



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Diplomarbeit

Weitergehende Behandlung von Kläranlagenablauf mittels Vorwärtsosmose

Ausgeführt am Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement
der Technischen Universität Wien

Unter der Anleitung von

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

und

Dipl. -Ing. Daniela Reif

durch

Andreas Ramsbacher

Datum

Unterschrift

Eidesstattliche Erklärung

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

Weitergehende Behandlung von Kläranlagenablauf mittels Vorwärtsosmose

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

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin / einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, am 9.12.2022

Unterschrift

Danksagung

Zum Abschluss meines Studiums möchte ich an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen, um mich bei allen Menschen zu bedanken, die mich im Laufe meiner Ausbildung unterstützt haben.

Den größten Dank möchte ich meinen Eltern aussprechen ohne deren finanzielle- und moralische Unterstützung dieses Studium nicht möglich gewesen wäre. Sie ermöglichten mir, mich stets vollkommen auf meine Ausbildung zu konzentrieren.

Großer Dank gebührt auch dem Institut für Wassergüte, welches mir ermöglicht hat, diese Diplomarbeit zu absolvieren. Besonders möchte ich mich bei meiner Betreuerin DI Daniela Reif für die wertvollen Einblicke und Hilfestellungen in den vergangenen Monaten bedanken. Ich weiß die fachliche Expertise, sowie die offene und freundliche Art sehr zu schätzen. Weiters bedanke ich mich bei Ass. Prof. Norbert Kreuzinger, der es ermöglichte, die Diplomarbeit, in seiner Forschungsgruppe zu schreiben. Ein besonderer Dank geht an DI Zdravka Saracevic und Dr. Ernis Saracevic für die praktische Unterstützung und die interessanten Diskussionen.

Zu guter Letzt gebührt ein Dank all meinen Freunden, die mich durchs Studium begleitet haben. Durch die gemeinsamen Lern-Sessions, gegenseitige Unterstützung und unzählige lustige Abende wurde dieses Studium um vieles einfacher.

Kurzfassung

Organische Spurenstoffe, zum Beispiel pharmazeutische Produkte, Haushalts- und Industriechemikalien, Kosmetikprodukte, Pestizide oder Hormone, liegen in einem Konzentrationsbereich von ng/l bis µg/l im kommunalen Abwasser vor. Diese organischen Spurenstoffe werden in der biologischen Abwasserreinigung nicht ausreichend abgebaut und können potenziell negative Folgewirkungen auf die Umwelt haben. Organische Spurenstoffe können durch weitergehende Reinigungsprozesse, wie zum Beispiel Adsorption, Ozonung und Membranfiltration entfernt werden. Die Hauptentfernungsmechanismen der Membranfiltration sind der Siebeffekt, die Adsorption und die elektrostatische Abstoßung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Aquaporin Vorwärtsosmose-Modul (Aquaporin A/S, Dänemark) getestet. Bei der Vorwärtsosmose ist die treibende Kraft der osmotische Druck und nicht der hydraulische Druck wie bei den etablierten Membrantechnologien wie der Umkehrosmose. In fünf Versuchsreihen wurden der Einfluss der Betriebsparameter und verschiedener Zuglösungen auf den Transmembranfluss, der Rückhalt von organischen Spurenstoffen, die Aufkonzentrierung von Nährstoffen und das Verhalten des Membranmoduls im Dauerbetrieb untersucht.

Die Betriebsparameter Temperatur und Konzentration der Zuglösung hatten einen großen Einfluss auf den Transmembranfluss. Der Flux stieg um 81% bei Erhöhung der Temperatur von 11,5°C auf 30°C. Bei Erhöhung der Konzentration von 0,5 mol/l auf 1 mol/l wurde ein Anstieg des Wasserflusses von 46% beobachtet. Die Änderung der Durchflussraten von Feed- und Zuglösung hatten hingegen nur geringe Auswirkung auf den Transmembranfluss. Bei den Versuchen mit unterschiedlichen Zuglösungen konnte gezeigt werden, dass der osmotische Druck die treibende Kraft bei dem Prozess ist.

Für fast alle organischen Spurenstoffe konnte ein Rückhalt von >90% erreicht werden. Die schlechteste Rückhaltsrate wies Benzotriazol auf. Benzotriazol hat das niedrigste Molekulargewicht der getesteten Stoffe, was zeigt, dass der Siebeffekt der entscheidende Entfernungsmechanismus bei der Vorwärtsosmose ist.

