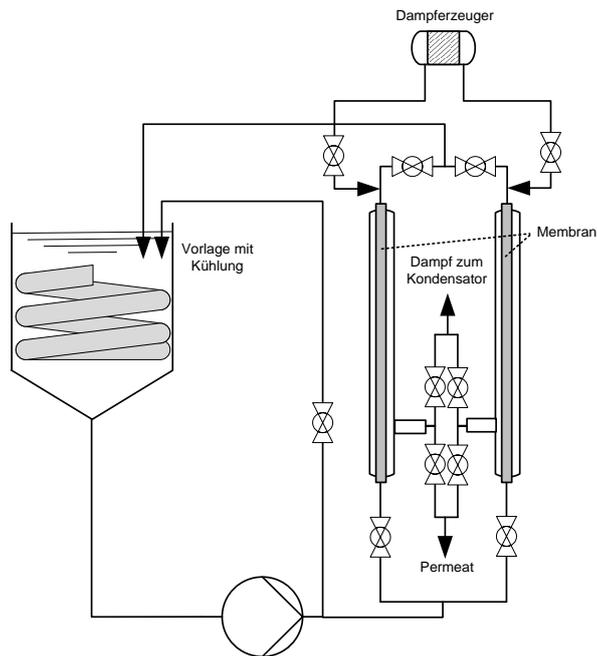


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Versuchsanlage Membranfiltration und Regeneration

Die Dampfregeneration wurde modular gestaltet, sie kann alternierend betrieben werden. So ist es möglich zur gleichen Zeit ein Membranmodul in der Filtration zu betreiben und zur gleichen Zeit den anderen Membranmodul mit Dampf zu spülen. In der Filtration werden die Membranen stets von innen nach außen (im Kanalinernen befindet sich die trennaktive Schicht) zu durchströmen. Während der Dampfregeneration wird die Membran ebenfalls von innen nach außen durchströmt. Diese Durchströmung wurde gewählt, um während der Dampfregeneration die feinste und trennaktive Membranschicht mit Dampf der höchsten Temperatur und nur geringem Kondensatanteil zu kontaktieren, da eine deutliche Permeatmenge schnell zum Verstopfen der kleinen Poren führen kann. Nach Membranpassage wird der Dampf in einem Edelstahlkondensator kondensiert. In Abbildung 8 ist die Frontansicht der Versuchsanlage mit Steuerung, Leitungsführung und Permeatabfluss ersichtlich. Für die Aufnahme der Permeatmenge wurde eine Präzisionswaage (vorn im Bild) in das System integriert.



Abbildung 8: Frontansicht der Versuchsanlage



Abbildung 9: Rückansicht der Versuchsanlage

Die Rückansicht (Abbildung 9) zeigt den Vorlagebehälter mit Förderpumpe, die Zuleitungen für die Dampfzuführung und den magnetventilgesteuerten Anschluss für die Vorlagekühlung.

Bei der Versuchsanlage handelt es sich um eine Konstruktion mit 2 parallel angeordneten Versuchstrecken und mit der Möglichkeit zum parallelen Betrieb von Filtration und Dampfgeneration. Durch die Austauschhalterung für die Rohrmembranen, ist es möglich Rohrmembranen mit 250 mm und mit 500 mm Länge zu testen. Das Medium wird aus einem temperierbaren Vorlagegefäß zur Membran gefördert und gelangt nach der Passage der Membran wieder in die Vorlage zurück. Durch eine SPS-Regelung der Förderpumpe kann sowohl der Volumendurchsatz als auch der Regeldruck konstant gehalten werden. Durch das Androsseln des Durchflusses des Retentates nach der Membranpassage und durch die Bypassschaltung der Pumpe können Druck und Durchfluss stark variiert werden.

Ein sinnvoller Regelbereich liegt im Volumendurchsatz von ca. 8 L/min bis ca. 30 L/min und im Regeldruck von 1,5 bar bis ca. 11 bar.

Der Permeatabfluss erfolgt seitlich aus dem Membranmodul und wird durch die o.g. Präzisionswaage erfasst. Aufgrund der Abwärme der Förderpumpe ist eine permanente Kühlung des Mediums in der Vorlage erforderlich. Die Temperatur kann auf ± 1 °C konstant gehalten werden.

Zur Regeneration der Rohrmembranen können beide Versuchstrecken mit Heißdampf beschickt werden. Ein Dampferzeuger fördert Heißdampf durch die Rohrmembran, welcher die Membran durchdringt und über den Permeatabfluss in einen Kondensator geleitet und auskondensiert wird. Von der Konstruktion der Gesamtanlage ist es vorgesehen, dass ein gleichzeitiger Betrieb einer Versuchsstrecke mit Filtration und einer Versuchsstrecke mit Dampfgeneration möglich ist.

Bei Bedarf können alle Systemparameter einschließlich der Permeatabflussmengen in frei wählbaren Zeitintervallen (per USB-Schnittstelle) rechnergestützt aufgenommen und abgespeichert werden.

3.3 Membranentwicklung

Zwei maßgebliche Ziele wurden während der Membranentwicklung verfolgt,

1. das Abscheiden einer möglichst großen Masse an Kohlenstoff in den porösen keramischen Rohren und
2. das Erreichen eines möglichst hohen Permeatflusses.

Darüber hinaus wurde durch die Membranversuche mit synthetischen Carbamazepin – Wasser – Gemischen die Adsorptionskapazität des im Membranträgers abgeschiedenen Kohlenstoffs bestimmt. Diese sollte möglichst hoch sein.

Es wurden daher in der Membranentwicklung die folgenden Parameter variiert:

- Aufbau des keramischen Trägers (Anzahl und Art der Zwischenschichten)
- Wahl des Kohlenstoffpräkursors
- Nachbehandlung der Membran.

3.3.1 Synthetisierte Membranen

Es wurden über 200 Membranen synthetisiert. Eine Auswahl der synthetisierten Membranen ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Membranen C1440, C1633 und C1640 wurden rasterelektronenmikroskopisch und bezüglich Ihrer elementaren Zusammensetzung charakterisiert. Vergleicht man die kleinste Porengröße der keramischen Trägermembran mit der Masse des infiltrierten Kohlenstoffes findet man eine Tendenz, dass die adsorbierte Masse Kohlenstoff mit kleiner werdenden Porengrößen abnimmt. Es konnten bis zu 0,37 g Kohlenstoff in den 25 cm langen keramischen Einkanalrohren infiltriert werden. In Trägern mit einem minimalen Porendurchmesser von 5 nm wurden ca. 0,025 g Kohlenstoff je Trägermembran adsorbiert. Flächenbezogen wurden bis zu 73,7 g Kohlenstoff pro m² Membranfläche abgeschieden, dieses entspricht nahezu dem 10-fachen des zur Projektbeantragung gesetzten Zielwertes. Betrachtet man die Wasserflüsse fällt auf, dass diese sowohl stark vom Porendurchmesser der Trägermembran, der infiltrierten Kohlenstoffmenge als auch der Kombination dieser beiden Parameter abhängig sind. So wurden spezifische Wasserflüsse von bis zu ca. 990 L/(m²hbar) (bei der Membran mit der höchsten infiltrierten Kohlenstoffmasse) erreicht. Dies entspricht in etwa dem 2,5-fachen des zur Antragstellung erzielten Wertes. Teilweise zeigten die Membranen keinen Wasserfluss (z. B. bei den Membranen C 1689, C 1690, C 1695 und C 1696).

