

Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme

Entwicklung von regenerierbaren, katalytisch-adsorptiv wirkenden keramischen Membranen zur effektiven Entfernung unerwünschter Spurenstoffe aus Prozesswässern der Fischzucht

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem AZ 32210/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Umweltwiss./Dipl.-Ing.(FH) Christian Pflieger, Dipl.-Ing. Franziska Saft, Dr.-Ing. Burkhardt Faßauer
Dipl.-Ing. (FH) Anja Gerbeth, Prof. Dr.-Ing. Bernhard Gemende
Dipl.-Ing. Lutz Pistol, Dr.-Ing. Hans-Jürgen Förster
René Pistor und Andreas von Bresinsky

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	32210/01	Referat	23	Fördersumme	254.455 €
Antragstitel		Entwicklung von regenerierbaren, katalytisch- adsorptiv wirkenden keramischen Membranen zur effektiven Entfernung unerwünschter Spurenstoffe aus Prozesswässern der Fischzucht			
Stichworte		Aquakultur, Chemikalie, Geruch			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
15 Monate	19.06.2016	18.09.2017	1		
Zwischenberichte	keine				
Bewilligungsempfänger	Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme Dresden (IKTS)			Tel	+49351 25537667
	Dr. Burkhardt Faßauer Winterbergstr. 28 01277 Dresden			Fax	
				Projektleitung	Dr. B. Faßauer
				Bearbeiter	F. Saft, C. Pflieger, A. Gerbeth, L. Pistol
Kooperationspartner		Westsächsische Hochschule Zwickau (WHZ) Eilenburger Elektrolyse – und Umwelttechnik GmbH (EUT) Wermisdorfer Fisch GmbH (WF)			
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Die Produktion von Fischen in Aquakulturen hat sich zu einem weltweit bedeutenden, tendenziell weiter stark wachsenden Industriezweig mit ausdifferenzierten Prozess- und Zulieferketten entwickelt. Dabei treten bestimmte umweltrelevante Problemstellungen dieses Zweiges der Fischwirtschaft auch in der öffentlichen Diskussion verstärkt in den Vordergrund:</p> <ul style="list-style-type: none"> • der Frischwasserbedarf der technischen Anlagen („Off-Flavour“-Problematik) • Verunreinigungen des Wassers mit Chemikalien und Tierarzneimitteln. <p>Insbesondere bei Betrieb von geschlossenen Kreislaufanlagen führt eine Anreicherung von bestimmten organischen Verbindungen dazu, dass die schlachtreifen Tiere einen erdigen bzw. muffigen Geschmack („Off-Flavour“) annehmen, der eine wirtschaftliche Verwertung aufgrund der fehlenden Kundenakzeptanz nahezu unmöglich macht. Vor diesem Hintergrund besteht die Zielstellung des Vorhabens in der Entwicklung einer innovativen Verfahrenskombination aus Aktivkohleadsorption und Membranfiltration zur Abtrennung von teils nur in Spurenkonzentrationen in den Prozesswässern der Aquakultur vorkommenden chemischen Verbindungen.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Schwerpunkte der ersten Projektphase bilden die Entwicklung einer kostengünstigen, stabilen, auf den Anwendungsfall angepassten Membran, welche eine effiziente Filtration und Adsorption in einem Bauteil ermöglicht (IKTS, WF), die Anpassung der für die Nachweisführung erforderlichen analytischen Standards (WHZ) sowie die Testung ausgewählter Membranvarianten im Labormaßstab (EUT, WHZ, IKTS).</p>					
Die im Rahmen dieser Projektphase geplanten Arbeiten gliederten sich in vier Arbeitspakete:					
<ul style="list-style-type: none"> • Erstellung eines Anforderungskatalogs und Voruntersuchungen • Herstellung/Modifikation kohlenstoffhaltiger, keramischer Membranen und Auswahl von Vorzugsvarianten • Testung der Membranvarianten mit Modellwässern • Evaluierung der Ergebnisse im Hinblick auf den Einsatz im halbtechnischen Maßstab (Projektphase 2) 					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt / An der Bornau 2 / 49090 Osnabrück / Tel. 0541/9633-0 / Fax 0541/9633-190 / http://www.dbu.de					

Ergebnisse und Diskussion

Den Schwerpunkt im vorliegenden Vorhaben bildete die Entwicklung von keramischen Funktionselementen für den Einsatz zur Reinigung von Prozesswasser aus der Produktion von Fischen in Aquakulturen. Diese keramischen Membranadsorber ermöglichen eine effiziente Filtration des Wassers bei simultaner Adsorption von darin enthaltenen gelösten Verunreinigungen in einem Prozessschritt.

Hierzu wurden diverse Muster auf Basis von Einkanalrohr-Membranen mit ausgewählten Kohlenstoff Präkursoren präpariert und im Labor bezüglich des Filtrations- und Beladungsverhaltens charakterisiert. Die Charakterisierung erfolgt vorerst mit Methylenblaulösungen. Zusätzlich wurden erste Filtrations- und Beladungsversuche mit drei relevanten Adsorptiven (Geosmin, 2-Methylisoborneol, 4-Chlorphenol) durchgeführt. Die ermittelten Beladungen lagen dabei für die vorliegenden Muster jeweils in der Größenordnung der (bzw. i. d. R. sogar höher als) in der einschlägigen Fachliteratur publizierten Daten für die Beladungskapazitäten kommerziell verfügbarer und sonstiger Aktivkohlen. In Abhängigkeit des verwendeten Kohlenstoff-Präkursor und des untersuchten Adsorptivs konnten bis zu 280 mg der Verunreinigungen auf pro Gramm Kohlenstoff in der Membran adsorbiert werden.

Ausgehend von den sehr guten Ergebnissen für die Einkanalrohr-Muster konnten bereits 19-Kanalelemente hergestellt werden, diese weisen eine um den Faktor 10 größere aktive Oberfläche auf.

Für die Testung der unterschiedlichen Membranelemente steht eine adaptierte und hinsichtlich des Funktionsumfangs flexible Versuchsanlage zur Verfügung. Diese Anlage ermöglicht es außerdem, die Regeneration der Membranen zu erproben. Die Grundlage für erste Versuche zur Regenerierung der beladenen Membranadsorber bildete eine thermische in situ-Behandlung mittels Dampf, welche viel versprechende Ergebnisse lieferte.

Die Erkenntnisse des vorliegenden Vorhabens liefern zudem umfangreichere Kenntnisse zu den Anforderungen, Spezifika und technischen Randbedingungen für die Anwendung der entwickelten Membranadsorptions-Systeme in der Aquakultur.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die ersten Zwischenergebnisse aus Projektphase eins werden auf den internationalen Messen IFAT und FILTECHA präsentiert. Hauptsächlich werden die Erkenntnisse aus der ersten Projektphase allerdings für den Entwurf der weiteren Arbeits- und Versuchspläne für die anschließenden Projektphasen zwei bzw. drei genutzt. Eine breitere öffentlichkeitswirksame Verbreitung der Ergebnisse erfolgt, wenn das gesamte Vorhaben abgeschlossen ist und die Tauglichkeit von keramischen Membranadsorbern für den Einsatz zur Aufbereitung von Prozesswasser aus Aquakulturen demonstriert werden konnte.

Fazit

Die hier beschriebenen Arbeiten bzw. die vorliegenden positiven Ergebnisse bilden die notwendigen Grundlagen für die weitere Betrachtung der innovativen Themenstellung und die Fortführung der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Ein Folgeprojekt mit dem Ziel, ausgewählte Membranadsorber-Varianten unter Praxisbedingungen vor Ort in den Anlagen der kooperierenden Partner aus dem Sektor Aquakultur zu testen und die anwendungsrelevanten Eigenschaften der Membranadsorber nach erfolgter Maßstabsübertragung zunächst bei Versuchen im halbttechnischen Maßstab zu optimieren, wird angestrebt. Erst ein solches Folgevorhaben kann auch belastbare Daten zur tatsächlichen Funktionalität und insbesondere zur Wirtschaftlichkeit der neu etablierten Verfahrensvariante liefern.

Inhalt

Projektkennblatt	1
1 Abbildungsverzeichnis	4
2 Tabellenverzeichnis	7
3 Abkürzungsverzeichnis	8
4 Zusammenfassung	9
5 Einleitung	10
6 Hauptteil	13
6.1 Erstellung eines Anforderungskatalogs und Voruntersuchungen	13
6.1.1 Erstellung eines konkretisierten Anforderungskatalogs für den Einsatz der Membranadsorptionssysteme in der Aquakultur	13
6.1.2 Entwicklung analytischer Methoden zum Nachweis der avisierten Zielsubstanzen in relevanten Konzentrationen	17
6.1.3 Aufnahme des Istzustandes für die Anwendungsfälle Quarantäne-, Hälterungs- und Haltungsbecken	18
6.1.4 Ingenieurtechnische Analyse zur verfahrenstechnischen Systemintegration der Membranadsorptionssysteme in Praxisanlagen	25
6.2 Herstellung/Modifikation kohlenstoffhaltiger keramischer Membranen und Auswahl von Vorzugsvarianten	26
6.2.1 Herstellung erster Testmuster keramischer Membranen für Laborversuche	26
6.2.2 Charakterisierung Werkstoff- und Bauteileigenschaften	28
6.2.3 Untersuchungen zur Ermittlung der Adsorptionskapazität und -kinetik für ausgewählte Zielsubstanzen im Labormaßstab	31
6.2.4 Auswahl und Herstellung entsprechender Vorzugsvarianten für den Einsatz im Labor- und halbtechnischem Maßstab	34
6.3 Testung Membranvarianten mit Modellwässern	35
6.3.1 Aufbau bzw. Adaption einer Versuchsanlage für die Testung der Membranen	35
6.3.2 Testung und Bewertung von Membranvarianten	41
6.3.3 Auswahl Membranvarianten für Tests mit Wässern der verschiedenen Anwendungsfälle	46
7 Fazit	48
8 Literaturverzeichnis	50
9 Anhang	I
9.1 Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an Flachmembranen	I
9.2 Abgeschiedene Masse Kohlenstoff für die hergestellten EKR	III
9.3 Ergebnisse der Stickstoffflussmessungen für die jeweiligen EKR-Träger bzw. die fertig beschichteten EKR IV	
9.4 Ergebnisse der Klarwasserflussmessungen für die beschichteten EKR	V
9.5 Ergebnisse der Beladungsversuche mit Methylenblau	VI

1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung zu den unterschiedlichen, definierten Anwendungsfällen für das Membranadsorptionssystem in der Aquakultur (wesentliche Prozessschritte und technische Komponenten/Anlagen für die Wasserreinigung).....	16
Abbildung 2:	Schematische Darstellung des Aufbaus der Anlage zur Hälterung von Frischfisch und Stören für die Kaviarproduktion des Partners WF am Standort Espenhain.....	20
Abbildung 3:	Schematische Darstellung des Aufbaus des für die weitergehenden Detailuntersuchungen ausgewählten Haltungskreislaufs in der Aquakultur-Kreislaufanlage am Standort Thierbach	21
Abbildung 4:	Detailansichten (Probenahmestellen) der Anlage zur Hälterung von Frischfisch des Partners WF am Standort Espenhain	22
Abbildung 5:	Detailansichten (Probenahmestellen) des ausgewählten Haltungskreislaufs in der Aquakultur-Kreislaufanlage am Standort Thierbach	23
Abbildung 6:	Ausgangskeramik – Trägermembran EKR (oben) sowie fertiger, infiltrierter Membranadsorber auf Basis eines EKR (unten)	28
Abbildung 7:	Masse an abgeschiedenem Kohlenstoff bei Einsatz von Präkursormaterial A in den gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante.....	29
Abbildung 8:	Ergebnisse der Bestimmung des Stickstoffflusses für die verwendeten Träger bzw. die mit Präkursormaterial A gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante	30
Abbildung 9:	Ergebnisse der Bestimmung des Klarwasserflusses für die mit Präkursormaterial A gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante.....	30
Abbildung 10:	Beispielergebnisse einer Klarwasserflussmessung für EKR C3200 (Präkursor C, 400 nm Unterbau) – Darstellung des Permeatflusses über der Zeit (Wassertemperatur 18 °C, Überströmungsgeschwindigkeit 2,5 m/s, TMP 2 bar)	31
Abbildung 11:	Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3140 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit (MB-Ausgangskonzentration 30 mg/l, Medium bei Raumtemperatur; Überströmungsgeschwindigkeit 4 m/s, TMP 2,8 bar)	33
Abbildung 12:	Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3174 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit (MB-Ausgangskonzentration 30 mg/l, Medium bei Raumtemperatur; Überströmungsgeschwindigkeit 4 m/s, TMP 2,8 bar)	34
Abbildung 13:	Adaptierte Versuchsanlage für die Testung der EKR-Membranadsorber (2 EKR mit max. 500 mm Länge)	36

Abbildung 14: Vereinfachtes RI-Fließschema der Versuchsanlage für die Testung der Membranadsorberelemente – einschließlich der Varianten für die Regenerierung durch Dampfspülung oder durch Spülung mit alkalischer Lösung	38
Abbildung 15: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3138 (Präkursor A, 400 nm Unterbau) mit Geosmin und 2-MIB – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit (Geosmin- und 2-MIB-Ausgangskonzentration jeweils 10 µg/l, Temperatur des Mediums 20...23 °C; Überströmungsgeschwindigkeit ca. 1 m/s,).....	43
Abbildung 16: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3139 (Präkursor A, 400 nm Unterbau) mit 4-CP – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit (Ausgangskonzentration ca. 30 mg/l, Temperatur des Mediums 19...23 °C; Überströmungsgeschwindigkeit ca. 1 m/s).....	44
Abbildung 17: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3177 (Präkursor B, 600 nm Unterbau) mit 4-CP – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit (Ausgangskonzentration ca. 210 mg/l, Temperatur des Mediums 20...23 °C; Überströmungsgeschwindigkeit ca. 1 m/s, TMP 3 bar).....	45
Abbildung 18: Ergebnisse des Tests der Regenerierung des mit 4-CP beladenen EKR C3177 im Heißdampfverfahren – Darstellung der Konzentration an 4-CP in den nacheinander aufgefangenen Kondensatproben	46
Abbildung 19: Erste Prototypen von Membranadsorbern auf Basis einer 19-Kanalgeometrie (C3431 und C3432; Präkursor Typ B, 600 nm Unterbau) mit Prüfgehäuse	47
Abbildung 20: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an mit Präkursormaterial A gefertigten Flachmembranen in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante.....	A I
Abbildung 21: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an mit Präkursormaterial B gefertigten Flachmembranen in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante.....	A I
Abbildung 22: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an mit Präkursormaterial C gefertigten Flachmembranen in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante.....	A II
Abbildung 23: Masse an abgeschiedenem Kohlenstoff bei Einsatz von Präkursormaterial B in den gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante.....	A III
Abbildung 24: Masse an abgeschiedenem Kohlenstoff bei Einsatz von Präkursormaterial C in den gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante.....	A III
Abbildung 25: Ergebnisse der Bestimmung des Stickstoffflusses für die verwendeten Träger bzw. die mit Präkursormaterial B gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante	A IV

Abbildung 26: Ergebnisse der Bestimmung des Stickstoffflusses für die verwendeten Träger bzw. die mit Präkursormaterial C gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante	A IV
Abbildung 27: Ergebnisse der Bestimmung des Klarwasserflusses für die mit Präkursormaterial B gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante.....	A V
Abbildung 28: Ergebnisse der Bestimmung des Klarwasserflusses für die mit Präkursormaterial C gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante.....	A V
Abbildung 29: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3133 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit.....	A VI
Abbildung 30: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3134 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit.....	A VI
Abbildung 31: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3146 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit.....	A VII
Abbildung 32: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3147 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit.....	A VII
Abbildung 33: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3206 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit.....	A VIII
Abbildung 34: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3207 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit.....	A VIII

2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wesentliche Anforderungen an das zu entwickelnde Membranadsorptionssystem (aus Sicht des potentiellen Anwenders im Sektor Aquakultur).....	13
Tabelle 2: Ergebnisse der Charakterisierung der allgemeinen Wasserqualität in der Fischhälterungs- bzw. Aquakultur-Kreislaufanlage (für ausgewählte Proben)....	23
Tabelle 3: Konzentrationen leichtflüchtiger organischer Verbindungen (Substanzgruppe der Geruchs- und Geschmacksstoffe) in ausgewählten Proben aus der Fischhälterungs- sowie Aquakultur-Kreislaufanlage (Bestimmung mittels SPME-GC/MS-Methode, entsprechend DIN 38407-41)	24
Tabelle 4: Schichtaufbau der verwendeten Trägermembranen.....	27
Tabelle 5: Charakteristika des für orientierende Adsorptionsversuche eingesetzten Farbstoffes Methylenblau [RÖMPP ONLINE, 2017A]	32
Tabelle 6: Technische Daten pH-Sensor Orbisint CPS11D.....	39
Tabelle 7: Leistungsdaten der Einkanal-Schlauchpumpe ECOLINE VC-360 der Firma ISMATEC	40
Tabelle 8: Charakteristika der für die Adsorptionsversuche unter Modellbedingungen im Labormaßstab eingesetzten Geruchs- und Geschmacksstoffe Geosmin und 2-MIB [RÖMPP ONLINE, 2017B BZW. C].....	41
Tabelle 9: Charakteristika des für die Adsorptionsversuche unter Modellbedingungen eingesetzten Desinfektionsmittels 4-CP [GESTIS STOFFDATENBANK, 2017].....	43

3 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
2-MIB	2-Methylisoborneol	-
4-CP	4-Chlorphenol	-
A bzw. 1	Phenolharz 0235DP (Präkursor)	-
B bzw. 2	Phenolharz FB 8001 (Präkursor)	-
C bzw. 3	eigensynthetisiertes Polyesterharz (Präkursor)	-
D _A	Außendurchmesser	mm
D _I	Innendurchmesser	mm
L	Länge	mm
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen	(µg/l)
Besch	Beschichtung	-
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf	mg/l
DOC	gelöst vorliegender organischer Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon)	mg/l
EKR	Einkanalrohr	-
FM	Flachmembranen	-
GC	Gaschromatographie	-
In	Infiltration	-
InVak	Vakuuminfiltration	-
MB	Methylenblau	-
MS	Massenspektrometrie	-
SPME	Festphasenmikroextraktion (Solid Phase Micro Extraction)	-
TMP	transmembrane Druckdifferenz	bar
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (Total Organic Carbon)	mg/l

4 Zusammenfassung

Den Schwerpunkt der Arbeiten im vorliegenden Vorhaben bildete die Entwicklung einer Herstellungsvariante für erste Muster kostengünstiger, stabiler und für den Einsatz in unterschiedlichen Anwendungsszenarien in der Aquakultur (Fischzucht und -haltung) speziell angepasster Membranadsorber auf Basis keramischer Membranen, d. h. von Funktionselementen, die eine effiziente Filtration des Prozesswassers bei simultaner Adsorption von darin enthaltenen gelösten Verunreinigungen in einem Prozessschritt ermöglichen.

Hierzu wurden diverse Muster auf Basis von EKR-Membranen mit ausgewählten Präkursoren präpariert (Optimierung der Abscheidung von Kohlenstoff in den Poren der Membran) und im Labor bezüglich des Filtrations- und Beladungsverhaltens (zunächst unter Nutzung eines Farbstoff-Modellsystems) charakterisiert. Zudem wurden erste Filtrations- und Beladungsversuche unter Einsatz der im avisierten Anwendungsfall relevanten Adsorptive (zweier Geruchs- und Geschmacksstoffe bzw. eines Desinfektionsmittels) durchgeführt. Die ermittelten Beladungen lagen dabei für die vorliegenden Muster jeweils in der Größenordnung der (bzw. i. d. R. sogar höher als) in der einschlägigen Fachliteratur publizierten Daten für die Beladungskapazitäten kommerziell verfügbarer und sonstiger Aktivkohlen. Ebenfalls wurden erste Versuche zur Regenerierung der beladenen Membranadsorber durchgeführt. Grundlage hierfür bildete eine thermische In situ-Behandlung mittels Dampf, welche ein erstes vielversprechendes Ergebnis lieferte.

Ausgehend von den sehr guten Ergebnissen für die EKR-Muster auf Basis zweier Präkursormaterialien (Typ A und B) mit jeweils unterschiedlichem Membranunterbau (400 nm bzw. 600 nm Porengröße), wurde die Präparationstechnik bereits auf die Herstellung von Membranadsorbern in 19-Kanalgeometrie übertragen (Faktor 10 an aktiver Oberfläche).

Als Ergebnis des vorliegenden Vorhabens liegen zudem umfangreichere Kenntnisse zu den Anforderungen, Spezifika und technischen Randbedingungen für die Anwendung der entwickelten Membranadsorptions-Systeme in der Aquakultur vor. Des Weiteren steht eine adaptierte und hinsichtlich des Funktionsumfangs flexible Versuchsanlage für die Testung unterschiedlicher Membranelemente zur Verfügung. Hinsichtlich der Entwicklung und Validierung analytischer Methoden zum Nachweis der relevanten Adsorptive wurden erste Erfahrungen gesammelt. Hier sind weitere Entwicklungsarbeiten in Kooperation mit externen Partnern vorgesehen.

Es wird empfohlen, in weiterführenden Versuchsreihen die ausgewählten Membranadsorber-Varianten unter Praxisbedingungen vor Ort in den Aquakultur-Anlagen der Partner zu testen. Des Weiteren muss die Optimierung der Membranadsorber sowie der entsprechenden Versuchsbedingungen für den Einsatz im halbtechnischen Maßstab erfolgen. Hierfür sind u. a. die Dimensionierung und der Bau einer Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab notwendig. Die durch die DBU geförderten Projektpartner (FKZ: AZ 32210) waren:

- Westsächsische Hochschule Zwickau
- Eilenburger Elektrolyse – und Umwelttechnik GmbH
- Wermsdorfer Fisch GmbH

5 Einleitung

Die Produktion von Fischen in Aquakulturen hat sich zu einem weltweit bedeutenden, tendenziell weiter stark wachsenden Industriezweig mit ausdifferenzierten Prozess- und Zulieferketten entwickelt (Produktion und Aufzucht von Setzlingen, Fischmast, Veredlung, Futter- und Wasserlogistik usw.). Vor diesem Hintergrund treten bestimmte umweltrelevante Problemstellungen dieses Zweiges der Fischwirtschaft auch in der öffentlichen Diskussion verstärkt in den Vordergrund:

- der Frischwasserbedarf der technischen Anlagen („Off-Flavour“-Problematik)
- Verunreinigungen des Wassers mit Chemikalien und Tierarzneimitteln.