Bei der Aufkonzentrierung der Nährstoffe wurden unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Für Nitrat (NO₃), Nitrit (NO₂) und den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) konnte eine hohe Aufkonzentrierung erreicht werden. Bei Ammonium ist erkennbar, dass dieser Stoff aufgrund des geringen Molekulargewichtes die Membran passiert und daher nicht aufkonzentriert wird.

Im Dauerversuch stellte sich heraus, dass mit zunehmender Laufzeit der Transmembranfluss signifikant abnahm. Auch der Rückhalt von organischen Spurenstoffen sank, wobei der Rückhalt für die meisten Stoffe immer noch >85% war.

Abstract

Organic micropollutants like pharmaceutical products, household and industrial chemicals, cosmetics, pesticides, or hormones, are present in concentrations of ng/l to µg/l in urban wastewater. These organic micropollutants are insufficiently removed in biological wastewater treatment and can affect the environment. Organic micropollutants can be removed by adsorption processes, ozonation and membrane filtration. The main retention mechanisms of membrane filtration are the sieve effect, adsorption, and electrostatic repulsion.

This work assessed the performance of a biometric aquaporin forward osmosis membrane module (Aquaporin A/S, Denmark) during wastewater treatment. In forward osmosis, the driving force is osmotic pressure rather than hydraulic pressure as in established membrane technologies such as reverse osmosis. Five series of experiments were conducted to investigate the influence of operating parameters and different draw solutions on the transmembrane flux, the retention of organic trace substances, the concentration of nutrients and the behavior of the membrane module in long term operation.

The operating parameters of temperature and concentration of the draw solution had a significant effect on the transmembrane flux. The flux increased by 81% when the temperature increased from 11.5°C to 30°C. A draw solution concentration increase from 0.5 mol/l to 1 mol/l, caused approximately 46% increase in water flux. On the contrary, changing the flow rates of feed and draw solution had little effect on the transmembrane flux. The experiments with different draw solutions showed that osmotic pressure was the driving force in the process.

Retention of >90% could be achieved for almost all organic trace compounds. Benzotriazole showed the poorest removal performance. Benzotriazole has the lowest molecular weight of the tested substances, therefore the sieve effect could be identified as the essential retention mechanism of forward osmosis. Different results were obtained for the concentration of nutrients. For nitrate (NO₃), nitrite (NO₂) and total organic carbon (TOC) a high concentration could be achieved. In the case of ammonium, this substance passes the membrane due to its low molecular weight and is therefore not concentrated. In the long term test, it was found that the transmembrane flux decreased significantly with increasing run time. The retention of organic micropollutants also decreased, although the retention for most substances was still >85% in average.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Hypothesen	3
3 Stand der Technik.....	4
3.1 Funktionsweise.....	4
3.2 Zuglösung	5
3.3 Betriebsparameter	6
3.3.1 Durchfluss.....	6
3.3.2 Temperatur.....	7
3.4 Fouling	8
3.4.1 externe Konzentrationspolarisation (ECP)	8
3.4.2 interne Konzentrationspolarisation (ICP).....	9
3.5 Entfernungsmechanismen.....	10
3.6 Membranen.....	11
3.7 Rückhalt von organischen Spurenstoffen.....	12
4 Material und Methoden	14
4.1 Verwendete Membran und Versuchsdurchführung	14
4.1.1 Aquaporin Membran	14
4.1.2 Versuchsaufbau	14
4.1.3 Versuchsdurchführung.....	15
4.2 Versuchsreihen.....	16
4.3 Verwendete Substanzen.....	18
4.3.1 Spurenstoffmix	18
4.3.2 Huminstoffe.....	22
4.3.3 Ablauf	22
4.3.4 Zuglösungen	22
4.4 Analytik.....	22
4.4.1 Spurenstoffanalytik	22

4.4.2 Abwasserparameter	23
4.4.3 DOC-Wert	23
4.4.4 Leitfähigkeit	23
4.5 Angewendete Berechnungen	23
5 Ergebnisse.....	26
5.1 Durchfluss und Konzentration Versuchsreihe A.....	26
5.2 Einfluss der Temperatur auf den Transmembranfluss.....	30
5.3 Zuglösungen	30
5.4 Rückhalt organischer Spurenstoffe	31
5.4.1 Zulaufmedium	31
5.4.2 Molekulargewicht.....	32
5.4.3 log K _{ow}	33
5.4.4 Konzentration der Zuglösung	34
5.5 Ergebnisse Dauerversuch	36
5.5.1 Transmembranfluss.....	36
5.5.2 Rückhalt organischer Spurenstoffe	37
5.5.3 Aufkonzentrierung der Nährstoffe	38
6 Diskussion	40
6.1 Betriebsbedingungen	40
6.1.1 Durchflussrate der Feed- und Zuglösung	40
6.1.2 Temperatur.....	40
6.1.3 Zuglösung	41
6.2 Rückhalt organischer Spurenstoffe	41
6.3 Dauerversuche.....	42
6.3.1 Transmembranfluss.....	42
6.3.2 Rückhalt organischer Spurenstoffe	43
6.3.3 Nährstoffe.....	44
7 Zusammenfassung und Ausblick	45