Tabelle 1: Träger, Beschichtungsparameter, Stickstoffpermeanz und Wasserfluss einer Auswahl der synthetisierten Membranen

Membran Nr.	Membranträger	C infiltriert [g]	C infiltriert [g/m ²]	Präkursor	N ₂ -Permeanz [m ³ /(m ² hbar)]	Spez. Wasserfluss [L/(m ² hbar)]
C1521	0,8 Al ₂ O ₃	0,3685	73,7	P	159,86	989,2
C1639	0,8/0,6µm Al ₂ O ₃	0,1883	37,7	F	30,00	21,0
C1649	0,8/0,4µm Al ₂ O ₃	0,1735	34,7	D	28,35	47,1
C1650	0,8/0,4µm Al ₂ O ₃	0,1647	32,9	D	45,86	90,8
C1517	0,8/0,2 Al ₂ O ₃	0,3336	66,7	P	78,81	101,3
C1648	0,8/0,2µm Al ₂ O ₃	0,1639	32,8	D	56,19	127,8
C1523	0,8/0,2/0,07 Al ₂ O ₃	0,2014	40,3	P	70,03	65,3
C1529	0,8/0,2µm Al ₂ O ₃ / 30nm TiO ₂	0,2011	40,2	P	31,77	36,7
C1444	0,8/0,2/0,07/ 5nm TiO ₂	0,0258	5,2	F	79,20	28,2
C1689	0,8/0,2/0,07/ 5nm TiO ₂	0,0239	4,8	F	45,30	0
C1690	0,8/0,2/0,07/ 5nm TiO ₂	0,0234	4,7	F	44,40	0
C1439	0,8/0,2/0,07/ 5nm TiO ₂	0,0227	4,5	D	72,05	23,1
C1695	0,8/0,2/0,07/ 5nm TiO ₂	0,0269	5,4	D	42,14	0
C1696	0,8/0,2/0,07/ 5nm TiO ₂	0,0283	5,7	D	44,00	0
C1440	0,8/0,2/0,07/ 5nm TiO ₂	0,0225	4,5	D	64,1	14,2
C1633	0,8/0,2/Al ₂ O ₃ /0,11 ZrO ₂	0,1683 0,1327	33,7 26,5	F F	5,6 30,0	0 6,94
C1640	0,8/0,6µm Al ₂ O ₃	0,1913	38,3	F	37,4	28,5

nach Nachbehandlung der Membran

Vergleicht man die Verhältnisse der Flüsse aus Stickstoffpermeation und Wasserflussmessung fällt auf, dass die Faktoren zwischen diesen im Vergleich der

verschiedenen Membranen variieren. Dies lässt darauf schließen, dass sich die synthetisierten Membranen auch bezüglich der Oberflächeneigenschaften (Kontaktwinkel zu Wasser) unterscheiden. Dies kann u. a. durch die verschiedenen Präkursoren verursacht worden sein.

Basierend auf den vorgestellten Daten wurden für die Filtrationsversuche mit Carbamazepinhaltigen Gemischen potentiell geeignete Membranen, mit hohem Wasserfluss und möglichst hoher infiltrierter Masse an Kohlenstoff ausgewählt.

3.3.2 Weitergehende Analyse ausgewählter Membranen mittels REM und EDX

Drei Membranen (C 1440, C 1633 und C 1640) wurden nach deren Synthese rasterelektronenmikroskopisch und bezüglich der elementaren Zusammensetzung untersucht. Diese Membranen wurden für diesen Test ausgewählt da sie sich in ihrem Trägeraufbau und dem Präkursor der Kohlenstoffschicht unterscheiden. Darüber hinaus wurde die Membran C1633 nachbehandelt, da sie zuvor keinen Wasserfluss zeigte.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Ober- und Bruchflächen dieser Membranen zeigen die folgenden Abbildungen. Deutlich zu erkennen sind die keramischen Trägerstrukturen, so ist die Oberfläche der Membran C 1440 bedingt durch die Beschichtung mit einer Ultrafiltrationsschicht mit nur 5 nm großen Poren vergleichsweise sehr homogen und glatt. Die abschließenden keramischen Schichten weisen bei den Membranen C 1633 und C 1640 deutlich größere Poren (110 nm und 600 nm) auf, die keramischen Partikel zeichnen sich bei der gewählten Vergrößerung deutlich ab. Optisch sind bei allen Membranen keine vollständige Infiltration und kein vollständiger Verschluss der Poren zu sehen.

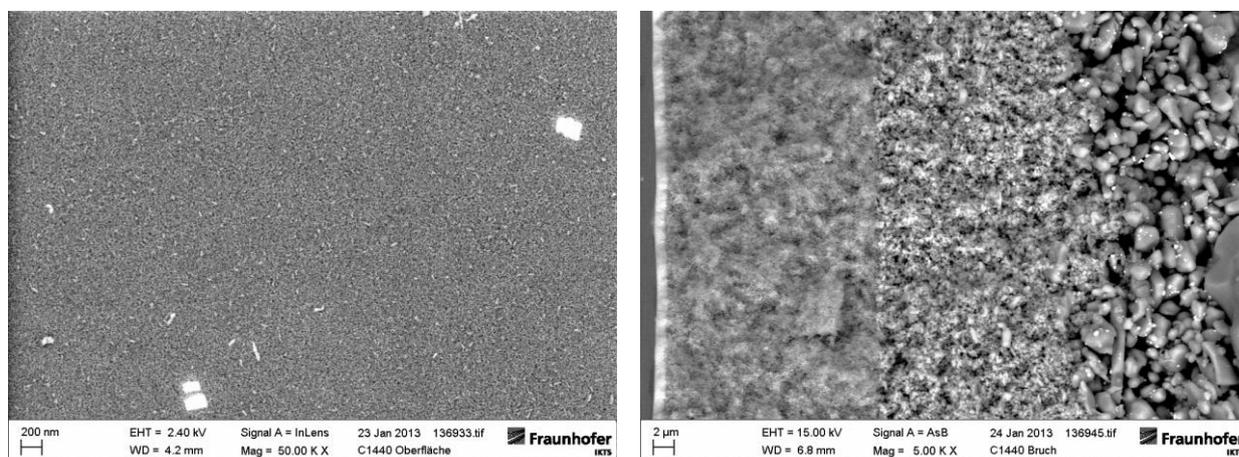


Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche (links) und Bruchfläche der Membran C 1440

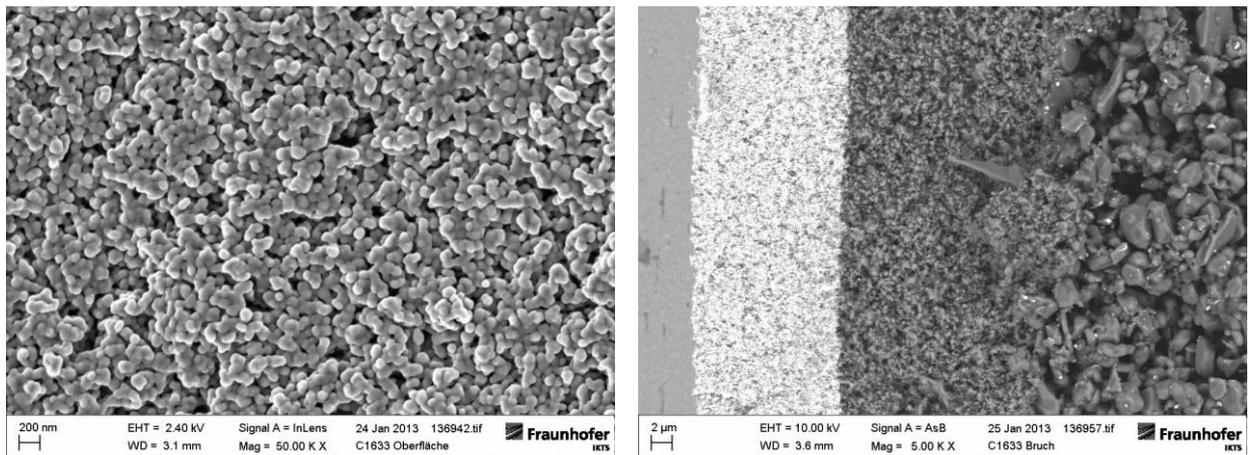


Abbildung 11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche (links) und Bruchfläche der Membran C 1633

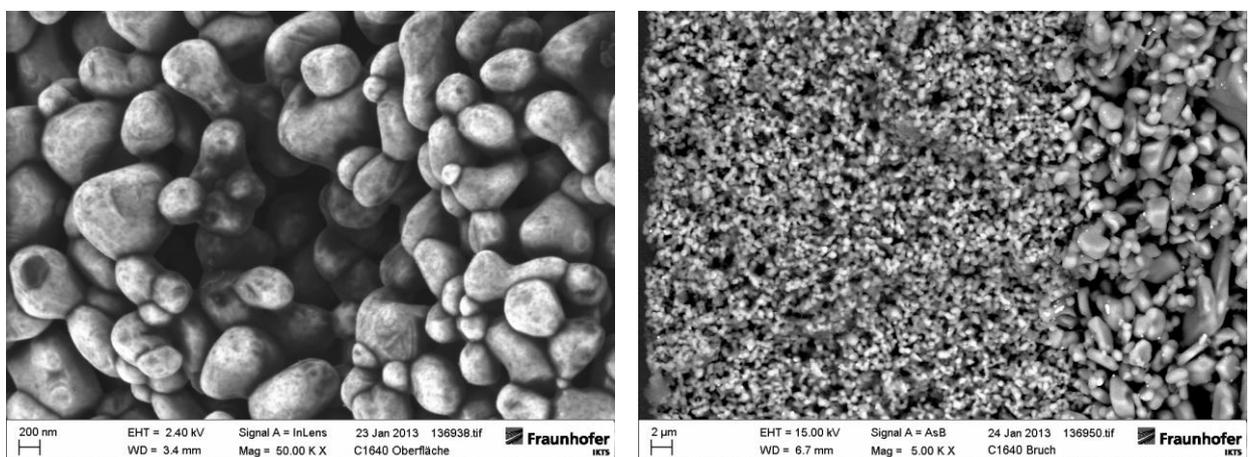


Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche (links) und Bruchfläche der Membran C 1640