Der erstgenannte Punkt ist insbesondere für den Betrieb von geschlossenen Kreislaufanlagen eine wichtige Fragestellung. Die Anreicherung von bestimmten organischen Verbindungen führt dazu, dass die schlachtreifen Tiere einen erdigen bzw. muffigen Geschmack („Off-Flavour“) annehmen, der eine wirtschaftliche Verwertung aufgrund der fehlenden Kundenakzeptanz nahezu unmöglich macht. Die Elimination der „Off-Flavour“-Komponenten unter Nutzung von konventionell eingesetzten Wasserbehandlungs- und -aufbereitungsverfahren (Flockung, Sedimentation, Filtration) ist nahezu unmöglich. Auch viele – unter anderem im Trinkwassersektor gebräuchliche – Oxidationsmittel (wie freies Chlor, Chlordioxid und Kaliumpermanganat) wirken kaum effektiv. [SMITH ET AL., 2008] Lediglich für den Einsatz von Ozon und für weitere Prozesse, die die Bildung von Hydroxylradikalen begünstigen (so genannte Advanced Oxidation Processes – AOP; z. B. die Kombination von Ozon und Wasserstoffperoxid sowie die gleichzeitige Applikation von UV-Strahlung) werden positive Ergebnisse – sowohl für den Anwendungssektor Trinkwasseraufbereitung als auch für Oberflächenwasser (zusammengefasst u. a. in [ANTONOPOULOU ET AL., 2014]) – beschrieben sowie speziell auch Untersuchungen an Wässern aus Aquakultur-Kreislaufanlagen [KLAUSEN & GRØNBORG, 2010].

Aufgrund dieser Tatsachen ist der Stand der Technik zur Behebung dieses Problems daher heute die mehrtägige sogenannte „Hälterung“ der schlachtreifen Tiere, d. h. die Fische werden in Becken mit ständigem Wasseraustausch und ohne weitere Futterzugabe gehalten. Der dabei notwendige Einsatz großer Mengen an Frischwasser in Trinkwasserqualität ist ressourcen- und kostenintensiv – insbesondere auch wegen sekundärer Faktoren wie der notwendigen Erwärmung und Konditionierung des eingesetzten Wassers.

In Bezug auf den Chemikalieneinsatz ist in Deutschland und der EU dagegen bereits ein vergleichsweise hoher Standard erreicht, z. B. ist die Nutzung von Stoffen mit vermuteter kanzerogener und mutagener Wirkungen wie Malachitgrün [SRIVASTAVA ET AL., 2004], Chloramphenicol oder Nitrofurane verboten. Dennoch stellt z. B. die Antibiotikaaanwendung, verbunden mit deren Eintrag in die aquatische Umwelt bzw. direkt in die menschliche Nahrungskette, eine ernstzunehmende Herausforderung bei der Intensivfischhaltung in Aquakulturen dar (vgl. [SAPKOTA ET AL., 2008], [COLE ET AL., 2009]), wie die aktuell verfügbaren Daten des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit zeigen (Jahresberichte zum

Nationalen Rückstandskontrollplan (NRKP) und Einfuhrüberwachungsplan (EÜP) für Lebensmittel tierischen Ursprungs [WWW.BVL.BUND.DE, 2014]).

Vor diesem Hintergrund bestand die Zielstellung des Vorhabens in der Entwicklung eines innovativen Verfahrens zur Abtrennung von teils nur in Spurenkonzentrationen in den Prozesswässern der Aquakultur vorkommenden chemischen Verbindungen, die A) das „Off-Flavour“-Problem verursachen (Geschmacksstoffe) bzw. B) nach der medikamentösen Behandlung der Tiere im Prozesswasser zurückbleiben. Funktionales Kernelement zur Realisierung dieser Aufgaben war ein Membranadsorbersystem, das aufbauend auf den Ergebnissen des DBU-Projektes „Anorganischer Membranadsorber“ (Kennzeichen: AZ 2869523) im Rahmen dieses Vorhabens weiterentwickelt wurde und in ersten Tests unter Modellbedingungen charakterisiert wurde. Dazu war es zu Beginn notwendig, das im genannten vorangegangenen Projekt erfolgreich entwickelte Membranadsorbersystem an die hier relevanten Stoffe anzupassen und zu erproben. In diesem Kontext wurden auch die Methodik der Nachweisführung sowie die Analytik der relevanten Stoffe weiterentwickelt. Ziel war die Ableitung gewisser, in diesem Bereich der Lebensmittelproduktion grundsätzlich anwendbarer Standards.

Nach einer Überprüfung der Trennleistungen der neuen Membranadsorber im Labormaßstab (Einkanalrohr, 10 mm Außendurchmesser, 250 mm Länge) wurde die Herstellungsweise der Vorzugsvariante aus der Serie der Labormuster auf ein erstes Membranmuster in Mehrkanalgeometrie (19-Kanalrohr, Länge 250 mm) übertragen. Aufgrund des Nachweises der Übertragbarkeit der Herstellungstechnik wurde ein technologischer Grundstein für die weitere Entwicklung des Gesamtverfahrens gelegt.

Im Projekt wurden folgende Aufgabenschwerpunkte bearbeitet:

1. Erstellung eines Anforderungskatalogs und Voruntersuchungen
 - Erstellung Anforderungskatalog (Auswahl relevanter Stoffgruppen, Angaben zu Konzentrationsbereichen)
 - Entwicklung analytischer Methoden zum Nachweis der avisierten Zielsubstanzen in relevanten Konzentrationen
 - Aufnahme des Istzustandes für die Anwendungsfälle Quarantäne-, Hälterungs- und Haltungsbecken
 - Ingenieurtechnische Analyse zur verfahrenstechnischen Systemintegration der Membranadsorptionssysteme in Praxisanlagen
2. Herstellung/Modifikation kohlenstoffhaltiger keramischer Membranen und Auswahl von Vorzugsvarianten
 - Herstellung erster Testmuster (Variation Geometrie/Fläche, Oberflächeneigenschaften, Porosität, Hydrophobie) keramischer Membranen für Laborversuche
 - Charakterisierung Werkstoff- und Bauteileigenschaften (bubble-point, Berstdruckanalyse etc.)
 - Untersuchungen zur Ermittlung der Adsorptionskapazität und -kinetik für ausgewählte Zielsubstanzen im Labormaßstab

- Auswahl und Herstellung entsprechender Vorzugsvarianten für den Einsatz im Labor- und halbtechnischem Maßstab
3. Testung Membranvarianten mit Modellwässern
 - Aufbau bzw. Adaption einer Versuchsanlage für die Testung der Membranen
 - Testung und Bewertung von Membranvarianten
 - Auswahl Membranvarianten für Tests mit Wässern der verschiedenen Anwendungsfälle
 4. Erstellung Abschlussbericht Phase 1 und Evaluierung der Ergebnisse im Hinblick auf Projektphase 2

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten im Detail beschrieben.

6 Hauptteil

6.1 Erstellung eines Anforderungskatalogs und Voruntersuchungen

6.1.1 Erstellung eines konkretisierten Anforderungskatalogs für den Einsatz der Membranadsorptionssysteme in der Aquakultur

Auf Basis umfangreicher Recherchen und der intensiven Kommunikation mit Vertretern der Branche, wurden – bereits in der Planungsphase für das vorliegende Vorhaben – insgesamt drei potentielle Anwendungsfälle/-szenarien für den Einsatz der im Rahmen des Projektes entwickelten Membranadsorptionssysteme in der Aquakultur (mit Fokus auf geschlossene Kreislaufanlagen) definiert:

- Entfernung von „Off-Flavour“ verursachenden organischen Verbindungen aus Hälterungsbecken in Kreislaufanlagen, Zielsubstanzen (Adsorptive): Geosmin, Methylisoborneol (MIB)
- Entfernung von Desinfektionsmitteln bzw. Arzneistoffen aus Einzelbecken (Fokus: nachgeschaltete Behandlung zur Entfernung überschüssiger/nicht verbrauchter Reste des Hilfsstoffes zur Krankheitsbekämpfung aus Spül- und Abwässern), Zielsubstanzen (Adsorptive): Formalin, Chloramin T (Handelsname HALAMID®); ggf. auch Chlorphenol/-kresol, Antibiotika, Fungizide
- Entfernung unterschiedlicher, sich in unerwünschtem Maße anreichernder organischer Verbindungen im Bypass aus dem Wasser der Haltungskreisläufe; Zielsubstanzen (Adsorptive): neben den bereits genannten, ggf. auch Huminstoffe, Färbungen hervorrufoende Verbindungen etc.

Abbildung 1 gibt einen Überblick über wesentliche, für die Wassereinigung in der Aquakultur für die entsprechenden Anwendungsfälle relevanten Prozesse und üblicherweise eingesetzte Anlagenkomponenten sowie die Varianten der Einbindung des Membranadsorptionssystems in die entsprechenden Kreisläufe.

In enger Abstimmung mit den bereits seit vielen Jahren im Sektor Aquakultur tätigen gewerblichen Partnern wurde eine weitere Detaillierung der relevanten Randbedingungen vorgenommen sowie ein konkretisierter Anforderungskatalog formuliert. Wesentliche Aspekte dazu sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Wesentliche Anforderungen an das zu entwickelnde Membranadsorptionssystem (aus Sicht des potentiellen Anwenders im Sektor Aquakultur)

<u>prinzipielle Anforderungen an das zu entwickelnde System:</u>
<ul style="list-style-type: none">• für eine sinnvolle Integration in der Gesamtanlage notwendiger Durchsatz ist abhängig von der konkreten Anwendung und der Betriebsführung (i. d. R. Auslegung einer Teilstrombehandlung zweckmäßig); beträgt zwischen minimal ca. 100...250 l/h (Aquakultur-Kreislaufanlage; in Kombination mit weiteren Behandlungsstufen) und bis zu 1...2 m³/h (mehrere Becken in einer Hälterungsanlage; bei deutlicher Reduktion des Brauchwasservolumenstroms)• in Abhängigkeit von der Prozessführung (z. B. Kombination aus mechanischer und biologischer Reinigungsstufe in Aquakultur-Kreislaufanlagen) in unterschiedlichem Maße partikuläre bzw. kolloidale Verunreinigungen zu erwarten, ebenso wie Konkurrenzeffekte (reduzierte Beladungskapazität für die relevanten Zielsubstanzen) aufgrund unspezifischer Adsorption von (organischen) Verunreinigungen → ggf. Vorbehandlung (z. B. Einsatz von Trommelfiltern, Mikroflotation oder Mikrofiltrationsmembranen) zwingend notwendig (Abtrennung von Mikroorganismen/extrazellulären polymeren Substanzen (EPS), die zur Bildung von Deckschichten auf der Membranoberfläche führen; Reduktion der Konzentration natürlicher organischer Materie (NOM), die unspezifisch adsorbiert wird)

Tabelle 1 (Fortsetzung): Wesentliche Anforderungen an das zu entwickelnde Membranadsorptionssystem (aus Sicht des potentiellen Anwenders im Sektor Aquakultur)

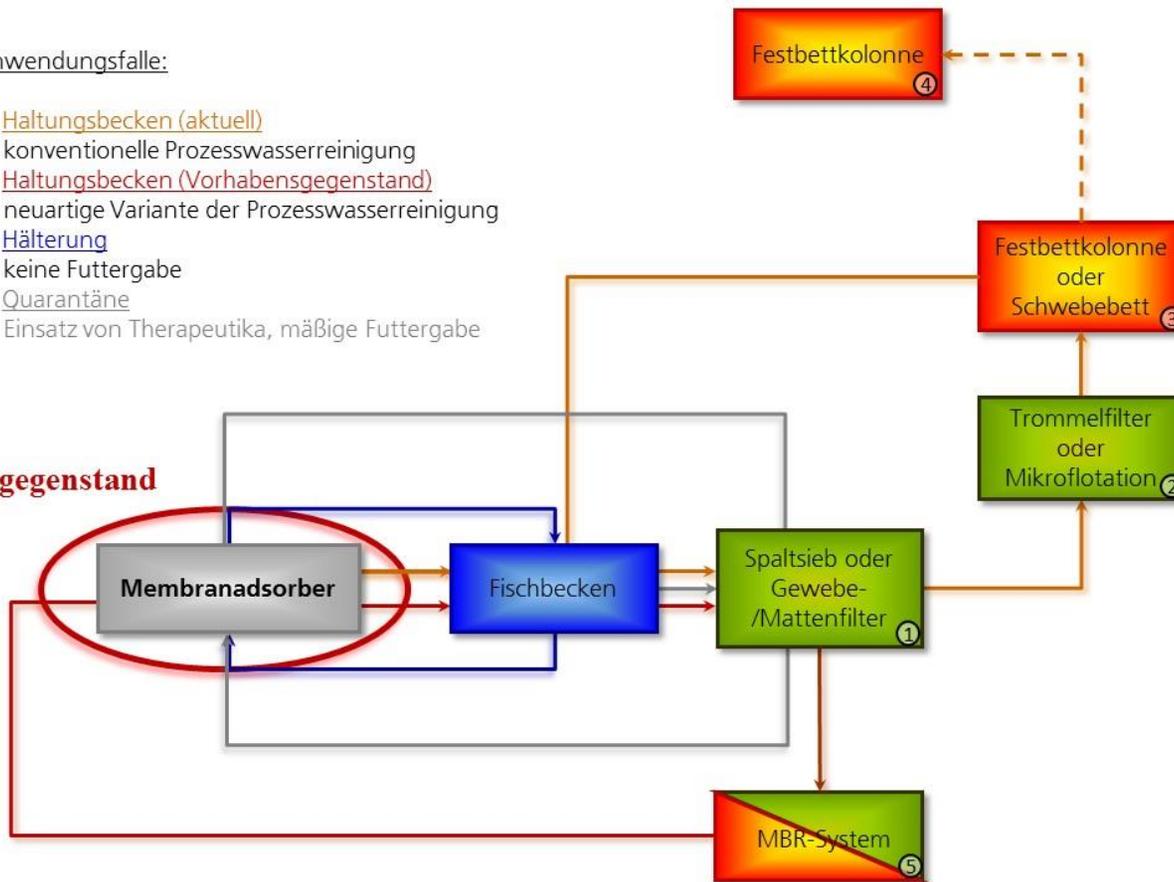
anwendungsfallsspezifische Anforderungen:		
relevante Stoffgruppen (Adsorbentien)	relevante Verbindungen (Beispiele)/ typische Konzentrationsbereiche	Bemerkungen
Geruchs- und Geschmacksstoffe („Off-Flavour“ verursachende, organische Verbindungen)	<ul style="list-style-type: none"> • primäres Interesse gilt (aufgrund der Häufigkeit/Wahrscheinlichkeit des Vorkommens in den Aquakultur-Kreisläufen) den Komponenten 2-Methylisoborneol (2-MIB) und Geosmin (Metaboliten von Mikroorganismen, wie Cyanobakterien oder Actinomyceten) • tatsächliche Belastung der relevanten Wässer schwer abschätzbar, da nur begrenzt Daten vorliegend (vgl. Abschnitt 6.1.3) • aufgrund der relevanten Auswirkungen (Anreicherung diverser, die sensorische Qualität der Produkte beeinträchtigender Substanzen in unterschiedlichem Maße im Fett- und Muskelgewebe der Fische) bereits minimale Spurenkonzentrationen von Interesse: < 10 ng/l der jeweiligen Einzelsubstanzen 	<ul style="list-style-type: none"> • insbesondere relevant für die Betrachtungen zum Anwendungsszenario „Hälterung“ • auch für den Gesamtbetrieb der Kreislaufanlage (präventive Behandlung, Verhinderung einer Anreicherung der Substanzen im Gewebe der Fische) von Interesse (Rahmenbedingungen dabei prinzipiell entsprechend dem Szenario „Haltungsbecken“)
Desinfektionsmittel	<ul style="list-style-type: none"> • je nach Anwendungsfall (Behandlung von Tieren, Desinfektion von Ausrüstungsgegenständen) unterschiedliche Chemikalien und Konzentrationen relevant • aktuell Fokussierung auf Chlororganika (u. a. Chloramin T und Chlorphenole) in Konzentrationen von wenigen 10 mg/l bis zu einigen 100 mg/l • perspektivisch Betrachtung von formaldehydhaltigen Lösungen (mit Konzentrationen bis zu einigen g/l) 	<ul style="list-style-type: none"> • relevante Rahmenbedingungen zusammengefasst unter dem Szenario des Anwendungsfalls „Quarantäne“ (d. h. die Behandlung der betroffenen Tiere erfolgt in separaten Einheiten) • zusätzlich Varianten der Behandlung von separat gesammelten Prozesswässern (z. B. nach routinemäßigen Desinfektionsbehandlungen der Becken und Ausrüstungsgegenstände vor Neubesatz) zu betrachten
diverse organische Substanzen, die z. B. Färbungen des Wassers bedingen	<ul style="list-style-type: none"> • i. d. R. nicht näher klassifizierte (mit Ausnahme bekannter Effekte durch über das Fischfutter oder andere Zugabestoffe eingetragene Huminstoffe) • gelöste Verbindungen von primärem Interesse (kolloidale und partikuläre Verunreinigungen werden in anderen Prozessstufen abgetrennt) • u. a. auch Metaboliten der ubiquitären bzw. im Wasserreinigungsprozess (biologische Stufe) zum Einsatz kommenden Mikroorganismen • zusammenfassend quantifiziert über den TOC-Wert (ggf. in Kombination CSB-Messungen) • definitive Aussagen zum relevanten Konzentrationsbereich erst bei Konkretisierung möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • perspektivisch insbesondere relevant für den Anwendungsfall „Haltungsbecken“ (Anreicherung organischer Verbindungen aufgrund der Kreislaufführung)

Aufgrund der aktuell begrenzten Relevanz für die beteiligten Partner aus der Aquakulturbranche (strikte Vermeidungsstrategien) wurde die Substanzgruppe der Therapeutika (Tierarzneimittel) hier nicht näher betrachtet.

Anwendungsfälle:

- Haltungsbecken (aktuell)
konventionelle Prozesswasserreinigung
- Haltungsbecken (Vorhabensgegenstand)
neuartige Variante der Prozesswasserreinigung
- Hälterung
keine Futtergabe
- Quarantäne
Einsatz von Therapeutika, mäßige Futtergabe

Vorhabensgegenstand



- ① mechanische Grobreinigung (Abtrennung partikulärer Verunreinigungen, wie Futterreste, Fischkot)
- ② mechanische Feinreinigung (Abtrennung feinpartikulärer und kolloidaler Verunreinigungen)
- ③ Nitrifikation unter aeroben Bedingungen ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$)
- ④ Denitrifikation unter anaeroben Bedingungen – i. d. R. im Teilstrom ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$)
- ⑤ Kombination aus biologischer Reinigung (direkter Abbau von Ammonium) und mechanischer Feinreinigung

Abbildung 1: Schematische Darstellung zu den unterschiedlichen, definierten Anwendungsfällen für das Membranadsorptionssystem in der Aquakultur (wesentliche Prozessschritte und technische Komponenten/Anlagen für die Wasserreinigung)

6.1.2 Entwicklung analytischer Methoden zum Nachweis der avisierten Zielsubstanzen in relevanten Konzentrationen

Als gängige und vielfach erprobte Methode zur Quantifizierung von Geruchs- und Geschmacksstoffen in wässrigen Medien kommt die Massenspektrometrie nach gaschromatographischer Trennung der relevanten Einzelsubstanzen zum Einsatz. Aufgrund der i. d. R. geforderten sehr niedrigen Nachweisgrenzen ist zudem eine Anreicherung der Einzelkomponenten erforderlich. Hierzu wurde die Festphasen-Mikroextraktionstechnik (Solid Phase Micro Extraction...SPME) – durchgeführt im Gasraum über der Wasserprobe nach entsprechender Vorbereitung (Zugabe von Natriumchlorid) – etabliert. Ein entsprechendes Verfahren für die Analytik von insgesamt 25 leichtflüchtigen organischen Verbindungen – darunter, neben den hier relevanten Geruchs- und Geschmacksstoffen (Geosmin und 2-MIB), Halogenkohlenwasserstoffe, Trihalogenmethane etc. – in Trink-, Grund- und Oberflächenwässern ist detailliert beschrieben in [DIN 38407-41, 2011] (vgl. dazu auch [WASSERCHEMISCHE GESELLSCHAFT, 2011]) bzw. in dem – hinsichtlich des betrachteten Stoffumfangs und der möglichen Matrices nochmals entscheidend erweiterten – aktuell gültigen Nachfolgedokument [DIN EN ISO 17943, 2016].