Literatur.....	47
Appendix.....	53

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prinzipskizze der Vorwärtsosmose	4
Abbildung 2: verwendete Zuglösungen in 50% der Vorwärtsosmose Publikationen adaptiert von (Lutchmiah et al., 2014).....	6
Abbildung 3: konzentrierte ICP links und verdünnende ICP rechts adaptiert von (Cath et al., 2006). 10	
Abbildung 4: schematischer Aufbau (links) und Aufbau im Labor (rechts) der Versuchsanlage	15
Abbildung 5: Kalibriergerade DOC adaptiert von (Reif, 2017)	25
Abbildung 6: Transmembranfluss und Salzurückfluss mit 0,5 molarer NaCl Zuglösung und Zuglösungsdurchfluss von 15 l/h.....	27
Abbildung 7: Transmembranfluss und Salzurückfluss mit 0,5 molarer NaCl Zuglösung und Zuglösungsdurchfluss von 30 l/h.....	28
Abbildung 8: Transmembranfluss und Salzurückfluss mit 0,7 molarer NaCl Zuglösung und Zuglösungsdurchfluss von 15 l/h.....	28
Abbildung 9: Transmembranfluss und Salzurückfluss mit 0,7 molarer NaCl Zuglösung und Zuglösungsdurchfluss von 30 l/h.....	29
Abbildung 10: Transmembranfluss und Salzurückfluss mit 1 molarer NaCl Zuglösung und Zuglösungsdurchfluss von 15 l/h.....	29
Abbildung 11: Einfluss der Temperatur auf den Transmembranfluss und spezifischen Salzurückfluss .	30
Abbildung 12: Transmembranfluss bei unterschiedlichen Zuglösungen	31
Abbildung 13: Rückhalt organischer Spurenstoffe bei verschiedenen Zulaufmedien	32
Abbildung 14: Rückhalt organischer Spurenstoffe in Abhängigkeit des Molekulargewichtes.....	33
Abbildung 15: Rückhalt organischer Spurenstoffe in Abhängigkeit des log K _{ow}	34
Abbildung 16: Rückhalt in Abhängigkeit der Zuglösungskonzentration bei Leitungswasser gespikt mit Spurenstoffen.....	35
Abbildung 17: Rückhalt in Abhängigkeit der Zuglösungskonzentration bei Ablauf Modellkläranlage gespikt mit Spurenstoffen	35
Abbildung 18: Entwicklung des Transmembranflusses bei Dauerversuchen.....	37
Abbildung 19: Rückhalt organischer Spurenstoffe während des Dauerversuchs	38
Abbildung 20: Aufkonzentrierung der Nährstoffe im Abwasser	39
Abbildung 21: Bildung einer Deckschicht an der Feedeingangsseite der Membran bei den Dauerversuchen	43

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Literaturwerte zum Rückhalt organischer Spurenstoffe	13
Tabelle 2: Versuchsreihe zur Ermittlung der optimalen Betriebsparameter	16
Tabelle 3: Versuchsreihe B Einfluss der Temperatur	17
Tabelle 4: Versuchsreihe mit verschiedenen Zuglösungen	17
Tabelle 5: Versuchsreihe zur Entfernung von Spurenstoffen	18
Tabelle 6: verwendete Substanzen für den Spurenstoffmix	19
Tabelle 7: Ablaufzusammensetzung.....	22
Tabelle 8: Versuchsübersicht Dauerversuche	36

Abkürzungsverzeichnis

CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
TOC	total organic carbon
DOC	dissolved organic carbon
ECP	externe Konzentrationspolarisation
ICP	interne Konzentrationspolarisation
CTA	Cellulosetriacetat
TFC	Dünnschichtkomposit
AqP	Aquaporin
ACK	Acesulfam K
BTA	Benzotriazol
BZF	Bezafibrat
CBZ	Carbamazepin
COF	Koffein
DCF	Diclofenac
DIU	Diuron
IBP	Ibuprofen
MTP	Metoprolol
SMX	Sulfamethoxazolol
TMP	Trimethoprim
J_w	Transmembranfluss
J_s	Salzrückfluss
π	osmotischer Druck
i	van't Hoff Faktor
c	Konzentration
R	universelle Gaskonstante
SAK_{254}	spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm
V	Volumen
X	Wasserrückgewinnung
CF	Konzentrationsfaktor