Vergrößerungen der Bruchfläche der Membranen C 1440 und C 1640 zeigt Abbildung 13. Bei der Membran C 1440 ist im linken Bildbereich ein etwa 1 μm starker dunklerer Streifen zu sehen. Hierbei handelt es sich um die Schicht mit 5 nm Porendurchmesser. Diese scheint etwas stärker mit Kohlenstoff infiltriert. Rechts von dieser Schicht erstreckt sich über die gesamte Bildbreite die Schicht mit 70 nm Porendurchmesser. In den Porenwickeln der keramischen Partikel ist infiltrierter Kohlenstoff zu sehen. Diese Infiltrationen scheinen eher inhomogen zu sein, so sind im rechten Bildbereich Bereiche sichtbar, in denen große Teile der Porosität mit Kohlenstoff verschlossen sind. Eben solche Bereiche sind in der Aufnahme der Membran C 1640 (rechtes Bild) zu sehen. Hier ist teilweise die Porosität zwischen den keramischen Partikeln der hier dargestellten Schicht mit 600 nm Porendurchmesser nahezu verschlossen. Es ist jedoch im Kohlenstoffmaterial der großen geschlossenen Poren (z. B. im mittleren Bildbereich) eine Porosität sichtbar.

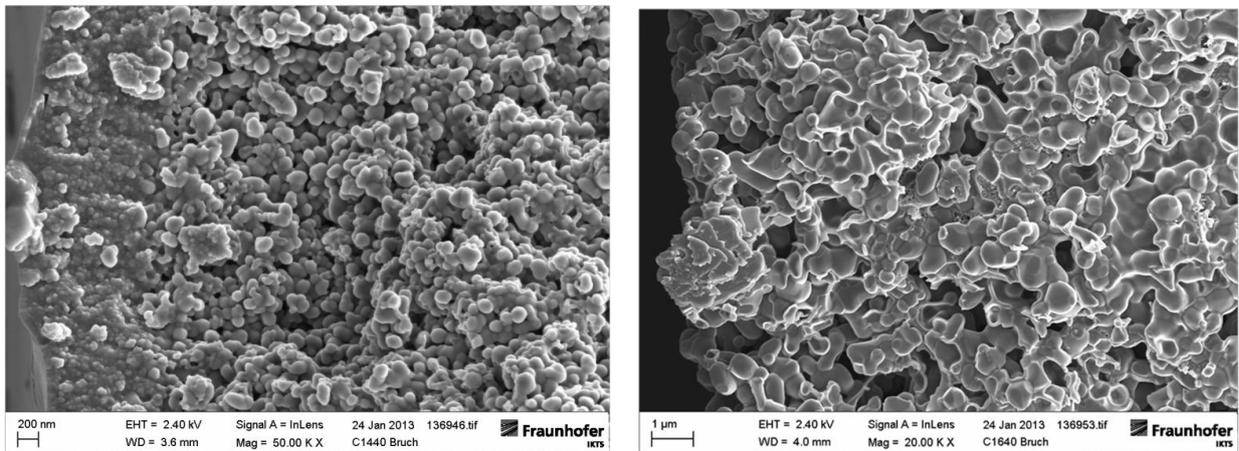


Abbildung 13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen der Membranen C 1440 (links) C 1640

Zur Analyse der infiltrierten Kohlenstoffmenge in den einzelnen Schichten wurden die Membranen durch energiedispersive Röntgenspektroskopie untersucht und die Materialzusammensetzung der einzelnen Membranschichten (Messung in unterschiedlichen Tiefen der Membranen) untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden drei Abbildungen dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass in allen Membranschichten Kohlenstoff gefunden wurde. Dieser Kohlenstoff entstammt vordergründig der Infiltration der Membranen, da die keramischen Trägermembranen kohlenstofffrei sind. Durch die Probenvorbereitung wurde jedoch auch zusätzlich Kohlenstoff (Besputtern der Proben zur Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit) eingebracht, die relativen Unterschiede zwischen den einzelnen Membranschichten bleiben jedoch großteils bestehen.

In der Membran mit der feinsten abschließenden Schicht (C 1440) konnte in der abschließenden Schicht mit 5 nm Porendurchmesser wegen der geringen Schichtdicke dieser Schicht (kleiner 1 µm) keine Analyse erfolgen. In der Schicht mit 70 nm Porendurchmesser wurden ca. 22 % Kohlenstoff detektiert. In den beiden größeren Schichten und dem porösen Membranrohr (Support) lag der Kohlestoffgehalt bei ca. 15 Ma. %.

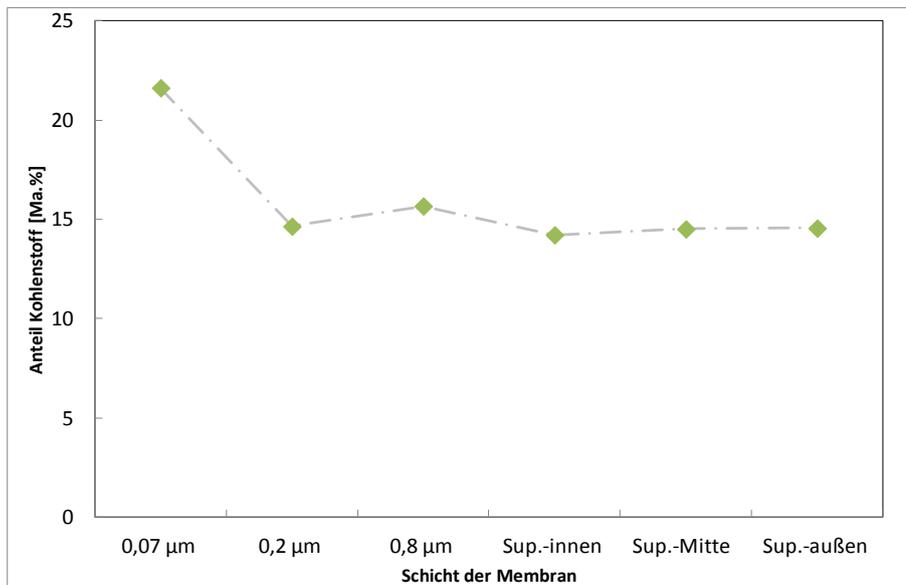


Abbildung 14: Analyse des Kohlenstoffgehaltes in den einzelnen Schichten der Membran C 1440 durch EDX. Die feinste Schicht mit 5 nm Porendurchmesser konnte wegen ihrer geringen Schichtdicke von <1 µm nicht charakterisiert werden.

Auch in der Membran C 1633 wurde ein Gradient bezüglich des Kohlenstoffanteils in transmembranen Richtung ermittelt. In der feinsten Schicht wurden knapp 25 % Kohlenstoff analysiert, in den gröberen Schichten und im Support lag der Kohlenstoffgehalt zwischen 15 % und 20 %.

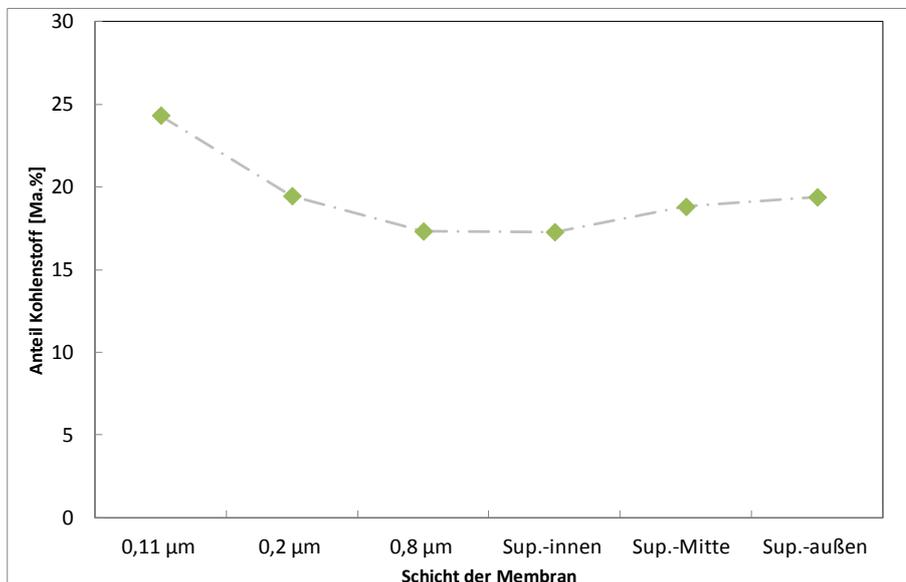


Abbildung 15: Analyse des Kohlenstoffgehaltes in den einzelnen Schichten der Membran C 1633 durch EDX.