Da das entsprechende Verfahren gekennzeichnet ist durch einen vergleichsweise hohen technischen Aufwand, lag der Fokus der Betrachtungen im vorliegenden Vorhaben auf Möglichkeiten, die entsprechende Analytik zu modifizieren (robuste Varianten für die vor Ort-Analytik, kostengünstige Alternativen mit verkürzten Analysezeiten etc.). Da jedoch letztendlich, auch aufgrund der Praxisrelevanz (extrem niedrige Geruchs- und Geschmacksschwellen in Produkten für den menschlichen Verzehr) die sehr niedrigen Nachweisgrenzen einzuhalten sind, konnten bisher keine zuverlässigen Methoden etabliert werden, die dafür geeignet sind, das genannte Analyseverfahren grundsätzlich abzulösen. Mit dem Ziel der Vereinfachung der Probenahme und insbesondere der Vermeidung von Falsch-, d. h. Minderbefunden (Verlust leichtflüchtiger Verbindungen während Lagerung und Transport der Proben) wurden erste Tests zum Einsatz der manuellen SPME zur unmittelbaren Anreicherung der Analyten aus den wässrigen Medien (noch vor Ort) durchgeführt. Parallel dazu erfolgten auch erste Untersuchungen zur Adaption der GC-MS-Methodik (beim Partner IKTS). Zusätzlich erfolgte die Absicherung und Validierung von Einzelmessdaten durch den Vergleich mit Ergebnissen eines beauftragten externen Labors (vgl. Abschnitt 6.1.3). Für die Analyse der Proben aus den Versuchen mit Modelllösungen im Labormaßstab (vgl. Abschnitt 6.3.2) wurde allerdings – u. a. auch aufgrund des entsprechenden Probenaufkommens – weiterhin auf die vollautomatisierte Analytanreicherung in Kombination mit der GC/MS zurückgegriffen. Die Messungen erfolgten in Kooperation mit dem Institut für Wasserchemie der Technischen Universität Dresden.

Gegenüber den chromatographischen Analysemethoden bieten photometrische Messmethoden diverse Vorteile – u. a. sind sie in der Regel kostengünstiger (da apparativ weniger aufwendig), direkt vor Ort durchführbar und liefern schnelle, belastbare Aussagen zur Analytkonzentration in den wässrigen Medien. Zudem ist der Umgang mit diesen Messmethoden

den potentiellen Anwendern aus dem Sektor Aquakultur i. d. R. vertraut (Nutzung von Küvetten- und Fertigtestsätzen für die Bestimmung von N- und P-haltigen Verbindungen im Rahmen der Prozesskontrolle und Wasserqualitätsüberwachung). Für die Analytik der chlorhaltigen Verbindungen aus der Substanzgruppe der Desinfektionsmittel kommt beispielsweise die auf dem Einsatz von Dipropyl-p-phenylendiamin (DPD), das mit (in schwach saurer Lösung freiem oder in Anwesenheit von Kaliumiodid auch gebundenem) Chlor zu einem rotvioletten Farbstoff reagiert, beruhende Nachweisreaktion in Frage.

Die Bestimmung der in den durchgeführten Versuchen im Labormaßstab zum Einsatz kommenden Modellsubstanz 4-Chlorphenol erfolgte in Anlehnung an das in [DIN 38409-16, 1984] beschriebene Verfahren (Bestimmung des Phenol-Index). Die angewendete Methode basiert auf der Bildung von Antipyryrinfarbstoffen durch Phenole (und anderen oxidativ-kuppelungsfähigen Verbindungen) in alkalischer Lösung mit 4-Aminoantipyrin in Anwesenheit von Kaliumhexacyanoferrat(III). Die Bestimmung der Farbstoffkonzentration erfolgte photometrisch bei einer Wellenlänge von 510 nm.

Parallel wurden umfangreiche Untersuchungen zur Validierung der instrumentell aufwendigeren Bestimmung der Halogenverbindungen mittels AOX-Methode (vgl. [DIN EN ISO 9562, 2005]) durchgeführt. Diese basiert auf der Kombination aus Adsorption der relevanten halogenhaltigen Analyten an Aktivkohle, die in Reinsauerstoffatmosphäre verbrannt wird. Die Quantifizierung erfolgt durch argentometrische Bestimmung der Halogenidionen.

In den bisher durchgeführten Untersuchungen zur Charakterisierung der Membranadsorber waren ausschließlich Modellwässer relevant. Besondere Aufmerksamkeit gilt jedoch – insbesondere auch in Hinblick auf die Weiterentwicklung der analytischen Methoden – möglichen Querempfindlichkeiten und Störungen der analytischen Bestimmung durch in den Realwässern enthaltene weitere organische und anorganische Verbindungen. Erste Untersuchungen zur qualitativen und quantitativen Beurteilung von Matrixeinflüssen wurden bereits durchgeführt. Diese werden insbesondere in weiterführenden Versuchen von Interesse sein.

6.1.3 Aufnahme des Istzustandes für die Anwendungsfälle Quarantäne-, Hälterungs- und Haltungsbecken

Der Vorhabenspartner Wermsdorfer Fisch GmbH (WF) betreibt am Standort Espenhain eine Anlage zur Hälterung und Veredlung von Fischprodukten. Hier werden jährlich große Mengen Frischfisch (u. a. Karpfen, Regenbogen- und Lachsforelle, Saibling) verarbeitet. Zudem bestehen entsprechende Kapazitäten für die Produktion und Verarbeitung von Störkaviar. Einen Überblick über den prinzipiellen Aufbau der technischen Anlage gibt Abbildung 2, in der auch Angaben zu den wesentlichen Betriebsbedingungen und -parametern zusammengefasst sind.

In unmittelbarer räumlicher Nähe im sächsischen Thierbach befindet sich eine Aquakultur-Kreislaufanlage, die im November 2006 in Betrieb genommen wurde und ursprünglich hauptsächlich der Produktion von Setzlingen (Zander, Stör etc.) für die umfangreichen Teichwirtschaftsanlagen der kooperierenden regionalen Partner sowie auch überregionaler Kunden

dient. Die Anlage ist zudem mit einer sehr umfangreichen Anlagentechnik für die Wasserreinigung und -konditionierung ausgestattet und ist – aufgrund des flexiblen Anlagenkonzeptes (Möglichkeit der Trennung einzelner Kreisläufe) – prädestiniert für die Durchführung von begleitenden Forschungs- und Entwicklungsthemen. Die für den Anlagenbetrieb verantwortliche Fisch + Wasser Oelzschau GmbH kooperiert eng u. a. mit dem Partner WF. Abbildung 3 zeigt schematisch einen für weitergehende Untersuchungen ausgewählten Haltungskreislauf. Besonderheit ist hier, dass neben der Reduktion der stickstoffhaltigen Verbindungen (Nitrifikation) in einem Rieselstromreaktor als zusätzliche technische Komponenten für die Wasseraufbereitung ein Membranbioreaktor (MBR) im Teilstrombetrieb betrieben wird.

An beiden Standorten liegen ideale Bedingungen für die ersten Studien im Rahmen des vorliegenden Vorhabens sowie insbesondere auch (über die aktuell abgeschlossene Projektphase hinaus) für erste Anwendungsuntersuchungen der neu entwickelten Membranadsorber unter Praxisbedingungen vor.

Es lagen bereits im Vorfeld des vorliegenden Vorhabens umfangreiches, im Rahmen der Eigenüberwachung des Anlagenbetriebs erstelltes Datenmaterial (sukzessive ergänzt auch während der Vorhabenslaufzeit) sowie auch vollständige technische Dokumentationen für die einzelnen Anlagenkomponenten – insbesondere für die Aquakultur-Kreislaufanlage – vor. Dazu zählen u. a. Prüfberichte eines externen Labors zur Charakterisierung des in der Hälterungsanlage des Partners WF in Espenhain genutzten Grundwassers, die Zusammenstellung von Ergebnissen der regelmäßig in Eigenregie durchgeführten photometrischen Bestimmungen relevanter Wasserparameter (u. a. Ammonium-, Nitrit- und Nitrat- sowie Phosphat-Konzentrationen) in den Teilströmen des Haltungskreislaufs sowie zur Bilanzierung der Feststoffgehalte (partiell abgetrennte Biomasse in MBR etc.) im Gesamtsystem der Aquakultur-Kreislaufanlage am Standort Thierbach.

Diese Unterlagen wurden gesichtet, hinsichtlich der für das vorliegende Vorhaben relevanten Angaben zusammengefasst und ausgewertet und durch weitere Untersuchungen der Partner gezielt ergänzt.

In *Abbildung 4* und *Abbildung 5* sind die Teilbereiche der beiden Anlagen dargestellt, aus denen für die weitergehenden Untersuchungen Proben entnommen wurden. Für die Hälterungsanlage waren insbesondere die Parameter des nach den Einzelbecken in einem zentralen Kanal gesammelten Abwassers von Interesse. Für den Aquakultur-Kreislauf wurden das Wasser im Haltungsbecken sowie das Permeat (aus dem nachgeschalteten Pufferbehälter) und das Retentat aus dem MBR-Prozess jeweils separat betrachtet.

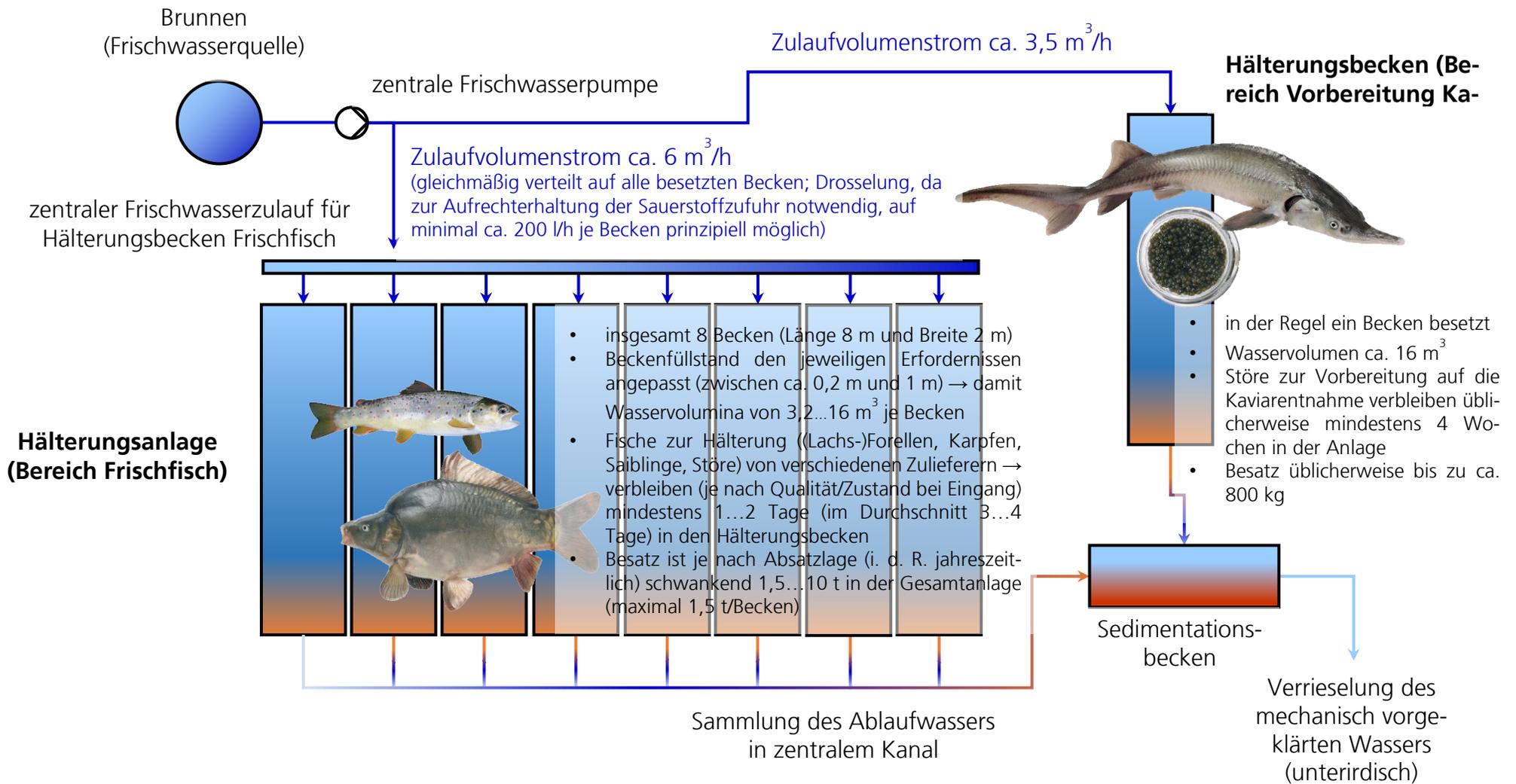


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Aufbaus der Anlage zur Hälterung von Frischfisch und Stören für die Kaviarproduktion des Partners WF am Standort Espenhain

Nitrifikation im Rieselstromreaktor (Kooperation mit DAS Environmental Expert GmbH)

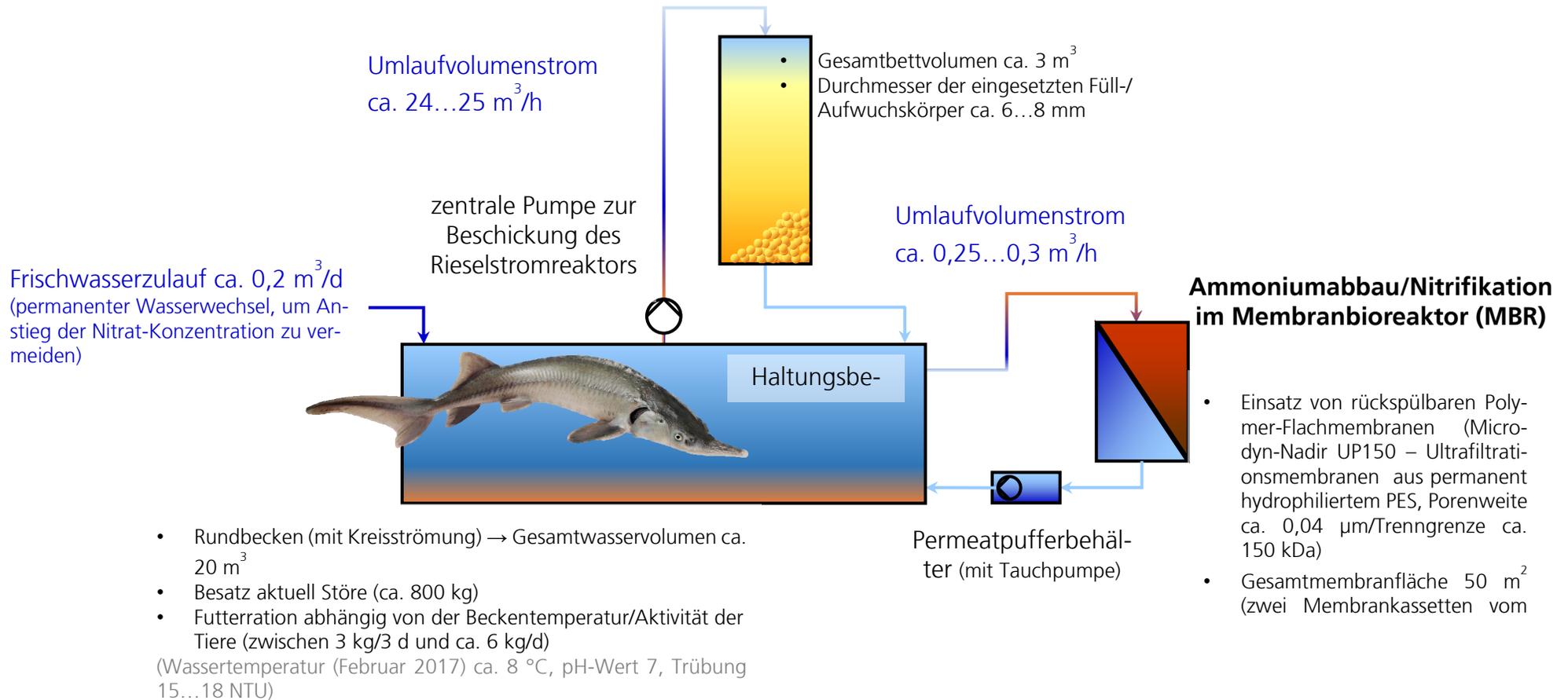


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Aufbaus des für die weitergehenden Detailuntersuchungen ausgewählten Haltungskreislaufs in der Aquakultur-Kreislaufanlage am Standort Thierbach



Gesamtansicht Halterungsanlage
(Bereich Frischfisch)



Abbildung 4: Detailansichten (Probenahmestellen) der Anlage zur Halterung von Frischfisch des Partners WF am Standort Espenhain



Blick in den MBR

Gesamtansicht Haltungskreislauf
(mit Rundbecken, Rieselstromreaktor und MBR)



Gesamtansicht MBR
(angeschlossen im Bypass am Haltungsbecken)



Abbildung 5: Detailansichten (Probenahmestellen) des ausgewählten Haltungskreislaufs in der Aquakultur-Kreislaufanlage am Standort Thierbach

In Tabelle 2 sind ausgewählte Ergebnisse der durch die Partner WHZ und IKTS durchgeführten Untersuchungen für Probenmaterial aus den beiden Anlagen zusammengefasst. Für die Analyse der ionischen Verbindungen in den wässrigen Medien kamen sowohl photometrische Methoden (Firma Merck; Partner WHZ) als auch ionenchromatographische Verfahren (Partner IKTS) zum Einsatz.

Tabelle 2: Ergebnisse der Charakterisierung der allgemeinen Wasserqualität in der Fischhälterungs- bzw. Aquakultur-Kreislaufanlage (für ausgewählte Proben)

Probenbezeichnung Anlage/Entnahmestelle	Hälterungsanlage/ zentraler Sammelkanal	Kreislaufanlage/ Haltungsbecken	Kreislaufanlage/ Permeat MBR
<u>physiko-chemische Parameter:</u>			
pH-Wert	7,40	7,51	7,84
Leitfähigkeit (25 °C)	1.565 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1.214 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1.209 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Trübung (NTU)	5,37	1,89	0,12
<u>Summenparameter relevante organische/oxidierbare Substanzen:</u>			

chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), homogenisierte Probe	0,74 mg/l	16,63 mg/l	4,95 mg/l
gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (TOC)	0,21 mg/l	5,76 mg/l	2,71 mg/l
Probenbezeichnung Anlage/Entnahmestelle	Hälterungsanlage/ zentraler Sammelkanal	Kreislaufanlage/ Haltungsbecken	Kreislaufanlage/ Permeat MBR
<u>anionische Verbindungen (bestimmt mittels Photometrie und/oder Ionenchromatographie):</u>			
Ammonium NH ₄ ⁺	0,26 mg/l	0,29 mg/l	n. n. (< 0,07 mg/l)
Nitrat NO ₃ ⁻	n. n. (< 5 mg/l)	111 mg/l	108 mg/l
Nitrit NO ₂ ⁻	n. n.	0,62 mg/l	n. n.
Phosphat PO ₄ ³⁻	n. n.	8,44 mg/l	7,76 mg/l
Sulfat SO ₄ ²⁻	-	254 mg/l	255 mg/l
Chlorid Cl ⁻	-	128 mg/l	128 mg/l
<u>kationische Verbindungen (bestimmt mittels Ionenchromatographie):</u>			
Natrium Na ⁺	31,4 mg/l	74,3 mg/l	75,4 mg/l
Kalium K ⁺	2,35 mg/l	9,50 mg/l	9,57 mg/l
Calcium Ca ²⁺	335 mg/l	150 mg/l	152 mg/l
Magnesium Mg ²⁺	23,8 mg/l	21,1 mg/l	21,4 mg/l

Auch bei im Abstand von mehreren Wochen entnommenen Proben wichen die Daten nicht signifikant von den hier dokumentierten ab.

Im Gegensatz zur Vielzahl der Daten für die allgemeinen Wasserqualitätsparameter (Konzentrationen stickstoffhaltiger Verbindungen, Phosphat-Gehalte, Feststoffanteile, Gehalte organischer Verbindungen etc.) lagen im Vorfeld des Vorhabens keine Informationen zu Konzentrationen von relevanten Geruchs- und Geschmacksstoffen in den betrachteten Medien vor. Zusätzlich zu eigenen, auf die Substanzen Geosmin und 2-MIB fokussierten Untersuchungen wurde ein externes Labor (Firma Südsachsenwasser GmbH, Chemnitz) mit der Untersuchung ausgewählter Wasserproben aus den beiden Anlagen beauftragt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der umfassenden Analyse von insgesamt 12 leichtflüchtigen organischen Verbindungen (aus der Substanzgruppe der Geruchs- und Geschmacksstoffe) zusammengefasst.

Tabelle 3: Konzentrationen leichtflüchtiger organischer Verbindungen (Substanzgruppe der Geruchs- und Geschmacksstoffe) in ausgewählten Proben aus der Fischhälterungs- sowie Aquakultur-Kreislaufanlage (Bestimmung mittels SPME-GC/MS-Methode, entsprechend DIN 38407-41)

Probenbezeichnung Anlage/Entnahmestelle	Hälterungsanlage/ Einzelbecken	Kreislaufanlage/ Haltungsbecken	Kreislaufanlage/ Retentat MBR	Kreislaufanlage/ Permeat MBR
Substanz	Konzentration in der vorliegenden Probe			
2-Methylisoborneol	< 6 ng/l	7,3 ng/l	42,4 ng/l	< 6 ng/l
Camphen	< 5,0 ng/l	< 5,0 ng/l	< 5,0 ng/l	< 5,0 ng/l
Campher	< 100 ng/l	< 100 ng/l	< 100 ng/l	< 100 ng/l
Cineol	< 100 ng/l	< 100 ng/l	< 100 ng/l	< 100 ng/l

Geosmin	13,2 ng/l	< 3 ng/l	539 ng/l	< 3 ng/l
Geranylaceton	< 100 ng/l	< 100 ng/l	< 100 ng/l	< 100 ng/l
Limonen	< 100 ng/l	< 100 ng/l	< 100 ng/l	< 100 ng/l
Cyclocitral	< 10 ng/l	< 10 ng/l	< 10 ng/l	< 10 ng/l
β -Ionon	< 5 ng/l	< 5 ng/l	13,2 ng/l	< 5 ng/l
2,4,6-Trichloranisol	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
Isobutylmethoxy-pyrazin	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l
Isopropylmethoxy-pyrazin	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l

Die Messergebnisse bestätigen die ursprüngliche Annahme, dass aus der Substanzgruppe der Geruchs- und Geschmacksstoffe für die betrachteten Medien im Wesentlichen die Verbindungen 2-MIB und Geosmin von Interesse sind. Lediglich in der Probe des Retentats aus dem MBR wurde zusätzlich β -Ionon nachgewiesen. Die Konzentrationen aller anderen betrachteten Substanzen lagen in den Proben unter der jeweiligen Nachweisgrenze. Bemerkenswert ist zudem, dass in der Probe aus dem Permeat des MBR keine der relevanten Substanzen nachgewiesen werden konnte. Erwartungsgemäß korrelieren die Konzentrationen der Geruchs- und Geschmacksstoffe demzufolge mit dem Biomasse-Gehalt in den jeweiligen Proben.