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten ist das Auftreten von organischen Spurenstoffen in der aquatischen Umwelt zu einem weltweiten Problem geworden, das zunehmend Anlass zur Sorge gibt. Der Sammelbegriff organische Spurenstoffe repräsentieren eine breite Palette anthropogener und natürlicher chemischer Substanzen. Dazu gehören unter anderen Pharmazeutika, Körperpflegeprodukte, Steroidhormone, Industriechemikalien, Hormone und Pestizide. Diese werden beispielsweise bei der Produktion von industriellen Gütern, in Haushaltschemikalien, in der Human- und Veterinärmedizin und als Lebensmittelzusatz eingesetzt. Organische Spurenstoffe sind in Gewässern in der Regel in Konzentrationen vorhanden, die von einigen ng/l bis zu einigen µg/l reichen (Luo et al., 2014). Diese sehr geringen Konzentration und die Vielfalt der Spurenstoffe erschweren nicht nur die entsprechenden Nachweis- und Analyseverfahren, sondern stellen auch eine Herausforderung für die Wasser- und Abwasserreinigung dar. Kommunale Kläranlagen sind darauf ausgelegt, eine Vielzahl von Stoffen wie Partikel, kohlenstoffhaltige Stoffe, Nährstoffe und Krankheitserreger zu entfernen. Aufgrund der Persistenz vieler chemischer Substanzen ist jedoch die Elimination von organischen Spurenstoffen oft unzureichend. Somit können diese Stoffe über die Kläranlagenabläufe in den Wasserkreislauf gelangen, wo sie negative Auswirkungen auf die aquatische Umwelt haben (Bolong et al., 2009). Beispiele dafür sind das weitverbreitete Schmerzmittel Diclofenac, das bei Fischen Nierenschäden verursachen kann (Hoeger et al., 2005) und Substanzen mit herbizider Wirkung, welche die Photosynthese von Algen hemmen (Nöthiger und Siegrist, 2012). Um die negativen Effekte von Spurenstoffen auf die Umwelt abzuschätzen und zu verringern, ist die Bewertung des Verbleibs und der Entfernung der Spurenstoffe während der Abwasserbehandlung für die Optimierung der Behandlungsprozesse unerlässlich.

Die Implementierung von einer weiteren, umgangssprachliche genannten 4. Reinigungsstufe ist notwendig, um für eine ausreichende Entfernung von organischen Spurenstoffen in den kommunalen Kläranlagen zu sorgen. In diesem Zusammenhang werden neue Verfahren im Bereich der Abwasserreinigung benötigt. Bekannte Technologien sind Adsorption an Aktivkohle, Ozonung und dichte Membranprozesse (Nöthiger und Siegrist, 2012). Während die Entfernungseffizienz bei Aktivkohleanwendungen und Ozonung stark vom chemischen Aufbau der jeweiligen Substanz abhängt, erfolgt der Rückhalt von Stoffen bei der Membranfiltration vorwiegend durch den Größenausschluss und ist somit weniger abhängig von äußeren Faktoren, wie pH-Wert, Temperatur oder Kontaktzeit. Außerdem können mittels dichter Membranverfahren weitere Mikroverunreinigungen, die im Abwasser zu finden sind, wie z.B. antibiotikaresistente Bakterien,

Resistenzgene oder Mikroplastik, verlässlich entfernt werden. Diese Technologie liefert somit die höchsten Permeatqualitäten, jedoch stellt sie auch den teuersten Verfahrensansatz dar (Sadr und Saroj, 2015).

Bei den Membranprozessen wurden bisher nur druckbetriebene Verfahren wie Umkehrosmose, Nanofiltration und Ultrafiltration in Kombination mit Aktivkohle in Betracht gezogen. In der Abwassertechnik eignen sich diese Verfahren nur bedingt, da hohe Drücke notwendig sind und das hohe Fouling Potential des Abwassers die Implementierung von aufwendigen Reinigungssystemen erforderlich macht. Ein unbekannteres und in der Vergangenheit weniger häufiger eingesetztes Membranverfahren ist die Vorwärtsosmose, dass mit nur geringen Überdrücken arbeitet und dadurch weniger anfällig gegenüber Fouling ist. Die Beforschung und Entwicklung neuer biomimetischer Vorwärtsosmose Membranen, wie zum Beispiel aus Aquaporin, hat das Verfahren wieder mehr in den Fokus der Forschung gerückt.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde diese unlängst entwickelte Aquaporin Hohlfasermembran (Aquaporin A/S, Dänemark) auf ihre Einsatzbarkeit im komplexen Medium Abwasser getestet. In verschiedenen Versuchsreihen wurde der Einfluss der Betriebsparameter (Durchfluss, Temperatur, Konzentration) und der Zuglösung auf den Transmembranfluss getestet. Weiters wurde der Einfluss des Zulaufmediums und der Stoffdaten auf die Entfernungsmechanismen getestet. Der Rückhalt von organischen Spurenstoffen wurde sowohl in Kurzversuchen als auch im Dauerbetrieb getestet. Um den Rückhalt zu ermitteln, wurden Feed- und Zuglösungsproben vor und nach dem Versuch genommen und im Labor für Wassergüte der TU Wien analysiert. Die detaillierten Fragestellungen sind im Weiteren beschrieben.