Der größte Gradient der Kohlenstoffkonzentration wurde in der Membran C 1640 gefunden. Bei dieser wurde in der feinsten Schicht (600 nm Porendurchmesser) über 30 % Kohlenstoff gefunden. In der Schicht mit 800 nm Porendurchmesser und dem Support wurden ca. 15 % bis 20 % Kohlenstoff analysiert.

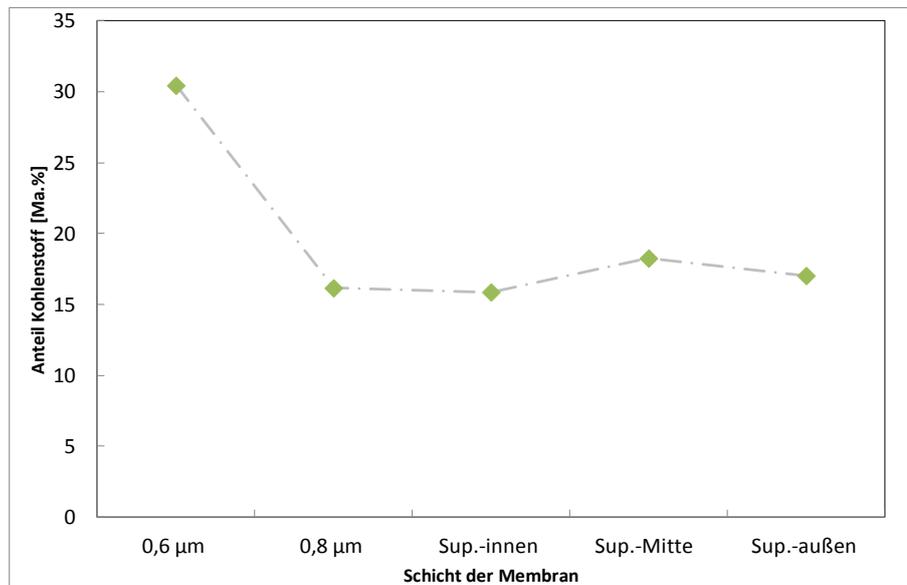


Abbildung 16: Analyse des Kohlenstoffgehaltes in den einzelnen Schichten der Membran C 1640 durch EDX.

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass in der offenen Porosität der Membranen **große Mengen Kohlenstoff** eingelagert werden konnten. Betrachtet man die offene Porosität der noch nicht mit Kohlenstoff infiltrierten Schichten (diese liegen bei 30 % bis 40 %) und die geringe Dichte von Kohlenstoff im Vergleich zur Keramik, ist davon auszugehen, dass ein Großteil der Porosität durch Kohlenstoff ausgefüllt wurde. Daher ist es nachzuvollziehen dass sich die Permeatflüsse teilweise deutlich verringerten.

3.4 Bewertung der Reinigungseigenschaften der Membranen

3.4.1 Laborversuche und Membrancharakterisierung

Wie bereits obenstehend beschrieben und in Tabelle 1 zusammengefasst wurde die Massezunahme der Membranen nach der Kohlenstoffinfiltration bestimmt. Die Membranen wurden des Weiteren durch Stickstoffpermeation, Wasserflussmessungen Trennversuche mit Carbamazepin haltigem Wasser charakterisiert. Die Flussmessung mit Stickstoff und Wasser diente der Charakterisierung der Flussleistung der Membran mit diesen Medien. Da bei der Wasserfiltration ebenso die Benetzungseigenschaften der Membranoberfläche eine Rolle spielen, wurden diese Versuche vergleichend zur Stickstoffpermeation durchgeführt. Einige Membranen erwiesen sich in den Wasserfiltrationsversuchen als vollständig impermeabel, teilweise wurden diese Membranen einer speziellen thermischen Nachbehandlung unterzogen. Dabei verringerte sich die Menge des eingelagerten Kohlenstoffs, jedoch konnte waren nach dieser Behandlung Wasserflüsse messbar.

Die Wasserflussmessungen und die Messungen zum Carbamazepinrückhalt wurden mit zwei unterschiedlichen Filtrationsanlagen durchgeführt. Für erste orientierende Membrancharakterisierungen wurde eine bestehende einfache Labormembranfiltrationsanlage verwendet. Diese ist jedoch nicht für höhere Prozessdrücke geeignet und nicht automatisiert. Der Großteil der Versuche wurde mit

der im Projekt aufgebauten Filtrationsanlage gefahren. Diese Anlage, die weiter oben beschrieben wurde, ermöglichte Versuche bei höheren Drücken und Versuche zur Regeneration durch Heißdampf.

3.4.2 Filtrationsversuche mit carbamazepinhaltigem Wasser

Für die Filtrationsversuche wurden wässrige Gemische mit Carbamazepinkonzentrationen von 1 mg/L bis 5 mg/L verwendet. Diese Konzentrationen sind um ein vielfaches höher als die Konzentrationen, die in Abwässern ermittelt worden. Diese relativ hohen Konzentrationen waren für die Versuche nötig, um in einer praktischen Messzeit einen Durchbruch der Carbamazepinkonzentration in das Permeat, durch Sättigung des Kohlenstoffes in der Membranschicht, zu erreichen. Der zweite Grund liegt in der Sensibilität der verwendeten Verfahren.

Die Versuche wurden als Batch-Versuch durchgeführt, das heißt es wurde im Kreislaufbehälter der Anlage eine bestimmte Feedmenge vorgelegt, die Filtration gestartet und dem Gemisch das gereinigte Permeat entzogen. Das von der Membran zurückgehaltene Retentat wurde wieder zurück in den Kreislaufbehälter geführt. Während der Versuche wurden in regelmäßigen Abständen Permeat- und Retentatproben genommen und analysiert. Des Weiteren wurde der Permeatfluss berechnet.

Im Folgenden sind für die Membranen C 1444 und C 1648 die Permeatflüsse und die Retentat und Permeatkonzentrationen während der Filtrationsmessungen in Diagrammen dargestellt. Für die Messung der Membran C 1444 wurde ein Gemisch mit 2,5 mg/L und für die Membran C 1648 ein Gemisch mit 5 mg/L Carbamazepin verwendet. Die höhere Konzentration im zweiten Versuch wurde aufgrund der höheren Menge an infiltriertem Kohlenstoff in Membran C 1648 gewählt.

In Abbildung 17 und Abbildung 19 sind die Permeatflüsse der Membranen C 1444 und C 1648 während der Filtrationsversuche mit carbamazepinhaltigem Wasser gezeigt. Der Permeatfluss der Membran war während der Messung nahezu konstant, er lag jedoch nur bei einem geringen Wert von ca. 15 L/(m²hbar). Der Fluss der Membran C 1648 startete bei ca. 140 L/(m²hbar), er fiel jedoch im Lauf des Versuches sehr stark ab.

Die Carbamazepinkonzentrationen im Permeat und Retentat während dieser Versuche sind in Abbildung 18 und Abbildung 20 gezeigt. Deutlich zu sehen ist, dass die Retentatkonzentration im Versuch mit Membran C 1444 während des Versuches fällt, Carbamazepin adsorbiert somit auch stark an der Oberfläche der Membran. Das Permeat ist während des kompletten Versuches nahezu frei von Carbamazepin (Achtung: aufgrund der Messgrenze des Analysenverfahrens werden hier negative Konzentrationen analysiert). Im Verlauf des Versuches ist jedoch eine Tendenz zu höheren Konzentrationen zu sehen. Gegebenenfalls ist dies ein Indiz für ein beginnendes Durchbrechen Carbamazepins in das Permeat.