6.1.4 Ingenieurtechnische Analyse zur verfahrenstechnischen Systemintegration der Membranadsorptionssysteme in Praxisanlagen

Basierend auf den detaillierten Kenntnissen zu optimalen Betriebsparametern und notwendigen Randbedingungen für den Einsatz keramischer Membransysteme im Allgemeinen sowie unter Kenntnis der präzisierten Anforderungen für die in weiterführenden Untersuchungen näher zu betrachtenden Anwendungsfälle wurden insbesondere erste Konzepte zur Einbindung der Membranadsorptionselemente in den technischen Gesamtanlagen erarbeitet. Die unterschiedlichen Einsatzvarianten konfrontieren den potentiellen Anwender dabei mit verschiedenen Problemen.

Im Anwendungsszenario „Hälterung“ sind perspektivisch insbesondere hohe Durchsätze zu realisieren. Die relevanten Adsorptive liegen i. d. R. nur in geringen Konzentrationen vor, gleichzeitig ist jedoch auch von einer relativ niedrigen Belastung der zu behandelnden Medien mit weiteren Organika (speziell partikulären und kolloidalen Verunreinigungen der Wässer) auszugehen. Wird jedoch die Wasseraustauschrate (Frischwasserzufuhr) – dem Vorhabensziel entsprechend – drastisch reduziert, gewinnt die letztgenannte Problemstellung wieder an Relevanz und es ist ggf. eine Vorbehandlung der Medien (z. B. Feinfiltration zur Abtrennung von Partikeln mit Korngrößen > 20 μ m mittels Scheiben-/Trommelfilter) erforderlich. Nichtsdestotrotz sind für diesen Anwendungsfall eher große Membranflächen notwendig, um ausreichend hohe Durchsatzraten (Permeatvolumenströme) zu realisieren und gleichzeitig ausreichende Kontaktzeiten des Mediums im Adsorber, die eine sichere Abtrennung der Spurenkomponenten gewährleisten, sicherzustellen. Die Integration des Systems erfolgt

im Idealfall direkt getaucht im Hälterungsbecken bzw. (einschließlich Vorfiltrationseinheit) unmittelbar diesem nachgeschaltet.

Im Anwendungsfall „Haltungsbecken“ (Integration des Systems in einer Aquakultur-Kreislaufanlage) wird – aufgrund der höheren Partikel- und Kolloidbelastung der relevanten Medien – in jedem Fall eine Vorbehandlung der Wässer erforderlich. Ideal wäre selbstverständlich die – für den betrachteten, konkreten Anwendungsfall mögliche – Kombination des Membranadsorptionssystems mit einem für die Teilstrombehandlung in das Kreislaufsystem integrierten MBR. Das Permeat ist (nach Passieren der Mikrofiltrationsmembranen) partikelfrei und – aufgrund der vorgeschalteten biologischen Behandlung – ist hier bereits mit niedrigeren Konzentrationen der relevanten Adsorptive (vor allem auch Geruchs- und Geschmacksstoffe) sowie insbesondere im Adsorptionsprozess konkurrierender, gelöster organischer Verbindungen zu rechnen. Ist kein MBR im Kreislaufsystem integriert, ist trotzdem die Nachschaltung des Membranadsorptionssystems nach der biologischen Behandlungsstufe (aus analogen Gründen) empfehlenswert, allerdings ist hier die Vermeidung des vermehrten Austrags von Mikroorganismen (bzw. deren polymeren Stoffwechselprodukten (EPS)) aus den eingesetzten Fest- oder Schwebefiltrern unbedingt sicherzustellen.

Perspektivisch die höchste Flexibilität ergibt sich für Anwendungen im Szenario „Quarantäne“, da hier nicht zwangsläufig eine kontinuierliche Behandlung der verunreinigten wässrigen Medien erfolgen muss. In Abhängigkeit von vorhandenen Pufferkapazitäten erscheint vielmehr eine Behandlung von Einzelchargen im Batchbetrieb wesentlich sinnvoller. Damit ist einerseits der begrenzende Faktor des limitierten Durchsatzes bei kleineren Membrangesamtflächen (einschließlich der ggf. reduzierten Kontaktzeiten im Adsorber) weniger problematisch, andererseits kann ggf. auf kostengünstige Vorbehandlungsmethoden (Abtrennung störender partikulärer Verunreinigungen durch Sedimentation, ggf. unterstützt durch Flockung/Fällung) zurückgegriffen werden.

Die Konkretisierung der bisher vorliegenden Konzepte ist Gegenstand weiterführender Arbeiten und wird insbesondere durch die in einer anschließenden Projektphase geplanten Versuchsreihen zur Behandlung von Wässern unter praxisnahen Bedingungen unterstützt.

6.2 Herstellung/Modifikation kohlenstoffhaltiger keramischer Membranen und Auswahl von Vorzugsvarianten

6.2.1 Herstellung erster Testmuster keramischer Membranen für Laborversuche

In Vorbereitung der geplanten Laborversuche wurden – auch auf Grundlage erster Erfahrungen aus dem DBU-Projekt „Anorganischer Membranadsorber“ (Kennzeichen: AZ 2869523) – diverse kohlenstoffhaltige keramische Membranen als Membranadsorber hergestellt. Dies geschieht ganz allgemein durch Infiltration von porösen, keramischen Membranen in Einkanalrohr- oder Mehrkanalrohrgeometrie mit polymeren Präkursoren und anschließender Pyrolyse. Hierdurch ist es möglich, adsorptionsselektiven Kohlenstoff in den Poren der keramischen Träger abzuscheiden. Grundlage ist hier eine keramische Trägermembran mit ausreichend großen Poren, in denen große Mengen Kohlenstoff aufgenommen werden können.

In Abhängigkeit vom porösen keramischen Träger, von den polymeren Präkursoren und den Pyrolysebedingungen können die Adsorptionseigenschaften und die Größe des Adsorbervolumens angepasst werden.

Die Basis der hier herzustellenden Labormuster bildeten keramische Einkanalrohre (EKR, $D_A = 10$ mm, $D_I = 7$ mm, $L = 250$ mm, offene Porosität: 40-45 %) aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer Vorbeschichtung (Membranunterbau) der Porengrößen 100 nm, 200 nm, 400 nm, 600 nm oder 800 nm. Den exakten Aufbau der Membranträger gibt Tabelle 4 wieder. Am Beispiel einer EKR mit 100 nm Unterbau wird deutlich, dass die fertigen Trägermembranen aus einem Mehrschichtsystem bestehen. Die 100 nm Membran verwendet einen Support sowie zwei zusätzliche Unterschichten bevor die letzte, die namensgebende Schicht aufgebracht wird. Die Stirnseiten der Trägerrohre wurden zusätzlich mit einer Glasur abgedichtet.

Tabelle 4: Schichtaufbau der verwendeten Trägermembranen

Träger-Charge	Schichtaufbau der Trägermembran			
	Support (I)	Schicht (II)	Schicht (III)	Schicht (IV)
1	3 μm	0,8 μm	0,2 μm	0,1 μm
2	3 μm	0,8 μm	0,2 μm	
3	3 μm	0,8 μm	0,4 μm	
4	3 μm	0,8 μm	0,6 μm	
5	3 μm	0,8 μm	0,8 μm	

Alle so hergestellten EKR wurden zu Beginn der weiteren Arbeiten bei 120 °C für 2 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Im Anschluss wurde jedes Element bezüglich seines Stickstoffflusses charakterisiert.

Es sollten 3 Präkursoren bezüglich ihrer Eignung als Kohlenstoffquelle und ihrer Beladungsfähigkeit untersucht werden. Als Präkursoren wurden Polymermaterialien auf Kohlenwasserstoffbasis, welche nach der Karbonisierung einen hohen Anteil an mikrokristallinem Kohlenstoff zurücklassen, ausgewählt. Präkursoren auf Basis von Phenolharzen und ungesättigtem Polyesterharz gelten für die Herstellung adsorptionsselektiver Membranen als besonders geeignet. So wurden für die Herstellung der Kohlenstoff infiltrierte Membranen auf die kommerziell verfügbaren Phenolharze 0235DP (A bzw. 1) und FB 8001 (B bzw. 2) und ein durch den Partner IKTS selbst synthetisiertes Polyesterharzes (C bzw. 3) zurückgegriffen. Zum Einbringen des Kohlenstoffs standen weiterhin 3 mögliche Techniken zur Verfügung (Beschichtung, Infiltration, Vakuumfiltration). Mit Hilfe dieser möglichen Herstellungsparameter wurde eine Präparationsmatrix erstellt, welche die Verwendung der 3 verschiedenen Präkursoren auf Mikrofiltrationsmembranen mit unterschiedlichen Membranunterbauten/Porengrößen und jeweils 3 verschiedenen Beschichtungsarten vorsah. Von jedem Typ wurden zwei Schwesternmembranen gefertigt, was in Summe 90 verschiedene Membranadsorber ergab.

Die verschiedenen Herstellungsmöglichkeiten sollen im Folgenden näher beschrieben werden: Bei der Technik der „Beschichtung“ (Besch) wurde eine halbautomatische Anlage verwendet. Die Beschichtungslösung wurde hier durch Ansaugen in das senkrecht stehende EKR

eingbracht (Befüllen des EKR). Es folgte eine Halte-/Beschichtungszeit von einer Minute. Im Nachgang wurde die Präkursorlösung mittels eines definiert aufgebrachtem N_2 -Gasstroms abgelassen. Je nach Porengröße und Präkursortyp kam es zur farblichen Veränderung an der Außenseite des EKR. Die „Infiltration“ (In) erfolgte durch Eintauchen des EKR in einen mit Präkursorlösung gefüllten Standzylinder. Das Element verblieb eine Minute im Tauchbad. Die Technik der „Vakuuminfiltration“ (InVak) erfolgte analog zur Infiltration. Zusätzlich wurde während der Haltezeit ein Unterdruck angelegt. In Abhängigkeit vom Präkursor wurde der angelegte Unterdruck variiert. Die Probe wurde im Exsikkator gelagert, an welchen eine Membranpumpe zur Erzeugung des notwendigen Unterdruckes abgeschlossen werden konnte.

Nach der Beschichtung wurden die Membranen für 24 h senkrecht an Luft getrocknet. Die anschließende Vernetzung wurde bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ für 3 Stunden bzw. bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 12 Stunden im Trockenschrank durchgeführt. Hiernach wurden die Proben ausgewogen. Als letzter Herstellungsschritt erfolgte die Pyrolyse unter Ausschluss von Luftsauerstoff. Dafür wurde ein Retortenofen mit einer der Pyrolyse vorgeschalteten Inertisierung verwendet. Die Pyrolyseprogramme wurden entsprechend der Spezifika der verwendeten Präkursoren angepasst. Die erhaltenen Muster wurden erneut ausgewogen, um die Masse an eingebrachtem Kohlenstoff zu bestimmen. Beispielhaft dargestellt ist ein entsprechender Membranadsorber auf Basis eines EKR in Abbildung 6.



Abbildung 6: Ausgangskeramik – Trägermembran EKR (oben) sowie fertiger, infiltrierter Membranadsorber auf Basis eines EKR (unten)

Parallel zu den EKR wurden auch Flachmembranen (FM) mit dem jeweils analogen EKR identischen Schichtaufbau gefertigt. Diese dienen im Wesentlichen als Proben für die Bestimmung des Kontaktwinkels. Vor der Beschichtung erfolgte die Trocknung der Proben, jedoch keine Vorabcharakterisierung.

Die Muster mit den fortlaufenden Chargenbezeichnungen C3126 bis C3155 wurden unter Verwendung von Präkursor A, die Muster mit den Bezeichnungen C3156 bis C3185 mit Präkursor B und die Muster C3186 bis C3215 mit Präkursor C hergestellt.

6.2.2 Charakterisierung Werkstoff- und Bauteileigenschaften

An den präparierten Membranmustern wurden im Folgenden Kontaktwinkelmessungen an den FM (siehe Anhang/Kapitel 9.1) sowie sowohl Stickstoff- als auch Wasserflussmessungen an den EKR durchgeführt (siehe Anhang/Kapitel 9.3 und 9.4). Auch wurde die Masse an abgeschiedenem Kohlenstoff auf jedem EKR bilanziert (siehe Anhang/Kapitel 9.2).

Die Präkursormaterialien A und B unterschieden sich nur geringfügig im gemessenen und gemittelten Kontaktwinkel (80° bzw. 90°; vgl. Abbildung 20 und

Abbildung 21). Aufgrund der Einlagerung von Kohlenstoff in die Membranmatrix wird das Grundmaterial (Al_2O_3), welches hydrophil ist, zunehmend von Kohlenstoff abgedeckt und zeigte hydrophoberes Verhalten. Der Präkursor B ermöglichte im Durchschnitt eine geringfügig höhere Abscheidung an Kohlenstoff (ca. 200 mg pro EKR – als Massenzunahme bestimmt) im Vergleich zum Einsatz von Präkursor A (vgl. Abbildung 7) und zeigte auch den größeren Kontaktwinkel im direkten Vergleich zu mit Typ A hergestellten FM. Abgeschlagen bei der Masseabscheidung von Kohlenstoff lag Präkursor C mit ca. 70 mg. Hier zeigten sich jedoch die höchsten Kontaktwinkel im Bereich von 100° (siehe Abbildung 22).

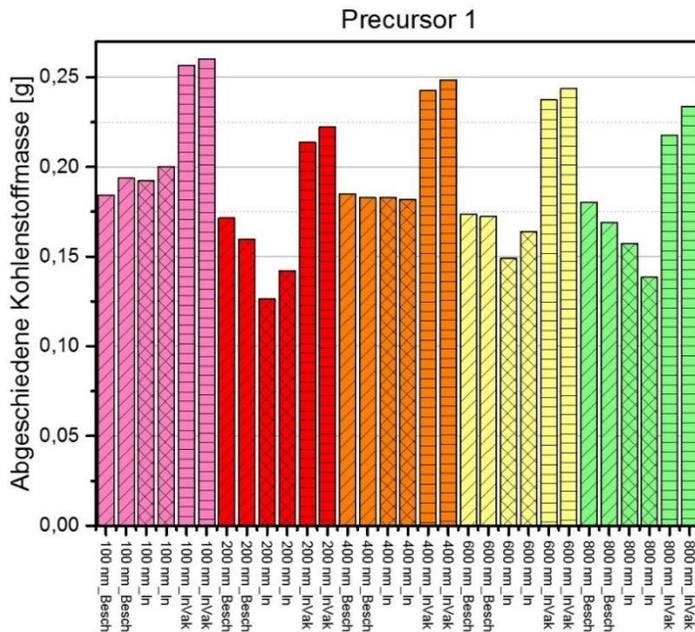


Abbildung 7: Masse an abgeschiedenem Kohlenstoff bei Einsatz von Präkursormaterial A in den gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante

Wie Abbildung 8 exemplarisch zeigt, besitzen die unbehandelten ERK einen mit der Porengröße steigenden Stickstofffluss. Nach Einbringen des Kohlenstoffs zeigten alle Muster einen starken Einbruch der Messwerte für den Stickstofffluss (siehe auch Kapitel 9.3).

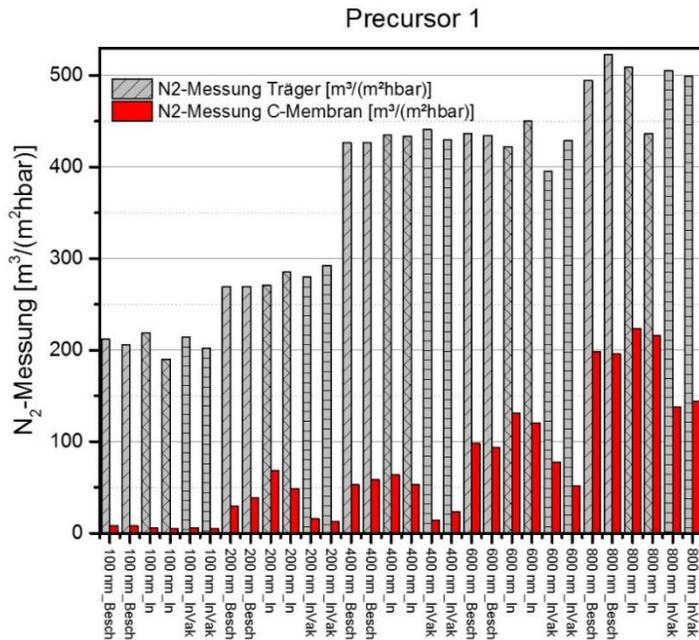


Abbildung 8: Ergebnisse der Bestimmung des Stickstoffflusses für die verwendeten Träger bzw. die mit Präkursormaterial A gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante. Insbesondere sind die unter Verwendung von Präkursormaterial A und B hergestellten Muster mit 100 nm Unterbau als „dicht“ zu bezeichnen. Diese Ergebnisse bestätigten auch die Wasserfluss-Messungen (siehe Abbildung 9 bzw. Abbildung 27).

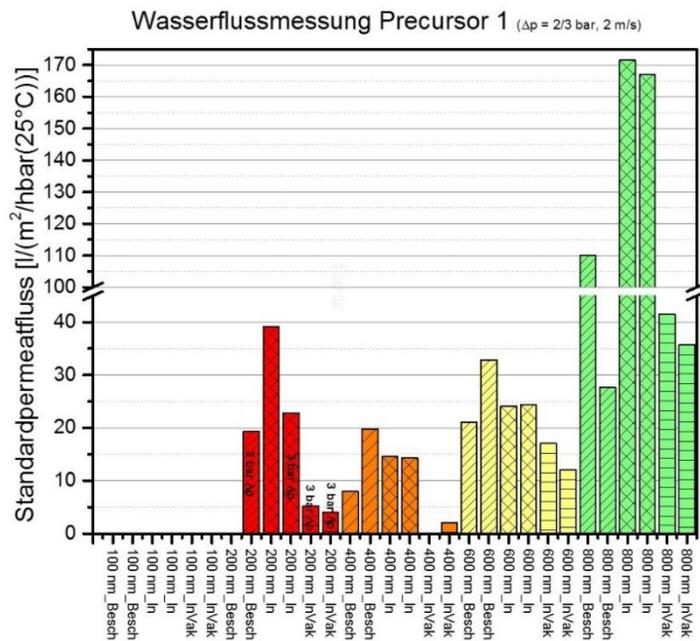


Abbildung 9: Ergebnisse der Bestimmung des Klarwasserflusses für die mit Präkursormaterial A gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante

Ein Beispiel zur Wasserflussbestimmung (Messung des spezifischen Permeatflusses in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung von VE-Wasser, im Folgenden als „Klarwasser“ bezeichnet) zeigt Abbildung 10. Das Filtrationsexperiment wurde dabei solange durchgeführt, bis ein nahezu konstanter Klarwasserfluss erreicht wurde. Hierzu wurde im Mittel eine Triebkraft (TMP) von 2,5 bar und eine Cross-Flow (Überströmungs)-Geschwindigkeit von ca. 2,5 m/s eingestellt. Alle Membranmuster zeigten hierbei ein deutliches Einlaufverhalten mit einem, im Vergleich zu „Standardmembranen“, deutlich höheren Abfall des Permeatflusses im Vergleich zum Startwert. Dieser Effekt schien mit zunehmender, dem Prototypen zugrundeliegender Porengröße zuzunehmen (bis 90 % Abnahme gemessen; Werte hier nicht im Detail dargestellt).

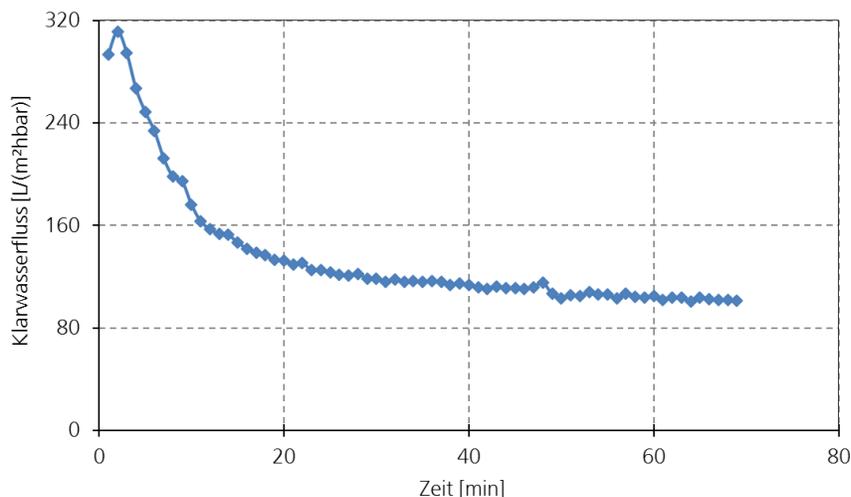


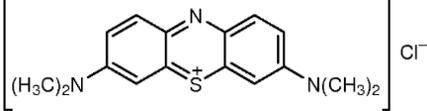
Abbildung 10: Beispielergebnisse einer Klarwasserflussmessung für EKR C3200 (Präkursor C, 400 nm Unterbau) – Darstellung des Permeatflusses über der Zeit (Wassertemperatur 18 °C, Überströmungsgeschwindigkeit 2,5 m/s, TMP 2 bar)

6.2.3 Untersuchungen zur Ermittlung der Adsorptionskapazität und -kinetik für ausgewählte Zielsubstanzen im Labormaßstab

Für erste orientierende Untersuchungen im Labormaßstab zur Ermittlung der prinzipiellen anwendungsrelevanten Eigenschaften (Gesamtkapazität und Kinetik des physiko-chemischen Prozesses) der Membranadsorber wurde ein Modellsystem ausgewählt. Unter Berücksichtigung der Möglichkeit einer bereits visuellen Beurteilung der Veränderungen der Permeateigenschaften sowie einer leicht adaptierbaren Analytik wurde ein Farbstoff als Adsorptiv eingesetzt.