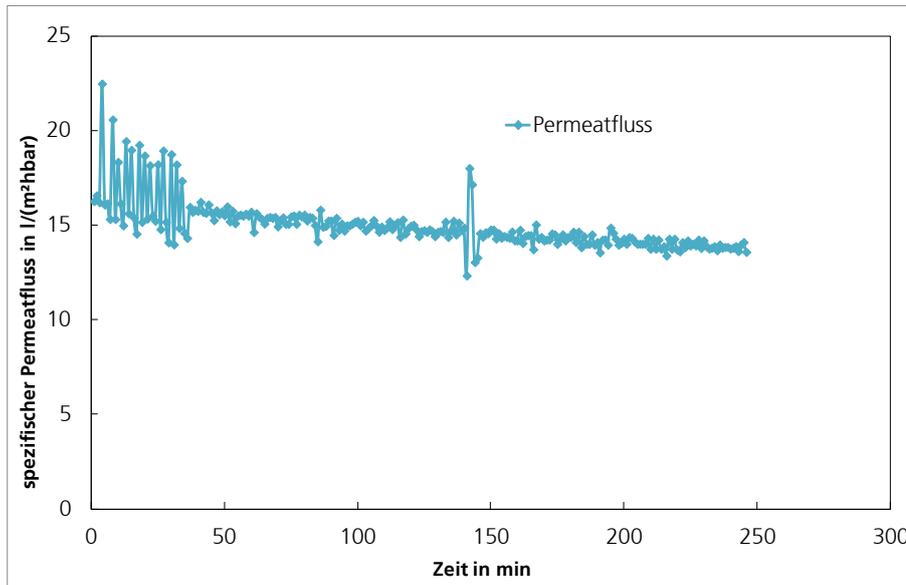


Abbildung 17: Auf 25 °C normierter Permeatfluss der Membran C1444 als Funktion der Zeit während des Filtrationsversuches mit Carbamazepin (2,5 mg/L), Temperatur 25 – 40 °C

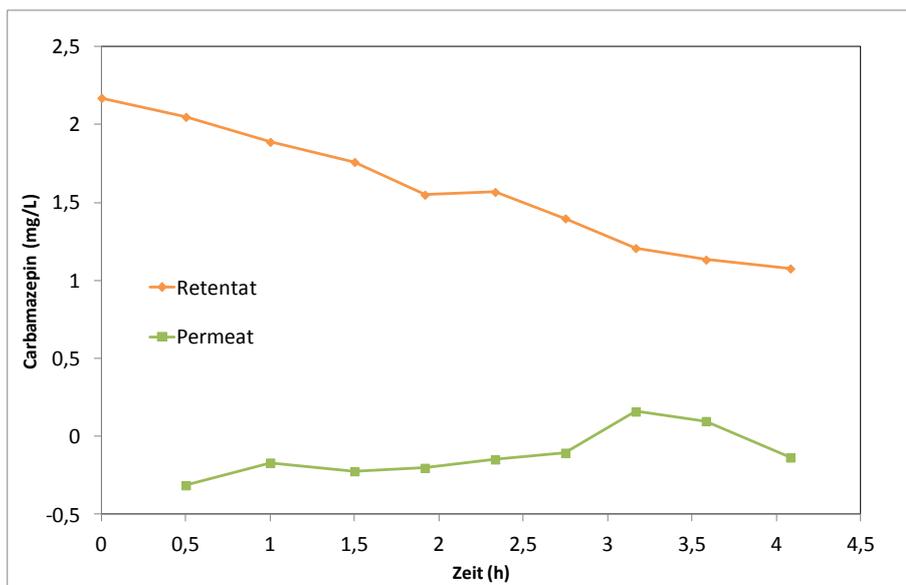


Abbildung 18: Permeat und Retentatkonzentration der Membran C1444 als Funktion der Zeit während des Filtrationsversuches mit Carbamazepin (2,5 mg/L), Temperatur 25 – 40 °C

Auch im Retentat der Membran C 1648 ist eine leichte Reduktion der Carbamazepinkonzentration zu sehen. Zu beachten ist, dass die Anfangskonzentration in diesem Versuch doppelt so hoch wie bei dem zuvor beschriebenen Versuch war. Im Permeat wurden während des gesamten Versuches konstant niedrige Konzentrationen von ca. 0,2 mg/L analysiert. Da auch zum Ende des Versuches die Konzentration im Permeat nicht wesentlich anstieg, ist davon auszugehen, dass die Adsorptionskapazität der Membran noch nicht erreicht war. Für die weitere Versuchsauswertung zu beachten

war, dass für die Berechnung der Adsorptionskapazität sowohl die Adsorption aus dem Retentat als auch die aus dem Permeat berücksichtigt werden musste.

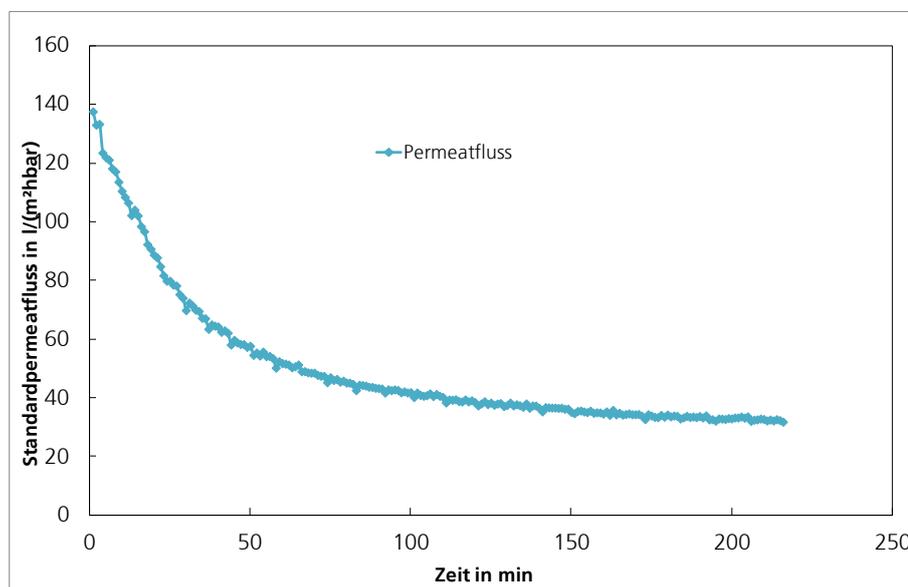


Abbildung 19: Auf 25 °C normierter Permeatfluss der Membran C1648 als Funktion der Zeit während des Filtrationsversuches mit Carbamazepin (5 mg/L), Temperatur 20 – 33 °C

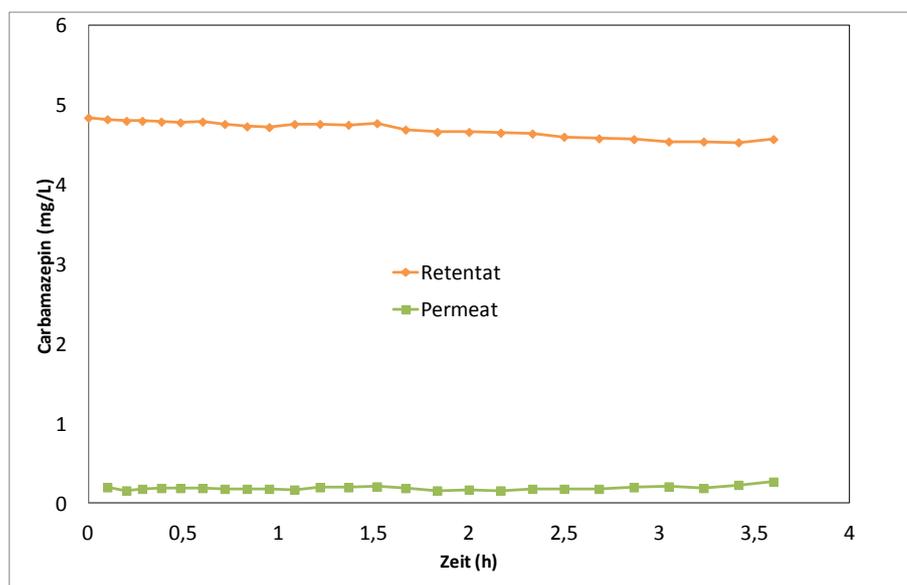


Abbildung 20: Permeat und Retentatkonzentration der Membran C1648 als Funktion der Zeit während des Filtrationsversuches mit Carbamazepin (5 mg/L), Temperatur 20 – 33 °C

In Tabelle 2 sind Adsorptions- und Permeatflussleistungen ausgewählter Membranen und Versuche dargestellt. Die Konzentration von Carbamazepin am Ende der Messung gibt Aufschluss darüber in wie weit Carbamazepin bereits in das Permeat durchgebrochen ist, das heißt ob die Kapazität der Membran bereits erschöpft ist. In den ersten Spalten ist die bis zum jeweiligen Zeitpunkt der Messung adsorbierte Menge

Carbamazepin eingetragen. Bezüglich der Adsorptionskapazität unterschieden sich die Membranen deutlich, die Werte variieren bis zu einem Faktor von ca. 10. Ähnlich deutlich unterschieden sich die Adsorptionskapazitäten der Membranen, wenn sie auf die Masse des infiltrierten Kohlenstoffes bezogen werden (rechte Spalte). Die Membran C1439, in welcher die vergleichsweise geringste Masse Kohlenstoff abgeschieden wurde, zeigte die höchste spezifische Adsorptionskapazität (217.489 g Carbamazepin/g Kohlenstoff). Eine Adsorptionskapazität ähnlicher Größenordnung wurde bei Membran C1652 (111.668 g Carbamazepin/g Kohlenstoff) analysiert. In dieser Membran konnte mit einer Masse von 0,1829 g vergleichsweise viel Kohlenstoff abgeschieden werden, dieser zeigt einen hohen Wirkungsgrad, zudem ist der spezifische Permeatfluss der Membran vergleichsweise sehr hoch, weshalb sich die weitere Membranentwicklung auf den Aufbau dieser Membran anlehnen sollte.

Im Vergleich zu Adsorptionskapazität von Aktivkohle in Pulverform, für die Werte von 50 – 700 g Carbamazepin/g Kohlenstoff angegeben werden, ist der Wirkungsgrad des in der Membran infiltrierten Kohlenstoffes deutlich höher.

Tabelle 2: Übersicht der Adsorptions- und Permeatflussleistung ausgewählter Membranen

Membran	Carbamazepin adsorbiert	Carbamazepin Permeat am Versuchsende	Kohlenstoff in Membran	spez. Permeatfluss	Carbamazepin adsorbiert/C
	µg	mg/l	g	l/(m ² hbar)	µgC./g C
C1652	20.424	0,98	0,1829	35,72	111.668
C1439	4.937	2,00	0,0227	7,20	217.489
C1517	1.505	1,80	0,3336	11	4.511
C1639	10.123	0,80	0,1889	1,34	53.589
Aktivkohle					50 - 700
C1639 regeneriert	2.195	0,54	0,1889	4,53	11.621

3.4.3 Filtrationsversuche mit Kläranlagenablauf

Ein ursprünglich verfolgtes Teilziel des Projektes bestand darin, erfolgreich getestete Membranadsorber mit konkreten Abwässern aus Krankenhäusern zu erproben. Dieses Teilziel konnte vor allem aus technisch-logistischen Gründen nicht realisiert werden: in der Projektlaufzeit gelang es nicht, eine Quelle für diese spezifische Art von Abwasser zu finden, an der eine reproduzierbare, von weiteren externen Einflüssen ungestörte Probenahme möglich gewesen wäre. Zugunsten der weiteren messtechnischen Erhärtung der bis dahin überwiegend positiven Ergebnisse der Membranadsorberentwicklung wurden die Bemühungen um Krankenhausabwässer am Ende nicht weiter verfolgt sondern im Hinblick auf die praktische Anwendung orientierende Versuche mit Kläranlagenablauf der Zentralen Kläranlage Chemnitz-Heinersdorf (Größenklasse 5, mechanisch-biologische Abwasserreinigung) durchgeführt. Hierfür wurde die Membran C1651 zunächst mit carbamazepinhaltigem Wasser

betrieben und dampfregeneriert, danach mit Kläranlagenablauf. Die Permeatflüsse, dargestellt in Abbildung 21, liegen in der ersten Stunde in der gleichen Größenordnung. Langfristig deutet sich ein verbesserter Permeatfluss an.

Die **Desinfektionsleistung der Membranadsorber konnte durch Reduktion der koloniebildenden Einheiten an coliformen Bakterien von 3100 auf 0 KBE/100 mL bestätigt** werden. Weiterhin war nach einer Betriebszeit von einer Stunde ein CSB-Abbau von 25 mg/L auf 14 mg/L festzustellen.

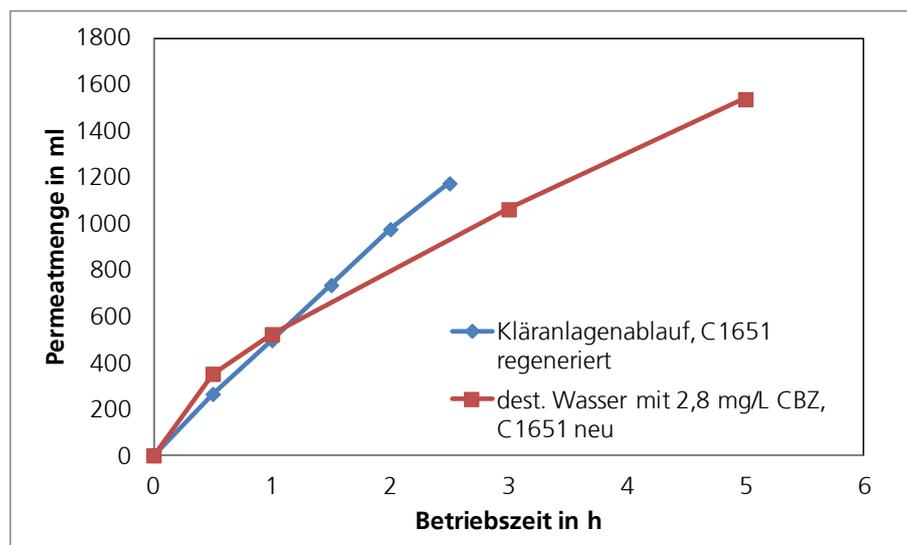


Abbildung 21: Permeatfluss C1651 mit Kläranlagenablauf

Zur Beurteilung der konkreten Wirkmechanismen und Übertragung der Ergebnisse auf reale Spurenstoffkonzentrationen (μg - und ng -Bereich) sowie auf weitere Anwendungsfälle sind – nach Entwicklung und Schaffung der analytischen Voraussetzungen - weitere Untersuchungen erforderlich.

3.5 Planung für großtechnische Umsetzung und Kostenschätzung

Neben den materialtechnischen und technologischen Aspekten ist die praktische Realisierbarkeit hinsichtlich der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf größere Maßstäbe und andere Anwendungsoptionen, die Kosten sowie die Konkurrenzfähigkeit zu prüfen. Zur besseren Einordnung der erzielten Ergebnisse wurde anhand der durchgeführten Versuche ein Behandlungskonzept für die Entfernung von Spurenstoffen aus kommunalen und industriellen Abwässern entwickelt. Das Behandlungskonzept sieht ein zweistufiges Verfahren vor, bestehend aus einer Flotation zur Vorreinigung und einer Filtrationsstufe mit aktivkohlebeschichteter Membran zur Entfernung von Spurenstoffen und pathogenen Keimen.

Zur Abschätzung der voraussichtlichen Investitions- und Betriebskosten wurden das Flotations- und Filtrationsmodul für die Behandlung eines Krankenhausabwassers mit ca. 350 Betten bemessen. Der Wasseranfall ist in der Regel abhängig vom Versorgungsauftrag und der Größe des Krankenhauses. Die

Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches [DVGW 2008] geben für die Auslegung der Trinkwasserversorgung einen Bereich von 130 bis 1200 L/d*Bett an. In den nachfolgenden Betrachtungen wird zur besseren Vergleichbarkeit mit vorliegenden Literaturdaten des Pilotprojektes Kreiskrankenhaus Waldbröl [PINNEKAMP 2009] ein relativ niedriger spezifischer Abwasseranfall von 325 L/d*Bett angenommen und der Dimensionierung der Anlagentechnik zugrunde gelegt. Die Dimensionierung des Membranadsorber erfolgte auf Grundlage der durchgeführten Versuche. Für ein Anlage mit zwei parallel geschalteten, regenerierbaren Membranmodulen und den in Tabelle 3 aufgeführten Spezifikationen werden Investitionskosten von 64.400€ benötigt.

Tabelle 3: Auslegungsparameter Membranadsorber

Durchfluss	115 m ³ /d
Permeatfluss	160 L/(m ² hbar)
Transmembrandruck	6 bar
Membranfläche	5 m ²
Retentat - Jahresmenge	1038 m ³ /a
Regeneration	Ja

Die Auslegung der Flotationsanlage erfolgte auf Basis der langjährigen Erfahrungen des Projektpartners AWAS GmbH. Die Auslegungsparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Investitionskosten für eine Flotationsanlage in dieser Baugröße liegen bei ca. 100.000 €.