In Tabelle 5 sind Angaben zu den wesentlichen Eigenschaften des eingesetzten Farbstoffes Methyleneblau (Methylthioniniumchlorid; MB) zusammengefasst.

Tabelle 5: Charakteristika des für orientierende Adsorptionsversuche eingesetzten Farbstoffes Methylenblau [RÖMPP ONLINE, 2017A]

Summenformel	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Strukturformel	
molare Masse	319,85 g/mol
Wasserlöslichkeit	40 g/l (20 °C)

Einen umfassenden Überblick über die Adsorptionskapazitäten für Methylenblau an kohlenstoffbasierten Adsorbentien gibt z. B. [RAFATULLAHA ET AL., 2010]. In [RAPOSO ET AL., 2009] sind Details zur Ermittlung der Adsorptionskapazitäten von drei kommerziell verfügbaren Aktivkohlegranulaten zusammengefasst. Die in den publizierten Versuchen maximal erreichte Beladung betrug ca. 320 mg MB/g Adsorbens.

Für die Charakterisierung der hergestellten Membranadsorber-Elemente wurde eine wässrige Lösung mit einer Ausgangskonzentration von 30 mg/l Methylenblau verwendet. Orientiert an den Literaturdaten war – unter Beachtung der Kohlenstoffmasse im Membranelement (maximal 260 mg) – ein vollständiger Durchbruch nach Durchsatz von minimal 2,7 l Lösung zu erwarten. Die Tests wurden unter Nutzung der in Abschnitt 6.3.1 beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt. Diese wurde im Cross-Flow-Betrieb mit einer Überströmgeschwindigkeit von 4 m/s betrieben. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur und einer transmembranen Druckdifferenz von 2,8 bar durchgeführt. Permeatproben wurden in regelmäßigen Abständen entnommen. Basierend auf einer entsprechenden Kalibrierung wurde die Konzentration des Farbstoffes in der Lösung photometrisch bestimmt (Messwellenlänge: 664 nm). Gemessen wurde im Bereich der linearen Abhängigkeit von Konzentration und Extinktion. Die Proben wurden entsprechend verdünnt.

Insgesamt wurden 8 EKR auf diese Weise charakterisiert. Hierbei wurden zunächst Muster verschiedener Porengrößen, jedoch hergestellt unter Verwendung des gleichen Präkursors (Typ A), untersucht. Für die Muster mit 200 nm Unterbau wurde im Mittel eine Beladung von 155 mg MB/g Kohlenstoff bestimmt. Beide Membranen konnten nicht vollständig beladen werden (ca. 80 % Schlupf; siehe Anhang/Kapitel 9.5), erzielten dieses Ergebnis jedoch trotz unterschiedlichen Permeatflusses. Die Unterschiede wurden bereits bei der Bestimmung des Klarwasserflusses sichtbar. Für die Membranmuster C3146 und C3147 mit jeweils 600 nm Unterbau (Präkursor A) sind die Versuchsergebnisse ebenfalls im Anhang/Kapitel 9.5 dargestellt. Es ergab sich im Mittel eine Beladung von 150 mg MB/g Kohlenstoff – ein vergleichbarer Wert. In Abbildung 11 ist das Ergebnis des Beladungsversuchs zu Muster C3140 mit 400 nm Membranunterbau (Präkursor A) dargestellt.

Nach der Unterbrechung des Versuches über Nacht, wurde eine deutliche Abnahme der im Permeat gemessenen Farbstoffkonzentration unmittelbar nach der erneuten Inbetriebnahme

beobachtet. Ursache für diesen Effekt waren offenbar die während des Stillstands ablaufenden Diffusionsvorgänge, die zu einem Transport des Farbstoffes auch in Poren kleineren Durchmessers führten und damit zu einer erneuten Verfügbarkeit leicht zugänglicher aktiver Zentren für den Adsorptionsvorgang. Dieser Effekt wurde auch bei weiteren Untersuchungen beobachtet. Bis zum endgültigen Abbruch des Versuchs wurde in diesem Falle kein vollständiger Durchbruch erreicht. Die Permeatkonzentration stieg lediglich auf ca. 50 % der Ausgangskonzentration an. Unter Beachtung einer bis dato erreichten Beladung von ca. 280 mg MB/g Kohlenstoff im Membranadsorber ist davon auszugehen, dass die maximale Beladungskapazität deutlich über den o. g. Literaturdaten, bei im Vergleich deutlich geringerem Sorptionsdruck, d. h. Verhältnis des in der Rohlösung vorhandenen MB im Vergleich zur verfügbaren Masse des kohlenstoffhaltigen Adsorbens, liegt.

Für Prototypen auf Basis des Präkursors A scheint somit eine ideale Porengröße des Unterbaus bei 400 nm zu liegen (C3140). Diese Prototypen sollten durch Infiltration hergestellt werden.

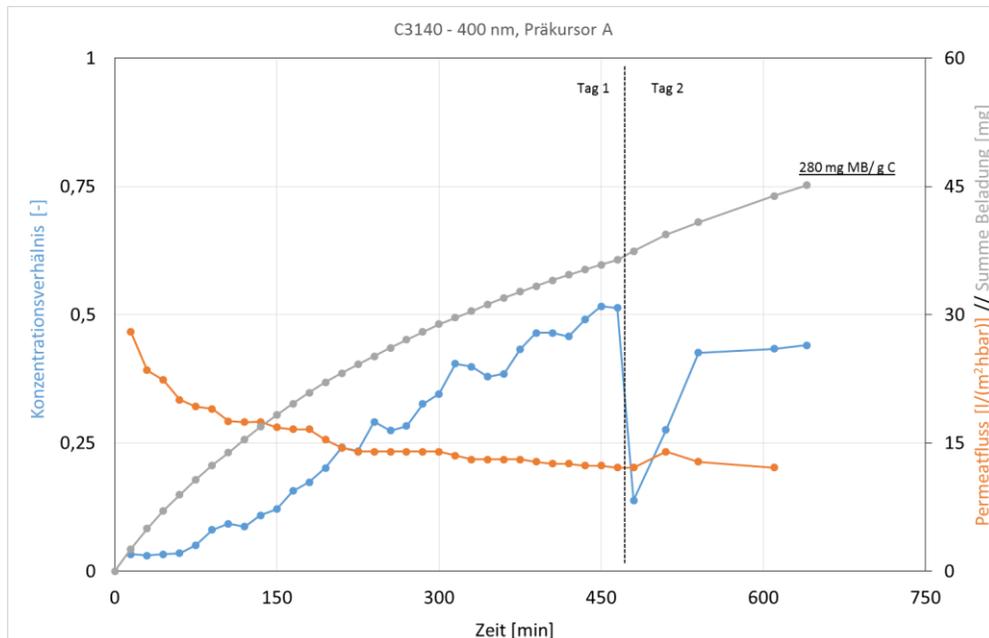


Abbildung 11: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3140 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit (MB-Ausgangskonzentration 30 mg/l, Medium bei Raumtemperatur; Überströmungsgeschwindigkeit 4 ml/s, TMP 2,8 bar)

Im Anschluss wurden die Präkursortypen A, B und C vergleichend betrachtet. Hierfür wurden Membranmuster mit möglichst vergleichbaren Wasser- und Stickstoffflüssen ausgewählt. Die ausgewählten Muster (600 nm Unterbau) wurden entweder mittels Beschichtung oder durch Infiltration hergestellt. Membranadsorber auf Basis des Präkursortyps C zeigten im direkten Vergleich die höchsten Permeatflüsse, jedoch nur eine Beladung im Bereich 70...180 mg MB/g Kohlenstoff. Für die beiden Muster C3206 und C3207 wurde dabei ein vollständiger Durchbruch erreicht (siehe Anhang/Kapitel 9.5).

Wie aus Abbildung 12 ersichtlich wird, konnte ein auf Basis des Präkursortyps B und durch Beschichtung hergestellter Membranadsorber (C3174) mit einem Unterbau von 600 nm ein

Beladungsniveau von 240 mg MB/g Kohlenstoff erreichen. Auch hier wurde der Einfluss der nächtlichen Unterbrechung des Versuchs auf den Verlauf der Beladungskurve festgestellt.

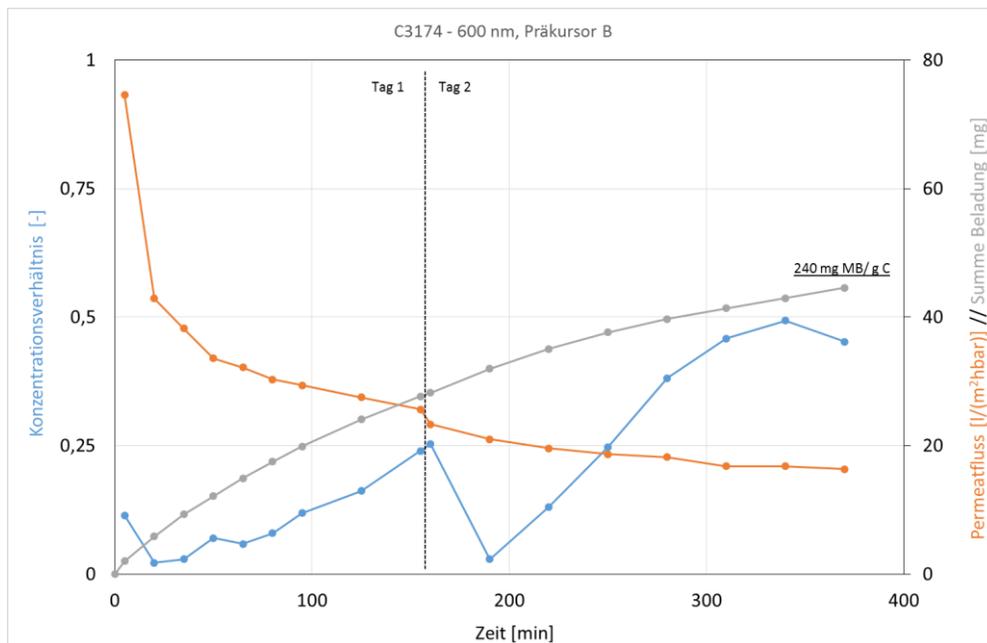


Abbildung 12: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3174 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit (MB-Ausgangskonzentration 30 mg/l, Medium bei Raumtemperatur; Überströmungsgeschwindigkeit 4 ml/s, TMP 2,8 bar)

Abschließend wurde innerhalb der Versuchsreihe ein erster Test zur Regenerierung der beladenen Membranadsorber durchgeführt. Die eingesetzte Versuchsanlage (vgl. Abschnitt 6.3.1) ermöglicht sowohl die Dampfregenerierung als auch die chemische Regenerierung (mittels pH-Shift). Für MB bietet sich jedoch eine Regenerierung mittels Extraktion des Farbstoffes aus dem Membranelement durch „Einlegen“ in Ethanol an. Speziell die Dampfregenerierung sollte nur bei Beladungen mit flüchtigen Substanzen einen Erfolg zeigen.

6.2.4 Auswahl und Herstellung entsprechender Vorzugsvarianten für den Einsatz im Labor- und halbertechnischem Maßstab

Die auf Basis der Präkursormaterialien A und B hergestellten Prototypen zeigten bei Verwendung eines 100 nm Unterbaus keinen Wasserfluss. Diese Variation wurde daher nicht weiter verfolgt.

Die Beladungsversuche zum Präkursortyp A zeigten, dass Muster mit einem Unterbau von 400 nm, jeweils durch Beschichtung oder Infiltration hergestellt, ein gutes Beladungsergebnis erzielten. Mit geringeren bzw. größeren Porengrößen verschlechterten sich die Ergebnisse. Die Muster auf Basis von Präkursor B zeigten bei einem 600 nm Unterbau ein vergleichbares Verhalten zu den Mustern unter Verwendung von Präkursor A mit 400 nm Unterbau. Unter Verwendung des Präkursortyps B hergestellte Muster mit einem Unterbau von 400 nm bzw. kleiner zeigten hingegen nur geringere bis keine Wasser- und Stickstoffflüsse. Auch diese Variationen wurden daher im Weiteren nicht mehr betrachtet.

Muster auf Basis des Präkursortyps B mit 800 nm Unterbau zeigten sowohl deutlich höhere Wasser- als auch Stickstoffflüsse. Es wird daher davon ausgegangen, dass die verkürzte Kontaktzeit des Adsorptivs hier zu geringeren Beladungen führen würde. Prototypen auf Basis des Präkursors C zeigten generell sehr niedrige Abscheideraten von Kohlenstoff über alle Porengrößen hinweg. Entsprechend wurden hohe Wasser- bzw. Stickstoffflüsse gemessen. Aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von abgeschiedenem Kohlenstoff zum Wasserfluss, wurde diese Variation ebenfalls nicht weiter verfolgt.

Wie in Abschnitt **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** detailliert beschrieben, konnte ein auf Basis des Präkursortyps B und durch Beschichtung hergestellter Membranadsorber mit einem Unterbau von 600 nm ein vergleichbares Beladungsniveau wie ein mit Präkursortyp A und mittels Infiltration hergestellter Membranadsorber mit 400 nm Unterbau erreichen. Beide untersuchten Prototypen (Muster C3174 und C3140) zeigten einen mittleren Klarwasserfluss von ca. 18 l/(m² h bar) und einen mittleren Stickstofffluss von 67 m³/(m² h bar). Es wurde eine vergleichbare Masse an Kohlenstoff abgeschieden (ca. 185 mg, Länge: 250 mm; 9,25 mg/cm³ – Masse an Kohlenstoff pro Elementvolumen).

Die vorgestellten Ergebnisse führten zu der Entscheidung, einen ersten Prototyp eines Membranadsorbers auf Basis einer 19-Kanalgeometrie zu fertigen ($D_A=25$ mm, Länge: 250 mm). Parallel wurden weitere Versuche unter Nutzung von Modellwässern mit vergleichbaren EKR-Mustern durchgeführt (s. Abschnitt 6.3.2).

6.3 Testung Membranvarianten mit Modellwässern

6.3.1 Aufbau bzw. Adaption einer Versuchsanlage für die Testung der Membranen

Im Rahmen der im vorliegenden Vorhaben durchgeführten Arbeiten wurde eine im DBU-Projekt „Anorganischer Membranadsorber“ (Kennzeichen: AZ 2869523) umgesetzte Anlage entsprechend der hier definierten Anforderungen adaptiert und entscheidend modifiziert (vgl. Abbildung 13). Prinzipiell handelt es sich um eine Anlage zur Durchführung von Membranfiltrationsversuchen, welche maximal zwei Membranelemente in Einkanalgeometrie aufnehmen kann. Die keramischen Elemente können maximal 500 mm lang sein. Die Anlage wurde nach dem sogenannten Ein-Pumpen-Prinzip aufgebaut, sodass die eingebaute Kreiselpumpe sowohl die Triebkraft des Verfahrens (transmembrane Druckdifferenz, max. 12 bar) als auch den entsprechenden Volumenstrom zum Erzeugen einer bestimmten Überströmungsgeschwindigkeit (Cross-Flow-Geschwindigkeit) realisiert. Die Vorlage fasst ca. 10 Liter und ist über einen Doppelmantel sowie eine eingebrachte Kühlschlange und mittels eines externen Kühlers temperierbar. Das erzeugte Permeat kann in die Vorlage zurückgeführt werden.

Da auch vorgesehen war, Varianten der Regeneration beladener Membranadsorberprototypen zu untersuchen, musste die Anlage somit auch diese Funktion erfüllen. Im Vorfeld wurde die Anlage bereits mit einem Dampferzeuger ausgestattet. Die Dampfregeneration ist modu-

lar und flexibel gestaltet. Es ist möglich, zur gleichen Zeit ein Membranmodul im Filtrationsmodus zu betreiben und das zweite Membranmodul mit Dampf zu spülen. In beiden Fällen wird die Membran von innen nach außen durchströmt.



Abbildung 13: Adaptierte Versuchsanlage für die Testung der EKR-Membranadsorber (2 EKR mit max. 500 mm Länge)

Neben der Dampfgeneration, welche üblicherweise bevorzugt bei Regenerierung von mit flüchtigen Komponenten beladenen Aktivkohlen in der Membranmatrix zum Einsatz kommt, wurden auch Verfahren der thermischen Desorption, biologischen und chemischen Regenerierung in Erwägung gezogen. Für die thermische Regenerierung müssten die Membranadsorberelemente komplett aus der vorliegenden Versuchsanlage ausgebaut werden. Die Methode der externen Regenerierung bei hohen Temperaturen (ca. 350...800 °C) ist sehr aufwendig und nur unter kontrollierter Atmosphäre (Verhinderung von Oxidationsvorgängen) zu realisieren. Diese Methode wurde daher zunächst nicht im Detail betrachtet. Gleiches gilt für die biologische Regenerierung, welche noch nicht im industriellen Maßstab angewendet wird und auch für diesen Anwendungsfall einen völlig neuen Forschungsgegenstand darstellen würde. Von Interesse war somit, als Alternative zur Dampfgeneration, vor allem die chemische Regenerierung. Hierbei ist im Allgemeinen vorgesehen, die beladene kohlenstoffhaltige Matrix bei Temperaturen von etwa 100 °C und einem hohen pH-Wert (bis ca. 14) zu regenerieren. Die vorhandene Anlage ist lediglich auf eine maximale Einsatztemperatur von ca. 80 °C ausgelegt. Dennoch wurde im Rahmen des vorliegenden Vorhabens ein Konzept zur Realisierung der chemischen Regenerierung erarbeitet.

Regeneration des beladenen Adsorbermaterials mit alkalischem Spülwasser

Alternativ zur Regenerierung der beladenen Aktivkohle mittels Heißdampf wurde eine Einheit zur Regenerierung durch Spülung des Membranträgermaterials mittels alkalischer Lösung entwickelt. Ein entsprechendes Fließschema zeigt Abbildung 14. Zur Spülung befindet sich

Wasser im Vorratsbehälter B1. Dieses Wasser ist entweder Modelllösung oder alternativ Brauchwasser. Ziel ist die Verschiebung des pH-Wertes des Wassers in B1 von ca. pH 7 auf pH-Werte zwischen 13 und 14 durch gezielte Zugabe eines alkalischen Mediums (i. d. R. Natronlauge (NaOH)). Zur Messung des pH-Wertes wurde ein pH-Sensor (QIC 7) in der druckseitigen Rohrleitung und die NaOH-Dosierung in der saugseitigen Rohrleitung der Zentrifugalpumpe P1 positioniert. Dadurch wurde eine sehr gute Durchmischung des Spülwassers gewährleistet.

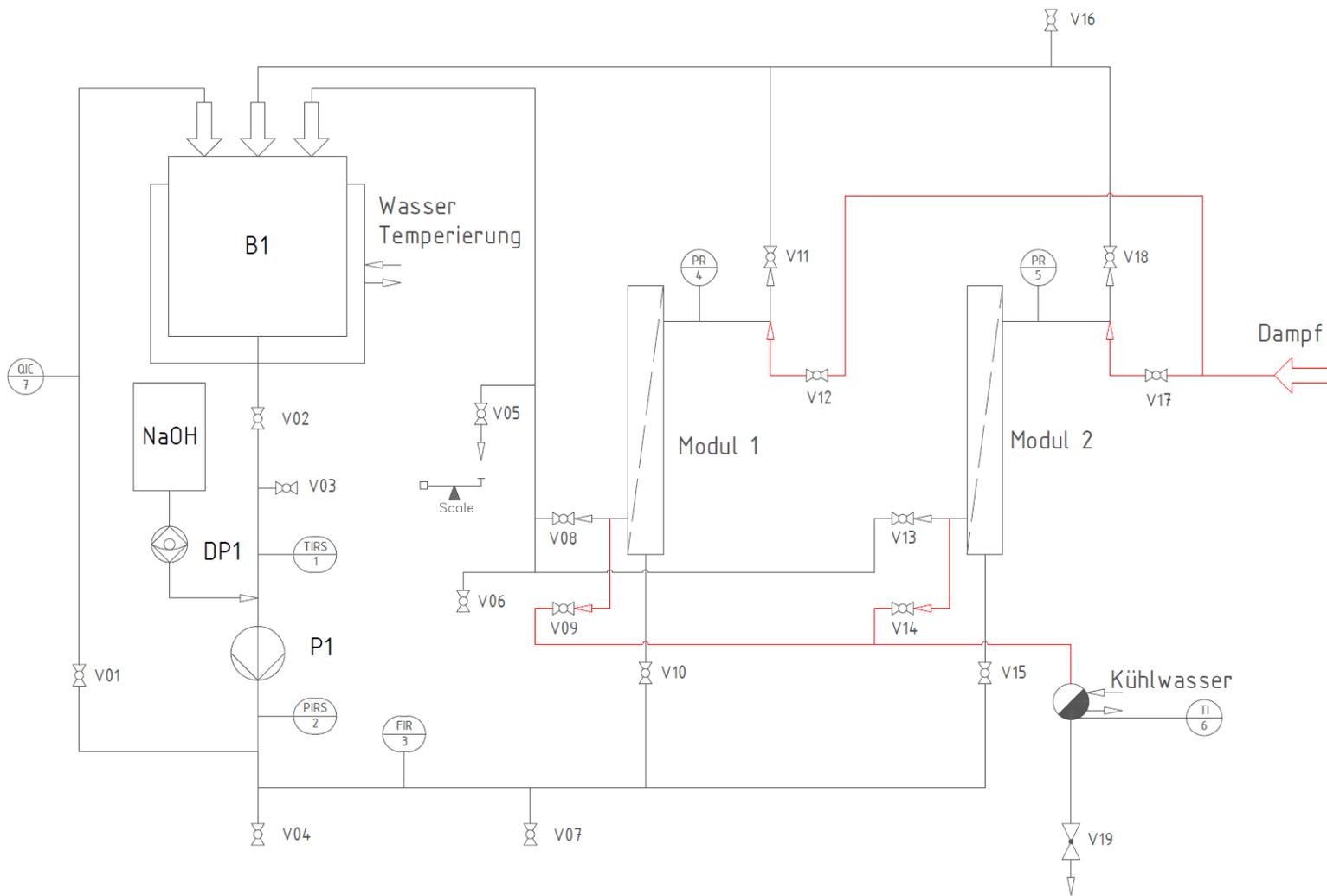


Abbildung 14: Vereinfachtes RI-Fließschema der Versuchsanlage für die Testung der Membranadsorberelemente – einschließlich der Varianten für die Regenerierung durch Dampfpülung oder durch Spülung mit alkalischer Lösung

Zur Einstellung des pH-Wertes werden zuerst die Ventile V10 und V15 geschlossen und Ventil V01 geöffnet. Danach zirkuliert das Wasser im Kreislauf mit V01 und dem pH-Sensor (Mischungskreislauf). Solange der gemessene pH-Wert kleiner als 13 ist, wird über die Dosierpumpe DP1 (Schlauchpumpe) eine definierte Menge 20 %iger NaOH-Lösung aus einem Vorlagebehälter in die Impfstelle vor Pumpe P1 gepumpt. Nach einer definierten Zeit für die Durchmischung der NaOH-Lösung mit der Prozessflüssigkeit in Behälter B1, erfolgt eine erneute Messung des pH-Wertes. Der Dosiervorgang (Zugabe von NaOH-Zugabe und Durchmischung) wird solange wiederholt, bis ein pH-Wert zwischen 13 und 14 eingestellt ist. Danach wird das Wasser im Mischungskreislauf über die Temperieranlage am Behälter B1 auf eine Temperatur von ca. 80 °C erwärmt. Eine Spülung zur Regenerierung der Membranadsorber erfolgt nach Öffnen der Ventile V10 und V11 und Schließen von Ventil V01 für Modul 1 bzw. nach Öffnen von der Ventile V15 und V18 und Schließen des Ventils V01 für Modul 2.

Technische Details zum Aufbau/Komponenten der Versuchsanlage

Der digitale pH-Sensor Orbisint CPS11D (Firma Endress+Hauser, vgl. auch Tabelle 6) misst zuverlässig in stark alkalischen Medien, ist wartungsarm, langlebig und verbindet durch die digitale Memosens-Technologie höchste Prozess- und Datensicherheit mit einfacher Handhabung. Dieser Sensor ist korrosions- und feuchtigkeitsbeständig, ist im Labor kalibrierbar und ermöglicht eine gut planbare Wartung durch Speicherung von Sensor- und Prozessdaten.

Vorteile:

- maximale Sicherheit in der Prozesssteuerung durch induktive, kontaktlose Übertragung des Signals
- geeignet für hochalkalische Medien
- druckfest bis 16 bar
- reduzierte Betriebskosten dank minimierter Prozessstillstandszeiten und längerer Sensorlebensdauer

Der pH-Sensor wird mit Durchflussarmatur in die druckseitige Rohrleitung (QIC; Abbildung 14) der Pumpe P1 integriert.

Tabelle 6: Technische Daten pH-Sensor Orbisint CPS11D

pH-Bereich	0...14
Prozesstemperatur	max. 130 °C
Prozessdruck	max. 16 bar
Temperatursensor	NTC 30k
Material	Glas/PTFE
Durchmesser	12 mm
Schaftlänge	120 mm
Anschluss	induktiver, digitaler Steckkopf mit Memosens-Technologie

Für die Zugabe einer definierten Menge NaOH-Lösung ist eine Dosierpumpe im Mischungs-kreislauf positioniert. Die Impfstelle der Dosierpumpe befindet sich auf der Saugseite der Zirkulationspumpe P1. Die Dosierpumpe fördert NaOH-Lösung aus dem Vorratsbehälter. Als Dosierpumpe wurde die Einkanal-Schlauchpumpe ECOLINE VC-360 der Firma ISMATEC (s. Tabelle 7) gewählt.

Tabelle 7: Leistungsdaten der Einkanal-Schlauchpumpe ECOLINE VC-360 der Firma ISMATEC

Schlauchtyp	6,4 mm Innendurchmesser
Drehzahl	3,5...350 min ⁻¹ , einstellbar in 1 %-Schritten
Analog-Eingang	Drehzahl (0-5 o. 0-10 V/ 0-20 o. 4-20 mA)
Digital-Eingang (TTL-Pegel)	Start/Stopp, Drehrichtung
Motortyp	DC-Motor
Leistungsaufnahme	100 W
Netzanschluss	230 VAC/ 50 Hz
Differenzdruck	1,5 bar
Fließraten	0,25...1.300 ml/min

Für die pH-Wert-Verschiebung von pH 7 zu pH 14 in einer 10 l fassenden Vorlage sind 1 mol/l NaOH zu dosieren. Bei Verwendung einer 20 %igen NaOH-Lösung entspricht dies 170 ml. Bei abweichender Pufferkapazität des Wassers ist ggf. eine konzentrationsangepasste NaOH-Lösung zu verwenden.

Zur Ansteuerung der Dosierpumpe wird der digitale Messumformer Liquiline CM442 der Firma Endress+Hauser verwendet. Im Messumformer ist ein Regler integriert, welcher die Dosierpumpe ansteuert. Am besten dafür eignet sich ein Proportionalregler, welcher die Pumpenlaufzeit entsprechend dem Abstand zum Soll-pH-Wert steuert. Dabei ist eine Genauigkeit bis 0,05 pH-Wert-Einheiten erreichbar. Der pH-Sensor kann im Labor vorkalibriert werden. Bei Anschluss des Sensors an den Liquiline CM442 erkennt die Software diesen automatisch und übernimmt die Kalibrierwerte. Ein Sensortausch ist dadurch schnell durchzuführen. Eine Überwachung des Sensors auf Glasbruch ist durch die im Gerät installierte Sensor-Check-Funktionalität gegeben.

Für die Inline-Montage der pH-Elektrode wurde die robuste Flowfit CPA250-Durchflussarmatur aus korrosionsbeständigem Kunststoff der Firma Endress+Hauser ausgewählt. Auch bei Unterbrechung des Durchflusses wird die pH-Elektrode durch die innere Flüssigkeitslenkung und den Siphon vor dem Trockenfallen geschützt. Zur Kalibrierung der pH-Elektrode wird der untere Teil der Durchflussarmatur abgebaut und mit Kalibrierlösung gefüllt. Ein Elektrodenwechsel ist in weniger als 5 min möglich.

6.3.2 Testung und Bewertung von Membranvarianten

Für die im Folgenden beschriebenen Versuchsreihen unter Modellbedingungen im Labormaßstab wurden zunächst insgesamt 3 Membranadsorber ausgewählt, welche sich vom Synthesetyp her für die Beladung bevorzugt eignen sollten (entsprechend der in Abschnitt 6.2.3 vorgestellten Versuchsergebnisse) und für die in den Voruntersuchungen vergleichbare Werte hinsichtlich Stickstoff- und Klarwasserfluss ermittelt wurden.

Unter Beachtung der prinzipiellen Fragestellung im vorliegenden Vorhaben wurden Versuche mit Modellwässern durchgeführt, die

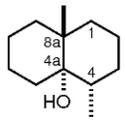
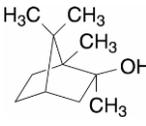
- ausgewählte Geruchs- und Geschmacksstoffe bzw.
- eine u. a. als Desinfektionsmittel zum Einsatz kommende, chlorhaltige organische Verbindung

enthielten.

Beladungsversuch Substanzgruppe Geruchs- und Geschmacksstoffe

Für die Untersuchungen wurden die beiden, entsprechend Literaturangaben und eigenen Untersuchungen, am wahrscheinlichsten in Aquakultur-Kreislaufanlagen vorkommenden Repräsentanten der Gruppe der „Off-Flavour“ verursachenden organischen Verbindungen ausgewählt. In Tabelle 8 sind Angaben zu den wesentlichen Eigenschaften von Geosmin und 2-Methylisoborneol (2-MIB) zusammengefasst.

Tabelle 8: Charakteristika der für die Adsorptionsversuche unter Modellbedingungen im Labormaßstab eingesetzten Geruchs- und Geschmacksstoffe Geosmin und 2-MIB [RÖMPP ONLINE, 2017B BZW. C]

Substanz	Geosmin	2-Methylisoborneol (2-Methylbornan-2-exo-ol)
Summenformel	C ₁₂ H ₂₂ O	C ₁₁ H ₂₀ O
Strukturformel		
molare Masse	182,31 g/mol	168,28 g/mol
Bemerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • charakteristisch erdig, muffiger Geruch • Geruchsschwelle ab 0,0095 ppb • wird von einer Vielzahl von Mikroorganismen, wie verschiedenen <i>Streptomyces</i>-Arten, Myxo- und Cyanobakterien, produziert 	<ul style="list-style-type: none"> • extrem starker Aromastoff mit erdiger, an Schimmel erinnernder Geruchsnote • Geruchsschwelle ca. 0,005 ppb • entsteht als Stoffwechselprodukt verschiedener Mikroorganismen, z. B. Actinomyceten (Fadenbakterien), Cyanobakterien (Blaualgae) oder Pilzen

Es existiert eine Vielzahl von Publikationen in der wissenschaftlichen Fachliteratur, in denen u. a. Methoden zur Reduktion der Konzentration von Geosmin und 2-MIB in Trinkwasser etc. thematisiert werden. Konkrete Daten zu den Adsorptionseigenschaften von Pulveraktivkohle

wurden z. B. in [GRAHAM ET AL., 2000] veröffentlicht. Bei Versuchen mit Reinstwasser (Modelllösung) mit einer Ausgangskonzentration von 100 ng/l Geosmin wurde bei Einsatz von 2 mg Pulveraktivkohle (je Liter Lösung) eine Reduktion der Geosmin-Konzentration auf unter 10 ng/l erreicht. Demnach ergibt sich eine Beladungskapazität von ca. 45 ng/mg Kohle. Für 2-MIB ist die Beladungskapazität tendenziell geringer. Hinsichtlich der Größenordnung vergleichbare Daten wurden auch in [ZOSCHKE, 2012] publiziert.

Für die Untersuchungen wurde das unter Einsatz des Präkursors Typ A hergestellte Membranadsorber-Element EKR C3138 (Porendurchmesser 400 nm) ausgewählt. Die verwendete Modelllösung wurde durch Verdünnung eines Referenzstandard-Gemisches aus Geosmin und 2-MIB in Methanol (Firma Sigma-Aldrich) mit Reinstwasser hergestellt. Die Ausgangskonzentration betrug jeweils ca. 10 µg/l der jeweiligen Einzelsubstanz. Diese Konzentration liegt deutlich höher als die in Realwässern üblicherweise zu erwartenden Werte, wurde jedoch aufgrund der Rahmenbedingungen des Versuches (Volumen der Vorlagebehälter, Begrenzung der Versuchsdauer) entsprechend gewählt. Orientiert an den Literaturdaten wurde – unter Beachtung der Masse an abgeschiedenem Kohlenstoff im Membranelement – ein vollständiger Durchbruch nach Durchsatz von ca. 1 l Lösung erwartet.

Während des Versuchs wurden in regelmäßigen Abständen Proben des Permeats für die nachfolgende Analytik (SPME-GC/MS-Methode, vgl. Abschnitt 6.1.2) genommen. Des Weiteren wurde der Permeatvolumenstrom bestimmt und daraus der spezifische Permeatfluss berechnet. Der TMP wurde während des Versuchs in insgesamt 4 Stufen (3...15 bar) angepasst.

In Abbildung 15 sind die wesentlichen Versuchsergebnisse zusammenfassend dargestellt.

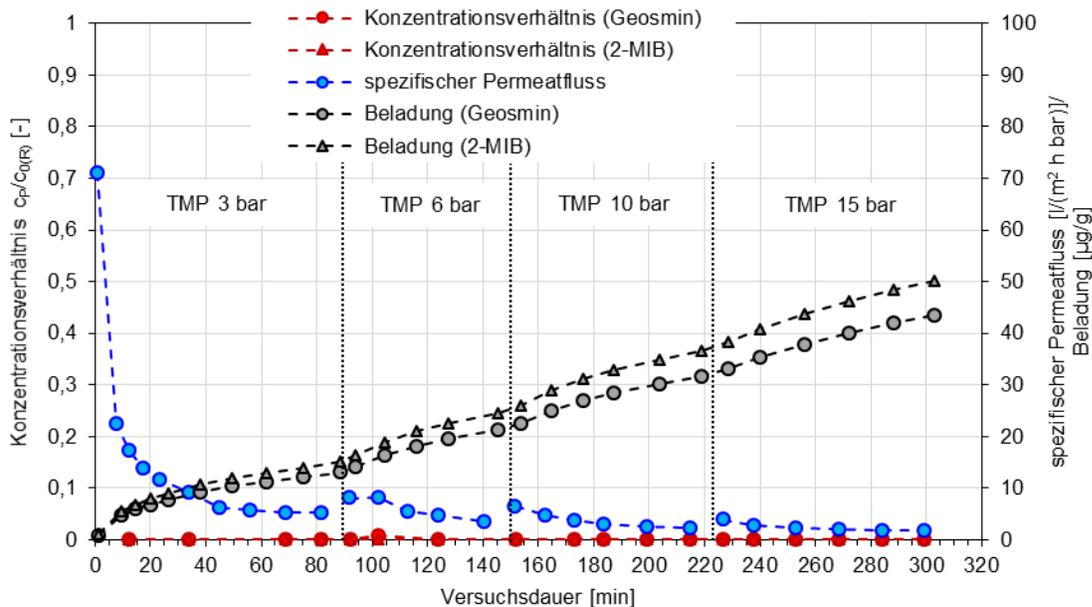


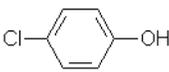
Abbildung 15: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3138 (Präkursor A, 400 nm Unterbau) mit Geosmin und 2-MIB – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit (Geosmin- und 2-MIB-Ausgangskonzentration jeweils 10 µg/l, Temperatur des Mediums 20...23 °C; Überströmungsgeschwindigkeit ca. 1 ml/s,)

Bis zum Abbruch des Versuchs nach insgesamt ca. 6 h Versuchsdauer konnten die relevanten Adsorptive praktisch nicht in signifikanten Konzentrationen in den entnommenen Permeatproben nachgewiesen werden. Die für Geosmin und 2-MIB bis zu diesem Zeitpunkt rechnerisch bestimmten Beladungen, bezogen auf die im EKR vorliegende Kohlenstoffmasse (ca. 44 µg/g bzw. 50 µg/g), liegen damit bereits deutlich über den erwarteten, aus der Literatur bekannten Werten, wenn auch bei im konkreten Fall deutlich höherem Sorptionsdruck. Diese Werte sollten in weiteren Versuche verifiziert werden.

Beladungsversuche Substanzgruppe Desinfektionsmittel

Speziell auch unter Beachtung der Anwendungsrelevanz wurde repräsentativ für die Gruppe der Desinfektionsmittel 4-Chlorphenol (4-CP) als Modellsubstanz für die Versuche ausgewählt. In Tabelle 9 sind Angaben zu den wesentlichen Eigenschaften zusammengefasst.

Tabelle 9: Charakteristika des für die Adsorptionsversuche unter Modellbedingungen eingesetzten Desinfektionsmittels 4-CP [GESTIS STOFFDATENBANK, 2017]

Summenformel	C ₆ H ₅ ClO
Strukturformel	
molare Masse	128,56 g/mol
Wasserlöslichkeit	27 g/l (20 °C)
Dampfdruck	13...15 Pa (20 °C); 1,42 hPa (50 °C)

Zum Adsorptionsverhalten von 4-CP an granulierten und pulverförmig vorliegenden Aktivkohlematerialien in wässrigen Lösungen wurden in der wissenschaftlichen Fachliteratur sehr viele Informationen und Daten publiziert. Beispielsweise bei [KOUMANOVA ET AL., 2005] sind Ergebnisse umfangreicher Versuche zur Adsorptionskinetik von 4-CP an Aktivkohlematerial veröffentlicht. Für eine Ausgangskonzentration von 50 mg/l 4-CP in einer wässrigen Modelllösung wurde z. B. bei Einsatz von 1 g Aktivkohle (je 2 l Lösung) eine Gleichgewichtsbeladung von ca. 64 mg/g bestimmt.

Für die Untersuchungen wurde das unter Einsatz des Präkursors Typ A hergestellte Membranadsorber-Element EKR C3139 (Porendurchmesser 400 nm) ausgewählt. Die verwendete Modelllösung wurde durch Verdünnung einer Stammlösung, basierend auf der Einwaage von festem 4-CP (Firma Sigma-Aldrich) mit Reinstwasser, hergestellt. Die Ausgangskonzentration betrug ca. 30 mg/l 4-CP. Diese Konzentration liegt in dem, in z. B. in Spülwässern nach der Desinfektionsbehandlung großvolumiger Einheiten, zu erwartenden Bereich. Orientiert an den Literaturdaten wurde – unter Beachtung der abgeschiedenen Masse an Kohlenstoff im Membranelement – ein vollständiger Durchbruch nach Durchsatz von ca. 0,3...0,4 l Lösung erwartet.

Auch in diesem Versuch wurden in regelmäßigen Abständen Proben des Permeats für die nachfolgende Analytik genommen sowie – analog zur o. beschriebenen Versuchsserie – der TMP während des Versuchs in insgesamt 4 Stufen (3...15 bar) gewählt. Die Bestimmung der Konzentration des Adsorptivs in den Permeatproben erfolgte photometrisch (vgl. Abschnitt 6.1.2).

In Abbildung 16 sind die wesentlichen Versuchsergebnisse zusammenfassend dargestellt.

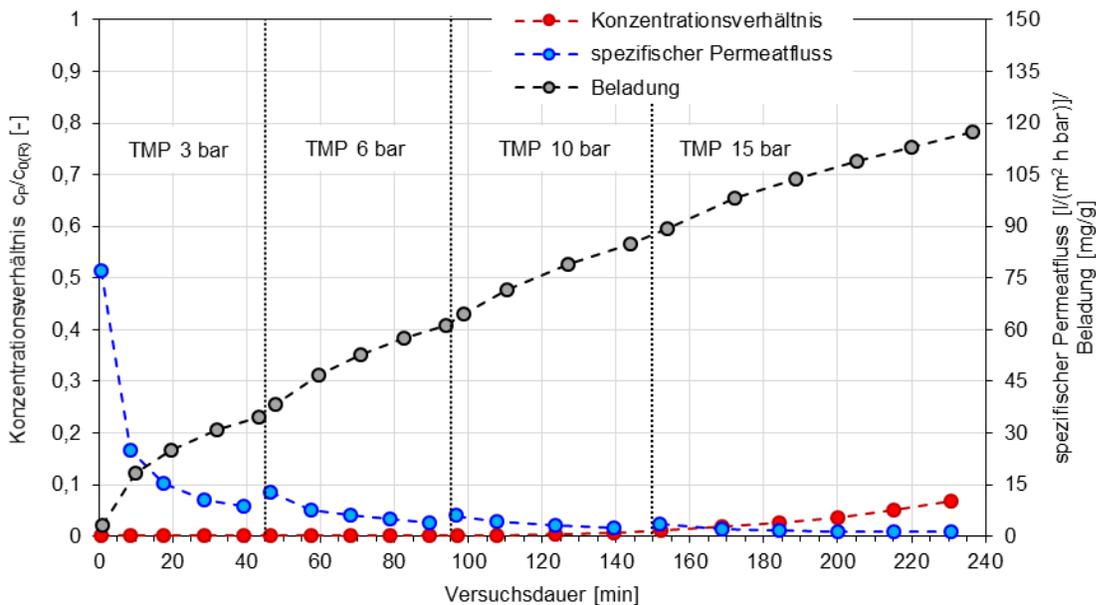


Abbildung 16: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3139 (Präkursor A, 400 nm Unterbau) mit 4-CP – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit (Ausgangskonzentration ca. 30 mg/l, Temperatur des Mediums 19...23 °C; Überströmungsgeschwindigkeit ca. 1 m/s)

Ein signifikanter Anstieg der Konzentration des Adsorptivs im Permeat wurde erst nach mehr als 120 min Versuchsdauer und Durchsatz von ca. 545 ml Modellösung registriert. Die Beladung, bezogen auf die im Element abgeschiedene Kohlenstoffmasse, betrug zu diesem Zeitpunkt bereits ca. 80 mg/g und lag damit auch für dieses Adsorptiv deutlich über dem ursprünglich erwarteten Wert. In einem zweiten Versuch wurde u. a. deshalb die Ausgangskonzentration der Modellösung deutlich erhöht. Sie betrug ca. 240 mg/l 4-CP. Aufgrund der Verdünnung durch die in der Versuchsanlage verbleibenden Volumina nach Spülung wurde eine reale Ausgangskonzentration von ca. 210 mg/l 4-CP bestimmt. Diese Konzentration würde der unmittelbar für die Desinfektionsbehandlung eingesetzter Lösungen entsprechen.

Für den Versuch kam das unter Einsatz von Präkursor Typ B hergestellte Membranadsorber-Element EKR C3177 (Porendurchmesser 600 nm) zum Einsatz. Der TMP betrug während der relevanten Versuchsphase konstant 3 bar.

In Abbildung 17 sind die wesentlichen Versuchsergebnisse zusammenfassend dargestellt.