Tabelle 4: Auslegungsparameter Flotation

Durchfluss	115 m ³ /d
Sinkgeschwindigkeit im Flotationsbehälter	0,02 m/s
Steiggeschwindigkeit im Flotationsbehälter	0,04 m/s
Durchmesser Flotationsbehälter	1,00 m
Druck Flotationspumpe	4 bar
Druck Lufteinspeisung	5 bar
Gesamtenergiebedarf für Flotationspumpe, Druckluftherzeugung und Messtechnik	1,75 kW

Die im Rahmen des Pilotprojektes Waldbröl und in diesem Projekt entwickelten und untersuchten Verfahrenskombination sind in Abbildung 22 schematisch dargestellt und werden nachfolgend hinsichtlich ihrer Investitions- und Betriebskosten verglichen (Tabelle 5).

Die Investitionskosten wurden gemäß der Leitlinie der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser [LAWA 2003] in Jahreskosten umgerechnet (Zinssatz 3%, Nutzungsdauer Bautechnik 40a, Nutzungsdauer Anlagentechnik 15a, Nutzungsdauer Membranmodule 5a). Für den Membranbioreaktor des Pilotprojekt Waldbröl wurden die realen Investitionskosten angesetzt. Kosten für eine Abwasserabgabe wurden in beiden Rechnungen nicht

einbezogen, da die Zielsetzung die Entwicklung eines Konzeptes zur vorflutgerechten Aufbereitung über den Stand der Technik hinaus weist.

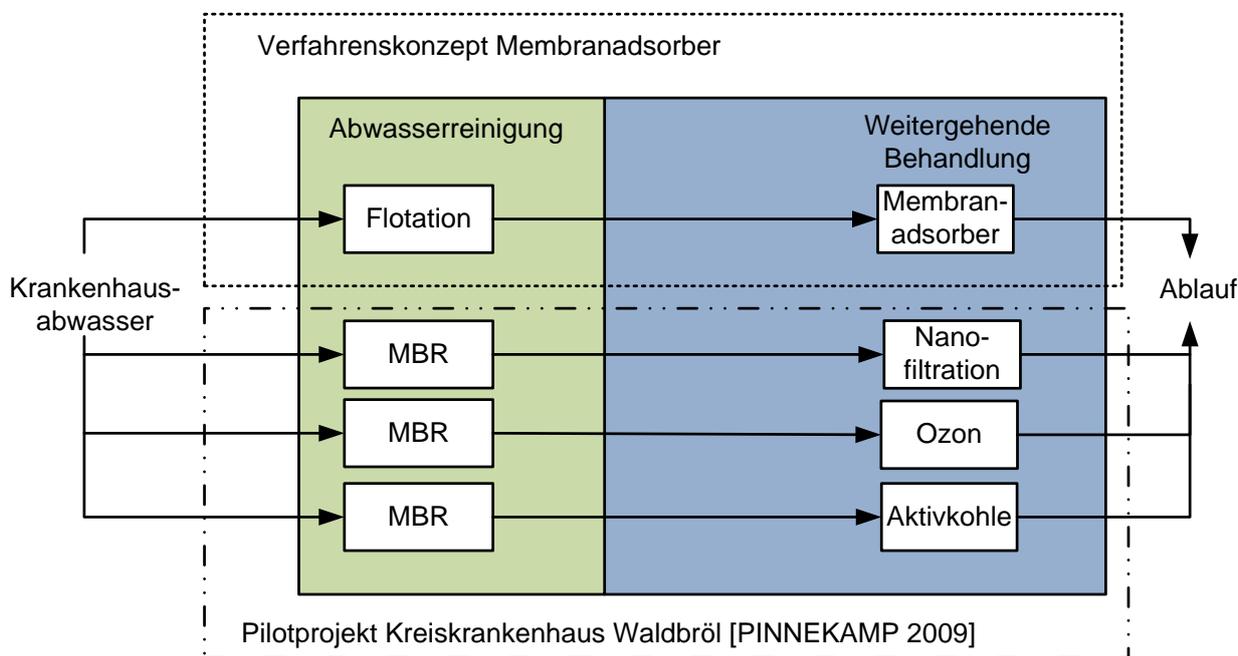


Abbildung 22: schematische Darstellung der Verfahrenskombinationen

Die Abschätzung der voraussichtlichen Betriebskosten der Verfahrenskombination Flotation/Membranadsorber zur Behandlung eines Krankenhausabwassers basiert auf Erfahrungswerten. Für die Ermittlung der voraussichtlichen Personalkosten wurden die in der Literaturquelle genutzten Annahmen von 40 €/h übernommen. Die Energiekosten orientieren sich an der Nanofiltrationsanlage im Beispiel Waldbröl. Für die Filtration mit Membranadsorber wird ca. 30 % weniger Energie benötigt als bei Einsatz der Nanofiltration. Hinzu kommt jedoch die für die Regeneration erforderliche Energie, welche zum jetzigen Zeitpunkt nur grob abgeschätzt werden kann.

Den Hauptteil der Kosten für den Betrieb der Nanofiltrationsanlage im Beispiel Waldbröl nehmen die Entsorgungskosten des Retentates ein. Die angesetzten 200 €/m³ werden als realistisch eingeschätzt und übernommen. Es ergeben sich spezifische Behandlungskosten für den Betrieb einer Flotation als Vorreinigungsstufe von 0,94 €/m³ und für die weitergehende Abwasserbehandlung mittels Membranadsorber von 5,99 €/m³. Bei Betrachtung der Verfahrenskombination werden somit ca. 6,75 €/m³ benötigt.

Das Verfahren ist nach dieser Betrachtung – ausgehend von den theoretischen Betrachtungen des Pilotmaßstabes - 6 % teurer als die kostenseitig günstigste Verfahrenskombination MBR/Ozon. Bezieht man die Vorteile des Verfahrens (sichere Desinfektion, Vermeidung von Desinfektionsnebenprodukten) in die Gesamtbewertung ein, so wird die entwickelte Verfahrenskombination in erster Näherung als konkurrenzfähig eingeschätzt.

Tabelle 5: Zusammenstellung Investitions- und Betriebskosten

		Pilotprojekt Krankenhaus Waldbröl [PINNEKAMP 2009]			DBU-Projekt Membran- adsorber
Vorreinigung		MBR	MBR	MBR	Flotation
Investitionskosten	€	1.389.463	1.389.463	1.389.463	100.000
Kapitalkosten	€/m ³	3,74*	3,74*	3,74*	0,21
Betriebsführung	€/m ³	1,47	1,47	1,47	0,20
Stromkosten	€/m ³	0,59	0,59	0,59	0,35
Spezifische Behandlungskosten	€/m³	5,80	5,80	5,80	0,76
Weitergehende Abwasserreinigung		Nano- filtration	Aktiv- kohle- filtration	Ozon	Membran- adsorber
Kapitalkosten	€/a	43.800	2.900	19.300	6.581
Energiekosten	€/a	8.600	0	3.300	8.600
Betriebsmittelkosten	€/a	3.000	32.400	0	4.000
Entsorgungskosten	€/a	720.000	0	0	207.594
Instandhaltungskosten	€/a	8.900	700	4.600	8.900
Personalkosten	€/a	4.160	2.080	1.040	4.000
Jahreskosten gesamt	€/a	788.460	38.080	28.240	239674
Spezifische Behandlungskosten	€/m³	19,7	0,95	0,71	5,99
Spezifische Behandlungskosten summiert	€/m³	25,51	6,75	6,51	6,75

* berechnet auf die angegebenen Investitionskosten

Es steht bei dieser Bewertung völlig außer Frage, dass die Wirtschaftlichkeit mit Hilfe weiterer Untersuchungen detaillierter und mit praktischen Werten untersetzt dargestellt werden sollte. Jedoch zeigt bereits die überschlägige Berechnung das Potenzial der im Projekt entwickelten Technologie, vor allem vor dem Hintergrund des genannten technologischen Zusatznutzens.