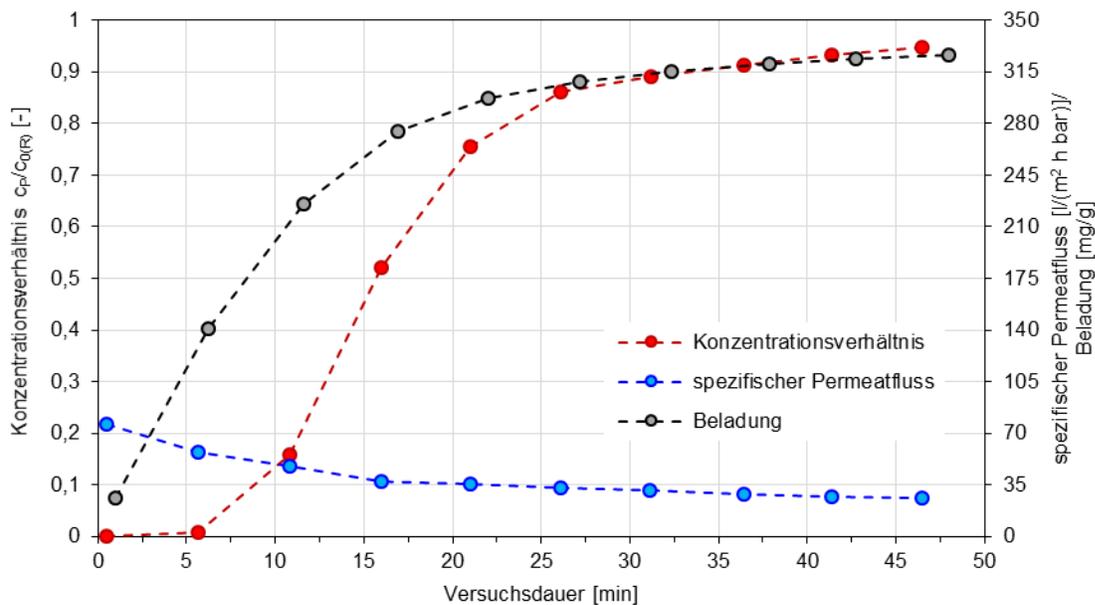


Abbildung 17: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3177 (Präkursor B, 600 nm Unterbau) mit 4-CP – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit (Ausgangskonzentration ca. 210 mg/l, Temperatur des Mediums 20...23 °C; Überströmungsgeschwindigkeit ca. 1 m/s, TMP 3 bar)

Während dieses Versuchs konnte ein vollständiger Durchbruch des Adsorptivs registriert werden. Positiv ist zudem, dass auch bei der vergleichsweise hohen Ausgangskonzentration zum Versuchsbeginn kein Adsorptiv in den Permeatproben nachweisbar war (kein Schlupf) und der Anstieg der Durchbruchkurve relativ steil verläuft. Die rechnerisch ermittelte Beladung nach Versuchsende liegt mit ca. 327 mg/g zudem weit höher, als die o. g. Vergleichswerte aus der Literatur (auch hier ist jedoch der weitaus höhere Sorptionsdruck in Betracht zu ziehen). Im Vergleich zum oben beschriebenen Versuch, zeigte das auf Basis des Präkursors Typ B hergestellte Membranadsorber-Element zudem einen deutlich höheren spezifischen Permeatfluss.

Im Anschluss an die beschriebenen Untersuchungen wurde ein erster Versuch unternommen, ein mit 4-CP beladenes Membranadsorber-Element zu regenerieren. Dazu wurde die Variante der Heißdampfregenerierung (vgl. Abschnitt 6.3.1) getestet. Die Bilanzierung der desorbierten Masse des Adsorptivs erfolgte über die Bestimmung der 4-CP-Konzentration im kontinuierlich aufgefangenen Kondensat (jeweils 10...11 ml Probe). Entsprechende Ergebnisse für die Regenerierung des vollständig beladenen EKR 3177 sind dargestellt in Abbildung 18.

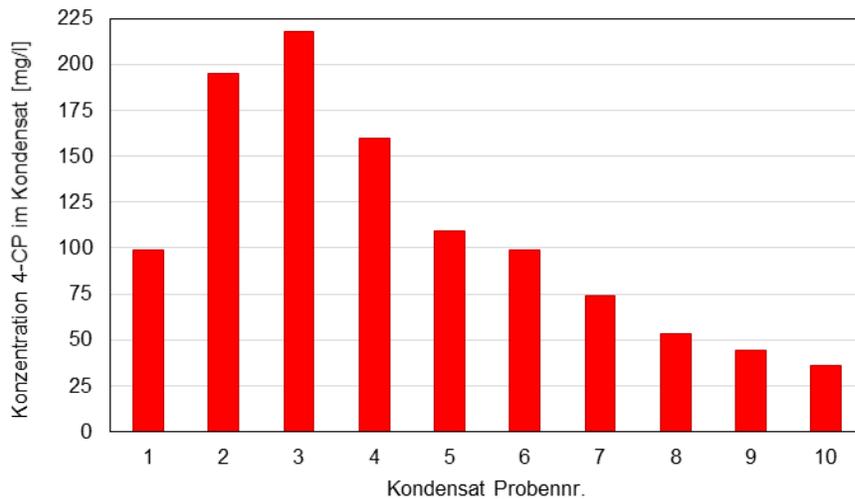


Abbildung 18: Ergebnisse des Tests der Regenerierung des mit 4-CP beladenen EKR C3177 im Heißdampfverfahren – Darstellung der Konzentration an 4-CP in den nacheinander aufgefangenen Kondensatproben

Trotz der Tatsache, dass es sich bei dem Adsorptiv um eine relativ schwerflüchtige Verbindung handelt, wurden – in Abhängigkeit von der Beladung der Membranadsorber – zwischen etwa 14 % und ca. 22 % der ursprünglich adsorbierten Masse im Kondensat bilanziert. In weiteren Untersuchungen sind insbesondere Fragen der Optimierung der Temperaturen (Vorwärmung des beladenen Adsorbers zur Vermeidung von Re-Kondensation des beladenen Heißdampfes in den Poren), Volumenströme und Drücke des Dampfes während der Regenerierung zu klären. Außerdem bilden sich in der Verrohrung der eingesetzten Anlage nach Abschiebern einzelner Rohrstrecken sogenannte Sacklöcher, in welchen ebenfalls Kondensat anfällt, welches jedoch nicht in die Bilanzierung mit eingeht. Der hier erzielte Grad der Entladung liegt somit in Wirklichkeit höher und könnte nur durch ein weiteres Beladungsexperiment detaillierter beschrieben werden.

6.3.3 Auswahl Membranvarianten für Tests mit Wässern der verschiedenen Anwendungsfälle

Wie in Abschnitt 6.2.4 bereits beschrieben und durch die in Abschnitt **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** diskutierten Versuchsergebnisse bestätigt, besitzen Prototypen der Präkursorreihen A (400 nm Unterbau) und B (600 nm Unterbau) mit einem ermittelten Klarwasserfluss im Bereich von ca. 15...24 l/(m² h bar) und einem Stickstofffluss von ca. 55...67 m³/(m² h bar) sehr gute Voraussetzungen für die Beladung mit den relevanten organischen Adsorptiven. Hierbei wurden ebenfalls vergleichbare Massen an Kohlenstoff pro Elementvolumen (9,25 mg/cm³) mit der bevorzugten Herstellungsvariante abgeschieden. Die vorgesehenen, bisher in Modellversuchen näher betrachteten Anwendungsfälle Entfernung von Geruchs- und Geschmacksstoffen bzw. Rückständen von Desinfektionsmitteln aus wässrigen Medien können unter Einsatz dieser Prototypen abgedeckt werden.

Die bisher untersuchten EKR bieten gute Möglichkeiten für die Ermittlung und Validierung relevanter Daten im Labormaßstab. Für einen möglichen Feldtest bieten sie hingegen zu geringe Filterflächen. Darum wurde bereits begonnen, die Herstellungstechnik der EKR-Prototypen auf größere Geometrien zu übertragen. Es wurde eine 19-Kanalgeometrie für die Maßstabsübertragung ausgewählt. Vorteil dieser ist das günstige Verhältnis von aktiver Membranfläche zum Volumen des Membranträgers von $3,4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Für die erstmalige Herstellung eines Membranadsorbers mit der angepassten Geometrie wurde das Verfahren der Infiltration gewählt. Ausgewählt wurde Präkursor B und ein Unterbau von 600 nm. Im Vergleich zur direkten Alternative (Präkursor Typ A mit 400 nm Unterbau) wird ein erhöhter Permeatfluss erwartet.



Abbildung 19: Erste Prototypen von Membranadsorbern auf Basis einer 19-Kanalgeometrie (C3431 und C3432; Präkursor Typ B, 600 nm Unterbau) mit Prüfgehäuse

Nach einer ersten Anpassung der Herstellungspraxis an die veränderte Geometrie, konnten die Membranadsorber C3431 und C3432 gefertigt werden (vgl. Abbildung 19). Nach Auswiegen der fertiggestellten Muster wurde festgestellt, dass eine Masse an Kohlenstoff von 1,4061 g bzw. 1,3685 g abgeschieden werden konnte. Es ergeben sich für die Masse an Kohlenstoff pro Elementvolumen Werte von $9,13 \text{ mg}/\text{cm}^3$ bzw. $8,88 \text{ mg}/\text{cm}^3$. Diese Ergebnisse sind vergleichbar zur EKR-Präparation ($9,25 \text{ mg}/\text{cm}^3$). Die Testung dieser Variante der Membranadsorber – u. a. auch unter praxisnahen Bedingungen – ist Gegenstand der geplanten weiterführenden Arbeiten.

7 Fazit

Den Schwerpunkt der Arbeiten im vorliegenden Vorhaben bildete die Entwicklung einer Herstellungsvariante für erste Muster kostengünstiger, stabiler und für den Einsatz in unterschiedlichen Anwendungsszenarien in der Aquakultur (Fischzucht und -haltung) speziell angepasster Membranadsorber auf Basis keramischer Membranen, d. h. von Funktionselementen, die eine effiziente Filtration des Prozesswassers bei simultaner Adsorption von darin enthaltenen gelösten Verunreinigungen in einem Prozessschritt ermöglichen.

Hierzu wurden diverse Muster auf Basis von EKR-Membranen mit ausgewählten Präkursoren präpariert (Optimierung der Abscheidung von Kohlenstoff in den Poren der Membran) und im Labor bezüglich des Filtrations- und Beladungsverhaltens (zunächst unter Nutzung eines Farbstoff-Modellsystems) charakterisiert. Zudem wurden erste Filtrations- und Beladungsversuche unter Einsatz der im avisierten Anwendungsfall relevanten Adsorptive (zweier Geruchs- und Geschmacksstoffe bzw. eines Desinfektionsmittels) durchgeführt. Die ermittelten Beladungen lagen dabei für die vorliegenden Muster jeweils in der Größenordnung der (bzw. i. d. R. sogar höher als) in der einschlägigen Fachliteratur publizierten Daten für die Beladungskapazitäten kommerziell verfügbarer und sonstiger Aktivkohlen. Das Thema der Regeneration der entwickelten Membranadsorber wurde ebenfalls adressiert und Einzelvarianten dazu exemplarisch untersucht.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse lieferte Aussagen zu zwei, für potentielle weitere Versuche nutzbare Präkursormaterialien (Typ A und B), welche einen jeweils unterschiedlichen Membranunterbau benötigen. Auch wurden bereits erste Ansätze in Hinblick auf die Maßstabsübertragung des Herstellungsprozesses erfolgreich umgesetzt (Faktor 10; Übertragung der am EKR gewonnenen Ergebnisse auf eine 19-Kanalgeometrie). Dieser Schritt der Vergrößerung der verfügbaren Membranflächen und Adsorbervolumina ist im Hinblick auf die im realen Anwendungsfall notwendigen Durchsätze zwingend notwendig.

Als Ergebnis des vorliegenden Vorhabens liegen zudem umfangreiche Kenntnisse zu den Anforderungen, Spezifika und technischen Randbedingungen für die Anwendung der entwickelten Membranadsorptions-Systeme in der Aquakultur vor. Des Weiteren steht eine adaptierte und hinsichtlich des Funktionsumfangs flexible Versuchsanlage für die Testung unterschiedlicher Membranelemente zur Verfügung. Hinsichtlich der Entwicklung und Validierung analytischer Methoden zum Nachweis der relevanten Adsorptive wurden erste Erfahrungen gesammelt. Hier ist im Weiteren die Kooperation mit externen Partnern zur Klärung offener Fragestellungen und Optimierung der Nachweismethodiken vorgesehen.

Die hier beschriebenen Arbeiten bzw. die vorliegenden positiven Ergebnisse bilden die notwendigen Grundlagen für die weitere Betrachtung der innovativen Themenstellung und die Fortführung der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Ein Folgeprojekt mit dem Ziel, ausgewählte Membranadsorber-Varianten unter Praxisbedingungen vor Ort in den Anlagen der kooperierenden Partner aus dem Sektor Aquakultur zu testen und die anwendungsrelevanten Eigenschaften der Membranadsorber nach erfolgter Maßstabsübertragung zunächst bei

Versuchen im halbtechnischen Maßstab zu optimieren, wird angestrebt. Erst ein solches Folgevorhaben kann auch belastbare Daten zur tatsächlichen Funktionalität und insbesondere zur Wirtschaftlichkeit der neu etablierten Verfahrensvariante liefern.

8 Literaturverzeichnis

- ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINOU, I. (2014): A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water Research* **53**, S. 215-234.
- COLE, D. W.; COLE, R.; GAYDOS, S. J.; GRAY, J.; HYLAND, G.; JACQUES, M. L.; POWELL-DUNFORD, N.; SAWHNEY, C.; AU, W. W. (2009): Aquaculture: Environmental, toxicological, and health issues. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **212**, S. 369-377.
- DIN 38407 TEIL 41 (2011): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F), Bestimmung leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser, Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) nach Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME), zurückgezogen.
- DIN 38409 TEIL 16 (1984): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung des Phenol-Index.
- DIN EN ISO 17943 (2016): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen in Wasser – Verfahren mittels Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) gefolgt von der Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS).
- DIN EN ISO 9562 (2005): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX).
- GRAHAM, M. R.; SUMMERS, R. S.; SIMPSON, M. R.; MACLEOD B. W. (2000): Modeling equilibrium adsorption of 2-methylisoborneol and geosmin in natural waters. *Water Research* **34** (8), S. 2291-2300.
- KLAUSEN, M. M.; GRØNBORG, O. (2010): Pilot scale testing of advanced oxidation processes for degradation of geosmin and MIB in recirculated aquaculture. *Water Science & Technology: Water Supply* **10** (2), S. 217-225.
- KOUMANOVA, B.; PEEVA-ANTOVA, P.; YANEVA, Z. (2005): Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions on activated carbon – Kinetic study. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **40** (3), S. 213-218.
- RAFATULLAHA, M.; SULAIMANA, O.; HASHIMA, R.; AHMAD, A. (2010): Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* **177**, S. 70-80.
- RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M. A.; BORJA, R. (2009): Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *Journal of Hazardous Materials* **165**, S. 291-299.
- SAPKOTA, A.; SAPKOTA, A. R.; KUCHARSKI, M.; BURKE, J.; MCKENZIE, S.; WALKER, P.; LAWRENCE, R. (2008): Aquaculture practices and potential human health risks: Current knowledge and future priorities. *Environment International* **34**, S. 1215-1226.
- SMITH, J. L.; BOYER, G. L.; ZIMBA, P. V. (2008): A review of cyanobacterial odorous and bioactive metabolites: Impacts and management alternatives in aquaculture. *Aquaculture* **280**, S. 5-20.
- SRIVASTAVA, S.; SINHA, R.; ROY, D. (2004): Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology* **66**, S. 319-329.
- WASSERCHEMISCHE GESELLSCHAFT (2011): Validierungsdokument zur Norm DIN 38407-41 – Bestimmung leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser, Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) nach Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME). URL: <http://www.wasserchemische-gesellschaft.de/dev/validierungsdokumente?download=32:f41-din-38407-41-2011-06&lang=de> (Abrufdatum 15.12.2017).
- [WWW.BLV.BUND.DE](http://www.bvl.bund.de) (2014): Website des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – Nationaler Rückstandskontrollplan (NRKP) und Einfuhrüberwachungsplan (EÜP) für Lebensmittel tierischen Ursprungs. URL: http://www.bvl.bund.de/DE/01_Lebensmittel/02_UnerwuenschteStoffeOrganismen/02_TAMRueckstaen-deLM/01_NRKP/im_nrkp_node.html (Abrufdatum 15.12.2017).
- ZOSCHKE, K. (2012): Photooxidative Entfernung von biogenen Geruchsstoffen in der Trinkwasseraufbereitung aus Talsperrenwässern. Dissertation (Technische Universität Dresden).

- GESTIS-STOFFDATENBANK (2017): Eintrag „4-Chlorphenol“. URL: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$3.0) (Abrufdatum 15.12.2017).
- RÖMPP ONLINE (2017A): Stichwort „Methylenblau“. URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-13-01867> (Abrufdatum 12.12.2017).
- RÖMPP ONLINE (2017B): Stichwort „Geosmin“. URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-07-00754> (Abrufdatum 14.12.2017).
- RÖMPP ONLINE (2017C): Stichwort „Methylisoborneol“. URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-13-01928> (Abrufdatum 14.12.2017).

9 Anhang

9.1 Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an Flachmembranen

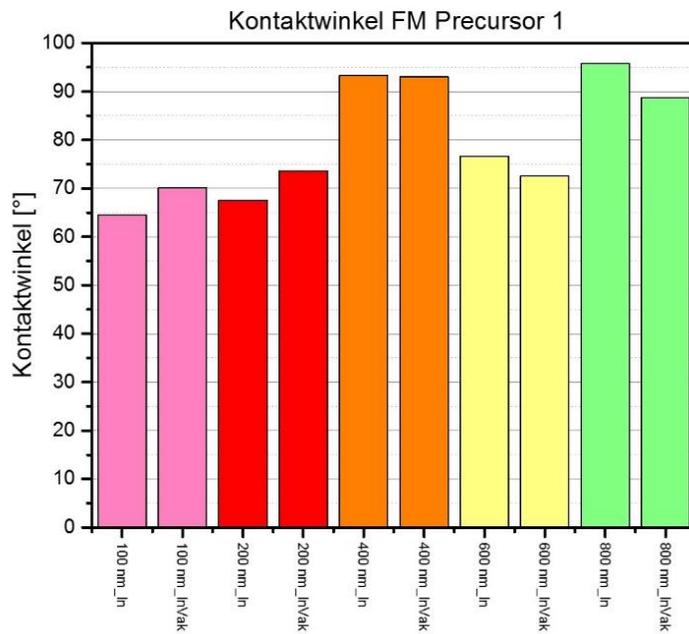


Abbildung 20: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an mit Präkursormaterial A gefertigten Flachmembranen in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante

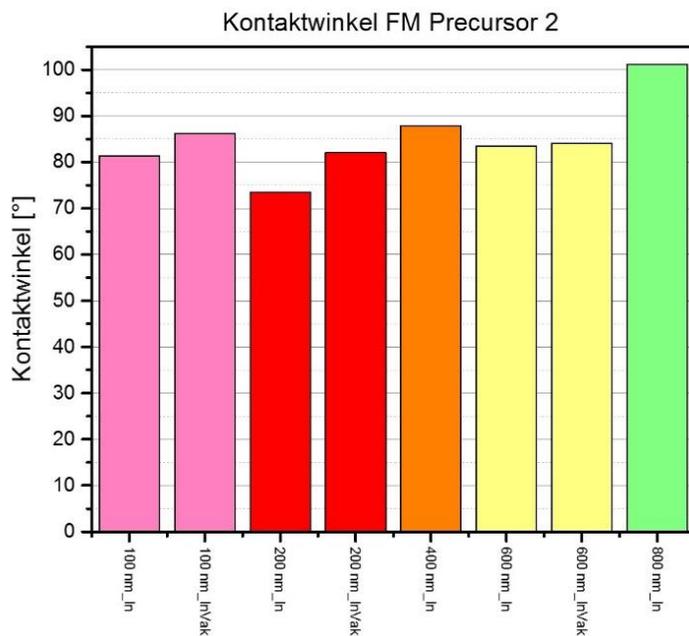


Abbildung 21: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an mit Präkursormaterial B gefertigten Flachmembranen in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante

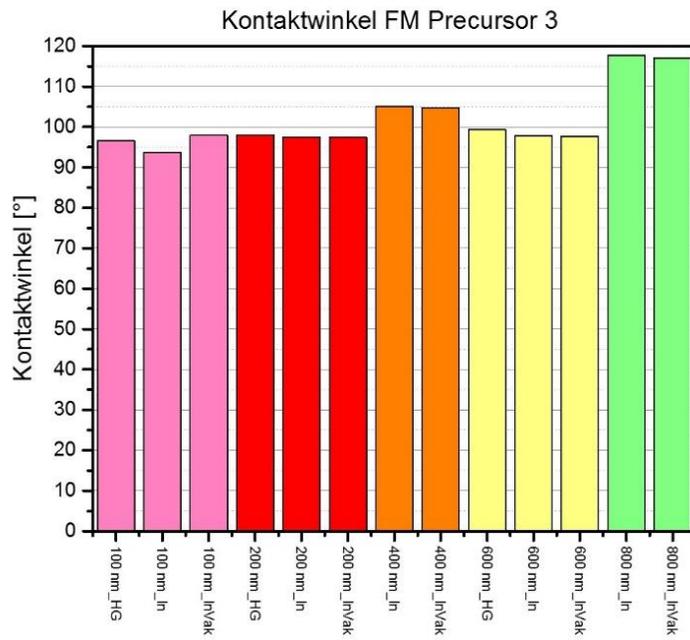


Abbildung 22: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an mit Präkursormaterial C gefertigten Flachmembranen in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante

9.2 Abgeschiedene Masse Kohlenstoff für die hergestellten EKR

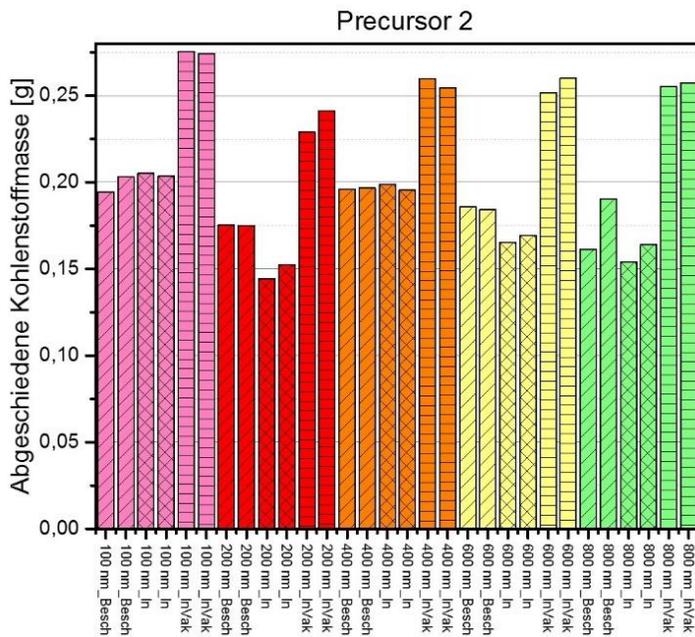


Abbildung 23: Masse an abgeschiedenem Kohlenstoff bei Einsatz von Präkursormaterial B in den gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante

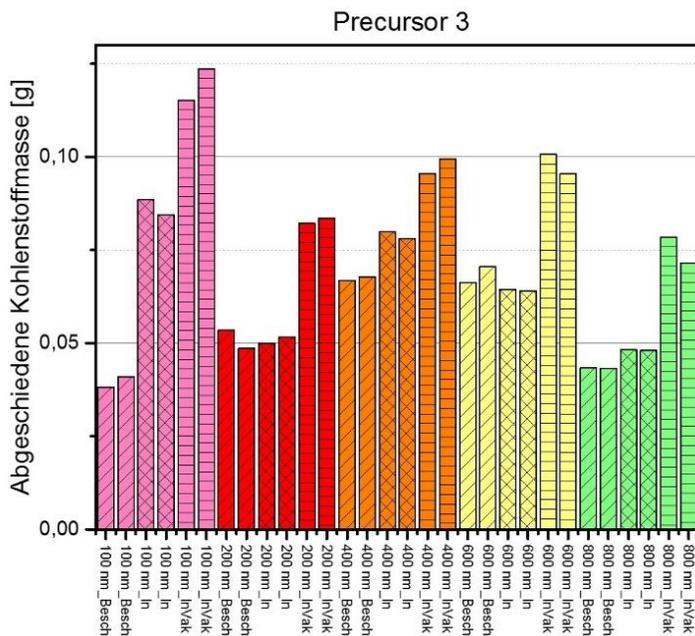


Abbildung 24: Masse an abgeschiedenem Kohlenstoff bei Einsatz von Präkursormaterial C in den gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante

9.3 Ergebnisse der Stickstoffflussmessungen für die jeweiligen EKR-Träger bzw. die fertig beschichteten EKR

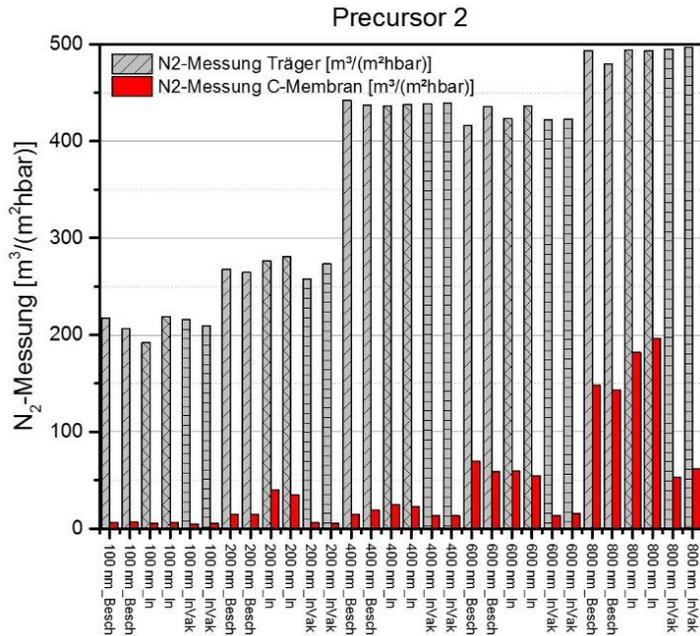


Abbildung 25: Ergebnisse der Bestimmung des Stickstoffflusses für die verwendeten Träger bzw. die mit Präkursormaterial B gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante

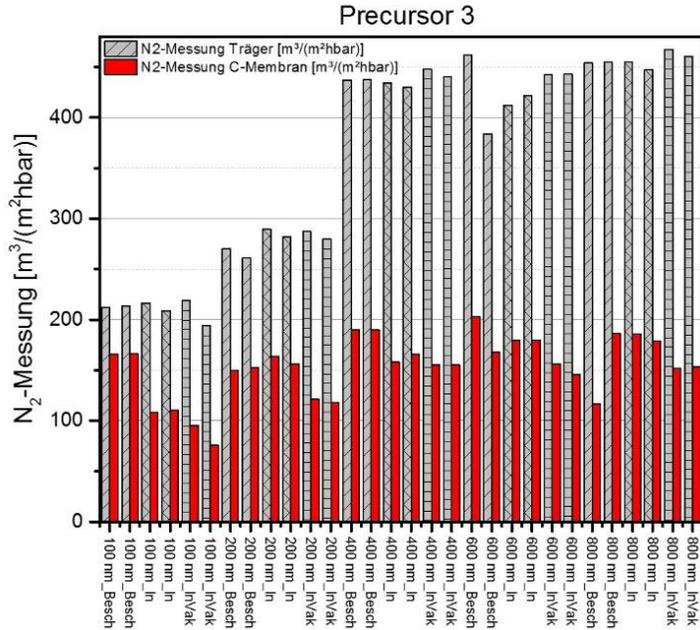


Abbildung 26: Ergebnisse der Bestimmung des Stickstoffflusses für die verwendeten Träger bzw. die mit Präkursormaterial C gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante

9.4 Ergebnisse der Klarwasserflussmessungen für die beschichteten EKR

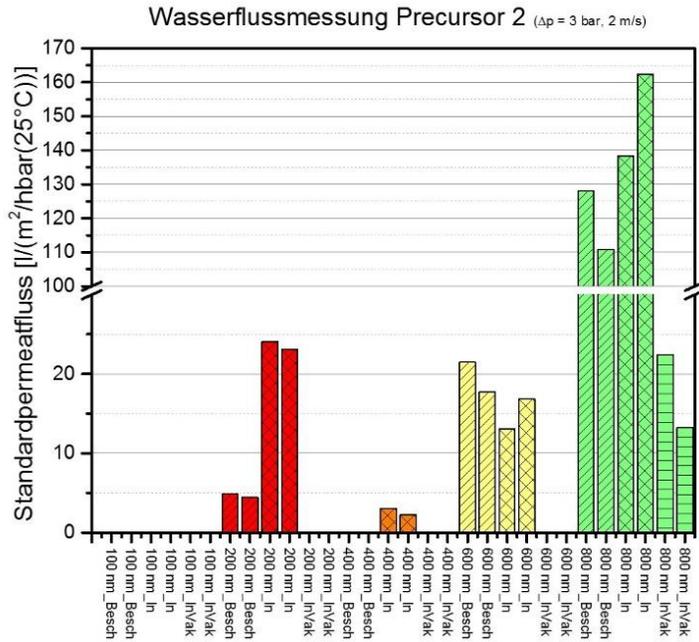


Abbildung 27: Ergebnisse der Bestimmung des Klarwasserflusses für die mit Präkursormaterial B gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante

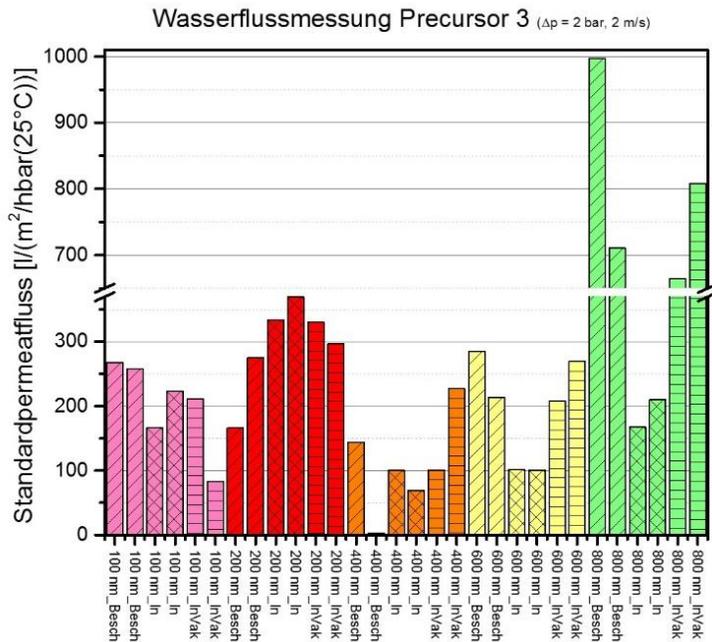


Abbildung 28: Ergebnisse der Bestimmung des Klarwasserflusses für die mit Präkursormaterial C gefertigten EKR in Abhängigkeit von der Porengröße und der gewählten Beschichtungsvariante

9.5 Ergebnisse der Beladungsversuche mit Methylenblau

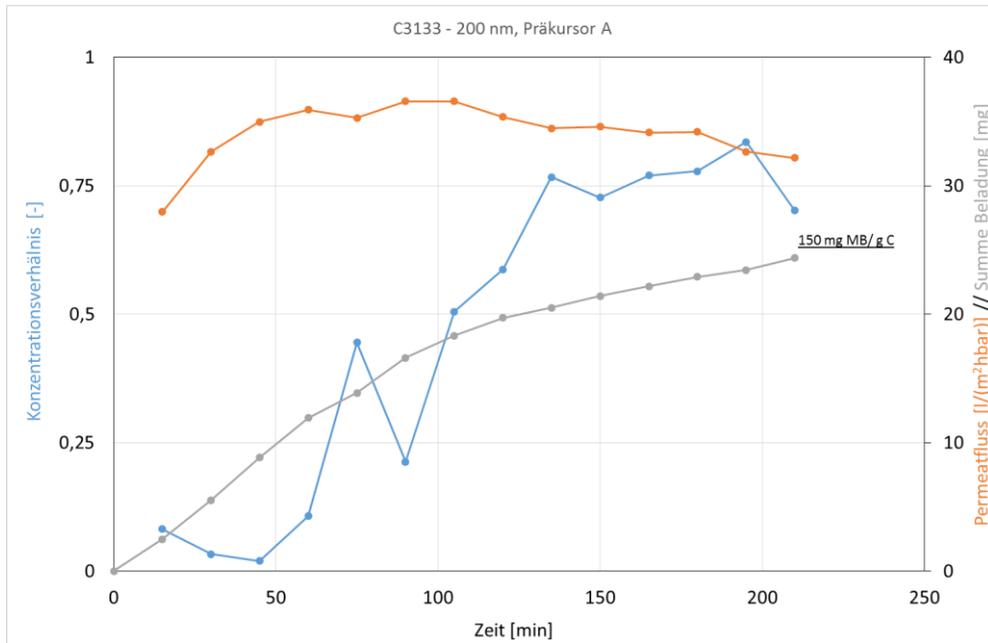


Abbildung 29: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3133 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit

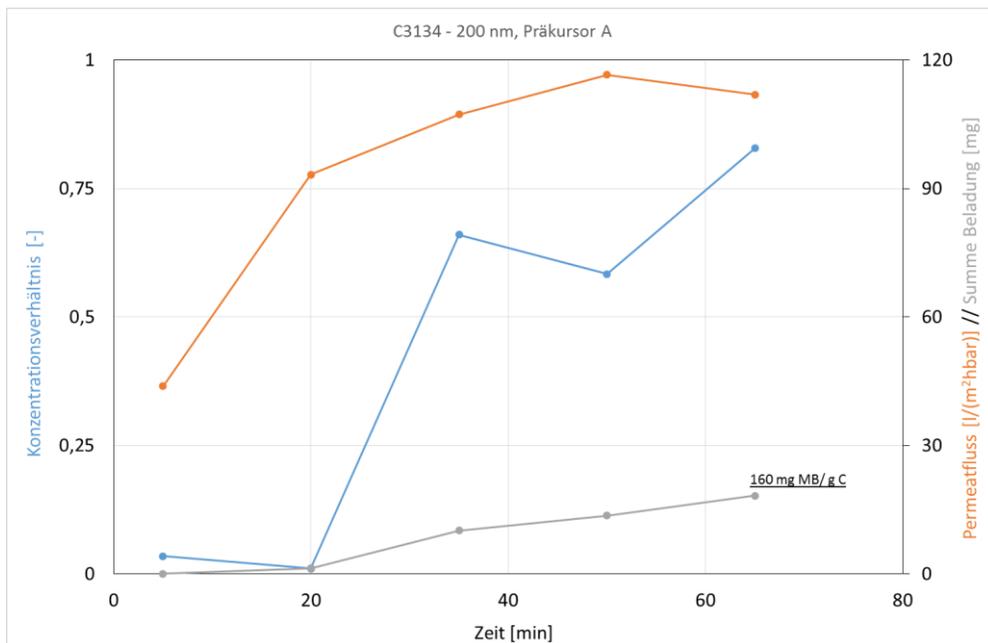


Abbildung 30: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3134 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit

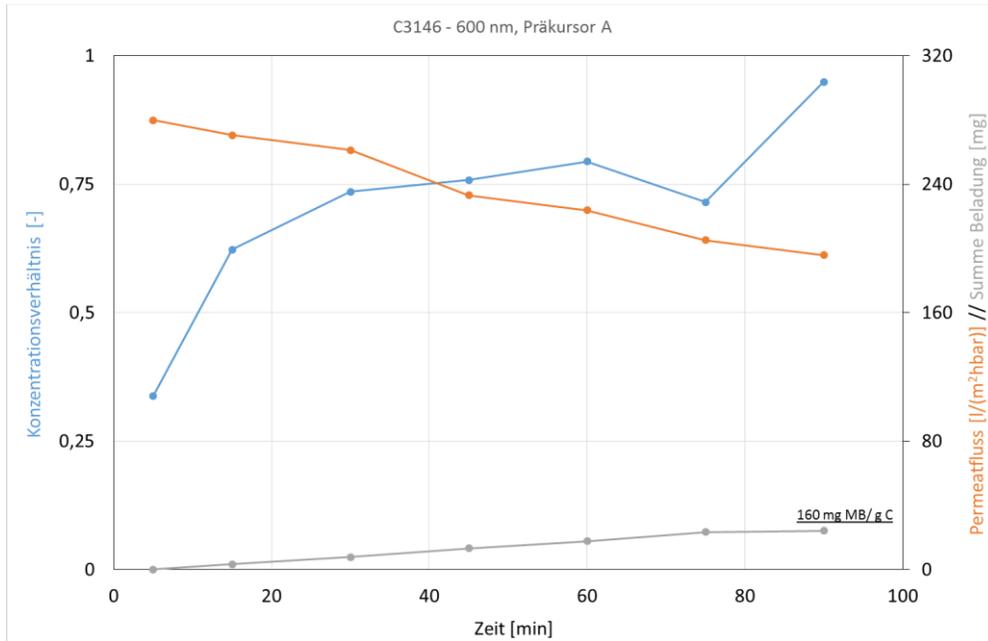


Abbildung 31: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3146 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit

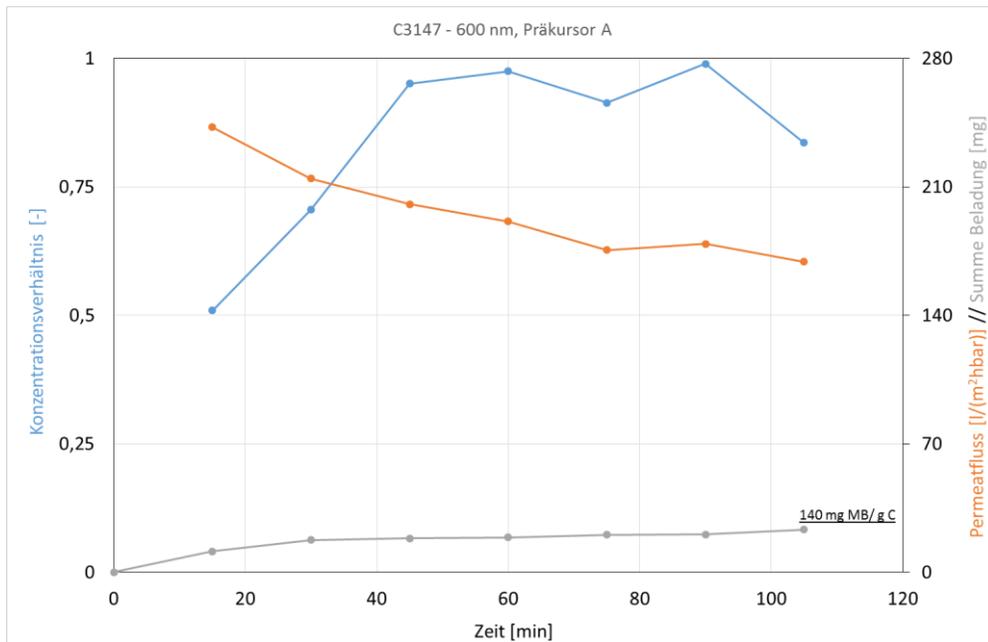


Abbildung 32: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3147 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit

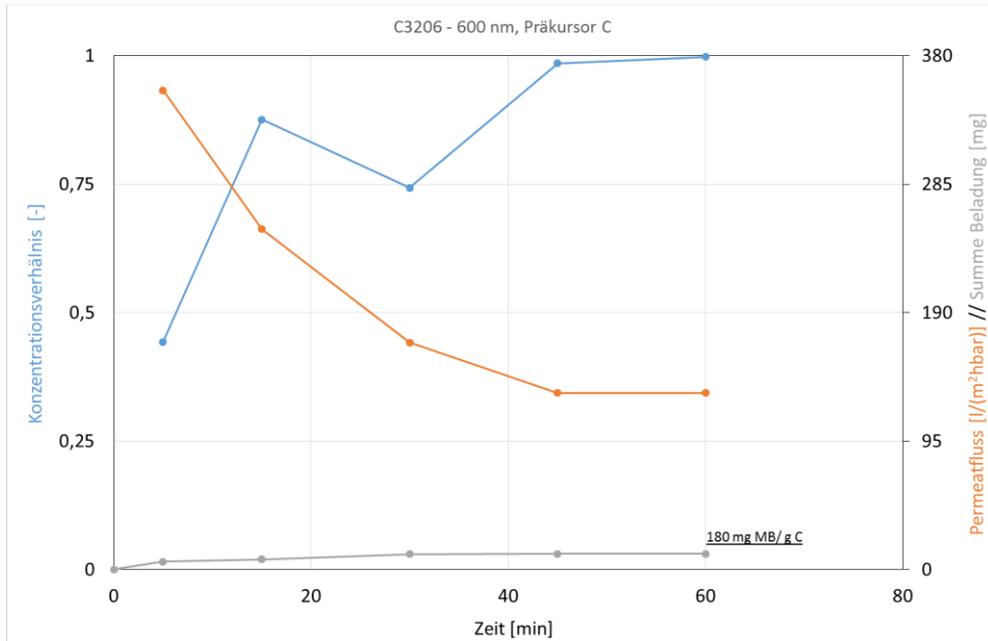


Abbildung 33: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3206 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit

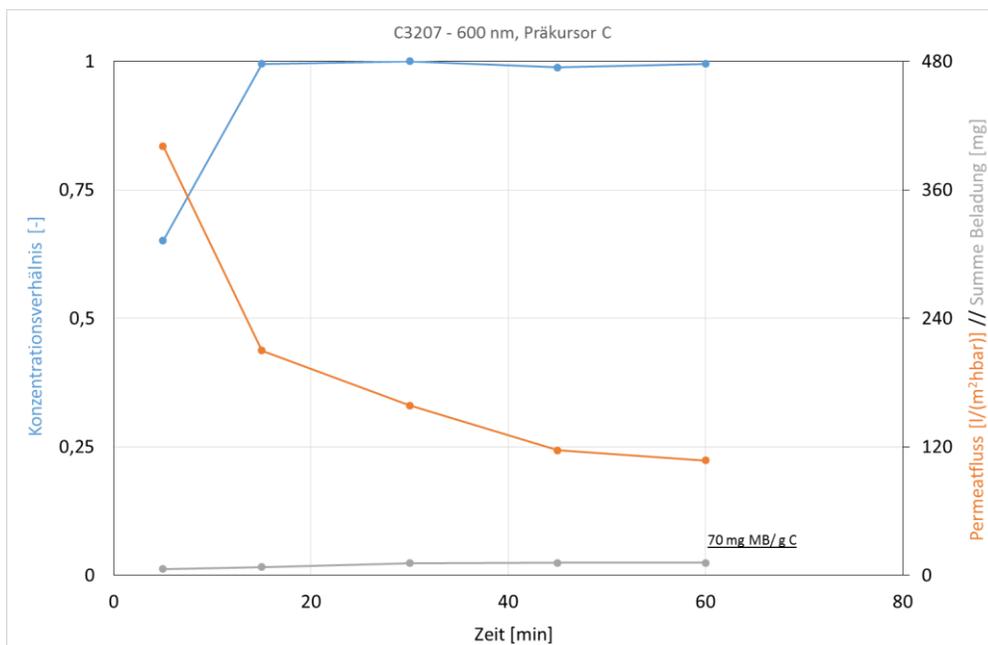


Abbildung 34: Ergebnisse des Beladungsversuchs von EKR C3207 mit Methylenblau – Darstellung des Konzentrationsverhältnisses, spezifischen Permeatflusses und der Beladung über der Zeit