3.6 Diskussion der Ergebnisse und Bewertung der Entwicklung

Es wurden im Rahmen der Projektlaufzeit ca. 200 Membranadsorber synthetisiert, eine komplette Versuchsanlage aufgebaut, erprobt und betrieben sowie einige methodische Untersuchungen durchgeführt. Hinsichtlich der im Kern angestrebten technischen „Entwicklung von regenerierbaren, adsorptiven keramischen MF/UF-Membranen zur effektiven Entfernung von Mikroschadstoffen und ähnlichen Chemikalien aus belasteten Abwässern dezentraler Anlagen (Anorganischer Membranadsorber)“ ist das Projekt

insofern als sehr positiv zu bewerten, als dass die im Vorfeld definierten Leistungsparameter des zu entwickelnden Membranadsorbers deutlich übertroffen wurden:

- Flächenbezogen wurden bis zu 73,7 g Kohlenstoff pro m² Membranfläche abgeschieden, dieses entspricht nahezu dem 10-fachen des zur Projektbeantragung gesetzten Zielwertes.
- Es wurden spezifische Wasserflüsse von bis zu ca. 990 L/(m²hbar) (bei der Membran mit der höchsten infiltrierten Kohlenstoffmasse) erreicht, das entspricht in etwa dem 2,5-fachen des zur Antragstellung formulierten Zielwertes.
- Für Carbamazepin wurden mit den besten Membranadsorbersystemen Rückhaltewerte im einstelligen mg/L-Bereich ohne messbaren Durchbruch im Permeat gezeigt. Für die in der Praxis auftretenden Konzentrationen im ng/L-Bereich kann vor diesem Hintergrund eine lange Standzeit des Membranadsorbers erwartet werden.
- Die Desinfektionsleistung der Membranadsorber konnte durch Reduktion der koloniebildenden Einheiten an coliformen Bakterien von 3100 auf 0 KBE/100 mL bestätigt werden.

Weiterer Entwicklung bedarf das verfahrenstechnische Systemkonzept der vorgeschalteten Behandlungsstufen: zwar können mittels der Flotation bereits gute Abscheideraten für partikuläre Stoffe erreicht werden, jedoch bleibt zu untersuchen, ob weitere Reinigungsstufen z.B. für die Reduktion des gelösten CSB erforderlich sind, um die Adsorberkapazität des Systems für Spurenstoffe möglichst lange aufrecht zu erhalten und Konkurrenzprozesse zu vermeiden.

Vor diesem Hintergrund ist die aufgezeigte Wirtschaftlichkeitsrechnung als eine Näherungsbetrachtung zu verstehen, die in Verbindung mit dem technologischen Zusatznutzen der Entwicklung gegenüber dem Stand der Technik in eine positive Richtung weist, jedoch im Rahmen weiterer Untersuchungen untersetzt werden sollte. Ebenso sind die Aussagen zum Regenerationsverhalten des Membranadsorbersystems noch weiter zu erhärten – im Projekt konnte größtenteils nur qualitativ die grundsätzliche in-situ-Regenerierfähigkeit nachgewiesen werden. Insgesamt ist aus dieser Sicht die Regenerierfähigkeit des Membranadsorbers weiter zu verbessern, dies scheint aus wissenschaftlich-technischer Sicht jedoch durch entsprechende Gestaltung des Membranaufbaus oder der peripheren Technologie sicher realisierbar.

3.7 Veröffentlichungen

Im Rahmen des Projektes erfolgten bislang keine Veröffentlichungen.

4 Fazit/Ausblick

Die wesentlichen im Rahmen des Projektes angestrebten Entwicklungsziele wurden erreicht bzw. deutlich übertroffen. Mit den entwickelten kohlenstoffinfiltrierten Membranadsorbersystemen steht nun eine unikale Technologieplattform zur Verfügung, auf die weitere konkret-apparative verfahrenstechnische Entwicklungen auf dem Gebiet der Umweltschutztechnologien aufgesetzt werden können. Im Rahmen des Projektes wurde die Nutzbarkeit des Systems konkret für den Rückhalt des anthropogenen Spurenstoffs Carbamazepin bei gleichzeitig realisierter Sterilfiltration gezeigt. Selbstverständlich sind Anschlussentwicklungen notwendig, um die technische Reife der Membranadsorbersysteme weiter zu erhöhen. So zeichnet sich weiterer Forschungsbedarf im Bereich weiterer Möglichkeiten der Regeneration, der Temperaturabhängigkeit der Adsorption, weiterer Nachbehandlungen der Membranen, beim Einfluss realer Gemische, der Langzeithaltbarkeit und der Adsorption aus niedrigen Konzentrationen ab.

Das gemessen an den wissenschaftlich-technischen Erwartungen als sehr positiv zu bewertende Projektergebnis hat eine große technisch-strategische Bedeutung für die Projektpartner sowie für weitere Entwicklungen in diesem Bereich, denn die grundsätzlich nachgewiesene neue Funktionalität eröffnet potenzielle Anwendungen über die kommunale Abwasserbehandlung hinaus. So ist zu erwarten, dass die Entfernung polarer gelöster sowie störender partikulärer Wasserinhaltsstoffe im Vorfeld von Produktionsprozessen wie auch im in der nachgelagerten Prozesswasserbehandlung eine mögliche, sehr breit gefasste Anwendung der Technologie sein wird. In Verbindung mit der im industriellen im Vergleich zum kommunalen Sektor höheren Wertschöpfung (Investitionsniveau) könnten sich die technologischen Vorteile der Neuentwicklung noch wesentlich deutlicher auch wirtschaftlich vorteilhaft gegenüber bestehenden Lösungen erweisen.

In weiteren Entwicklungsschritten sollte deshalb neben den o. g. Arbeiten das Spektrum der untersuchten Einsatzstoffe so erweitert werden, dass die Nutzung der Membranadsorbertechnologie für weitere praxisrelevante Applikationen in industriellen Bereich angestrebt werden kann (Reinwasser- und Prozesswasseraufbereitung, Abwässer pharmazeutischer oder kosmetischer Betriebe, Fischzuchtanlagen etc.). Darüber hinaus sollten verfahrenstechnische Gesamtsystemkonzepte entwickelt, erprobt und wirtschaftlich bewertet werden, die vor- und nachgelagerte periphere Prozesse anwendungsspezifisch konkret so einbeziehen, dass prozesstechnische Komplettlösungen angeboten werden können.

5 Literaturverzeichnis

ALT, K., MAURITZ, A. (2010): Projekt zur Teilstrombehandlung mit Pulveraktivkohle im Klärwerk Mannheim, Korrespondenz Abwasser, Abfall 2010, 57 (2), S.161-166

BERGMANN, A., FOHRMANN, R., WEBER, F.A.: Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln, UBA 66/2011, Dezember 2008

DVGW - Arbeitsblatt W 410: Wasserbedarf – Kennwerte und Einflussgrößen. Bonn, ENGELMANN, U., ROHDE, S., ZIEGLER, K.: Arzneistoffbericht 2011 - Arzneimittelwirkstoffe, Antibiotika und Röntgenkontrastmittel in Abwassereinleitungen und Fließgewässern in Sachsen, SfULG 2011

GNIRSS, R. et al 2009, www.kompetenzwasser.de/fileadmin/user_upload/pdf/veranstaltungen/Wasserwerkstatt/WW22_Gnirss.pdf (Zugriff 26.02.2013)

KOSUTIC, K et al. 2007: Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes, Separation and Purification Technology 2007, 53, pg. 244-249, doi:10.1016/j.seppur.2006.07.015

KOYUNCU et al 2008: Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science 2008, 309, pg. 94-101, doi:10.1016/j.memsci.2007.10.010

LAWA (Hrsg.): Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, 7. Ausgabe, Kulturbuchverlag Berlin GmbH, ISBN 3-88961-240-7, 2003

MICROPOLL 2009;

<http://www.bafu.admin.ch/dokumentation/medieninformation/00962/index.html?lang=de&msg-id=27436.%29>, (Zugriff: 26.02.2013)

NEPTUNE 2010, http://www.eu-neptune.org/index_EN (Zugriff:01.03.2013)

PILLS 2012, <http://www.pills-project.eu/>, Zugriff: 26.02.2013

PILOTOX 2004, <http://www.kompetenz-wasser.de/PILOTOX.130.0.html>, (Zugriff: 26.02.2013)

PINNEKAMP, J. et al 2009: Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Behandlungsverfahren – Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl, 2009

POSEIDON 2004, <http://poseidon.bafg.de/servlet/is/2886/> (Zugriff: 26.02.2013)

KAZNER, C. et al 2008: Removal of endocrine disruptors and cytostatics from effluent by nanofiltration in combination with adsorption on powdered activated carbon, in 5th IWA-leading edge Conference on Water and Wastewater Technologies, 1-4 June 2008, ZürichA

6 Anhang

Planung Flotations- und Filtrationsmodul

Fraunhofer IKTS

AWAS GmbH Dresden

Entwicklung von regenerierbaren, adsorptiven keramischen MF/UF-Membranen zur effektiven Entfernung von Mikroschadstoffen und ähnlichen Chemikalien aus belasteten Abwässern dezentraler Anlagen

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem Az 28695-23 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Dr.-Ing. Marcus Weyd

Dr.-Ing. Burkhardt Faßauer

Winfried Gootz

März 2013