2 Hypothesen

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf den Untersuchungen zur Optimierung der Betriebsparameter und die Entfernung von organischen Spurenstoffen aus dem Abwasser. Zu diesem Zweck wird im Labormaßstab ein neues Vorwärtsosmose-Modul getestet. Thematisch lässt sich die Arbeit in drei Teile aufteilen. Im ersten Teil werden die Auswirkungen der Betriebsbedingungen wie Temperatur, Durchflussrate, Zuglösung und Konzentration auf den Transmembranfluss behandelt. Der zweite Teil befasst sich mit dem Rückhalt von organischen Spurenstoffen aus verschiedenen Medien. Im dritten Teil geht es um Langzeitversuche, bei denen der Rückhalt von organischen Spurenstoffen und die Aufkonzentrierung von Nährstoffen im Dauerbetrieb untersucht wird.

Im Rahmen dieser Arbeit werden daher folgende Hypothesen und Fragestellungen behandelt:

Hypothese 1: Die Betriebsbedingungen beeinflussen den Transmembranfluss maßgeblich

- Ändert sich durch Temperaturerhöhung der Transmembranfluss?
- Welchen Einfluss hat die Durchflussrate der Feed- und Zuglösung?
- Der Transmembranfluss hängt von der osmotischen Druckdifferenz ab und ist unabhängig von der Art der Lösung?
- Wie verhält sich der Transmembranfluss bei Konzentrationsänderungen der Zuglösung?

Hypothese 2: Gelöste Abwasserinhaltsstoffe können mit Hilfe von Vorwärtsosmose zurückgehalten werden

- Können organische Spurenstoffe zu 80% mit Hilfe von Vorwärtsosmose abgetrennt werden?
- Können Nährstoffe und organische Verbindungen mit Vorwärtsosmose-Membranen zurückgehalten werden?
- Beeinflusst die Abwassermatrix den Rückhalt von organischen Spurenstoffen?

Hypothese 3: Der Einsatz von Vorwärtsosmose eignet sich auch im Dauerbetrieb

- Nimmt der Rückhalt gegenüber organischen Spurenstoffen mit längerer Betriebszeit ab?
- Wie ändert sich der Transmembranfluss bei langen Betriebszeiten?

3 Stand der Technik

3.1 Funktionsweise

Die Vorwärtsosmose ist eine Membrantechnologie, die den natürlichen Prozess der Osmose nutzt. Für die Vorwärtsosmose werden zwei Lösungen benötigt, eine Feedlösung (z.B. Abwasser) und eine Zuglösung, meist konzentrierte Salzlösung, sowie eine semipermeable Membran (siehe Abbildung 1). Die Zuglösung muss einen höheren osmotischen Druck als die Feedlösung besitzen, um einen Wasserfluss durch die semipermeable Membran zur Zuglösung hin, zu bewirken. Die Membran agiert als selektive Barriere, lässt Wasser durch und hält die restlichen gelösten Stoffe oder Partikel zurück. Dabei wird die Zuglösung stetig verdünnt und das Wasser muss durch ein separates Verfahren, z.B. Umkehrosmose, wieder von der Zuglösung getrennt werden. Die treibende Kraft ist, anders als bei anderen etablierten Membrantechnologien, der osmotische Druckgradient über der Membran und nicht der hydraulische Druck. Es wird daher erwartet, dass die Vorwärtsosmose mit einem niedrigen Energiebedarf arbeitet. Der Schlüssel zum Erreichen einer hohen Leistung bei der Vorwärtsosmose ist die Zusammensetzung wichtiger Faktoren, die den osmotisch getriebenen Prozess beeinflussen. Diese sind unter anderem Temperatur, Membrantyp und die Art und Konzentration der Zuglösung.

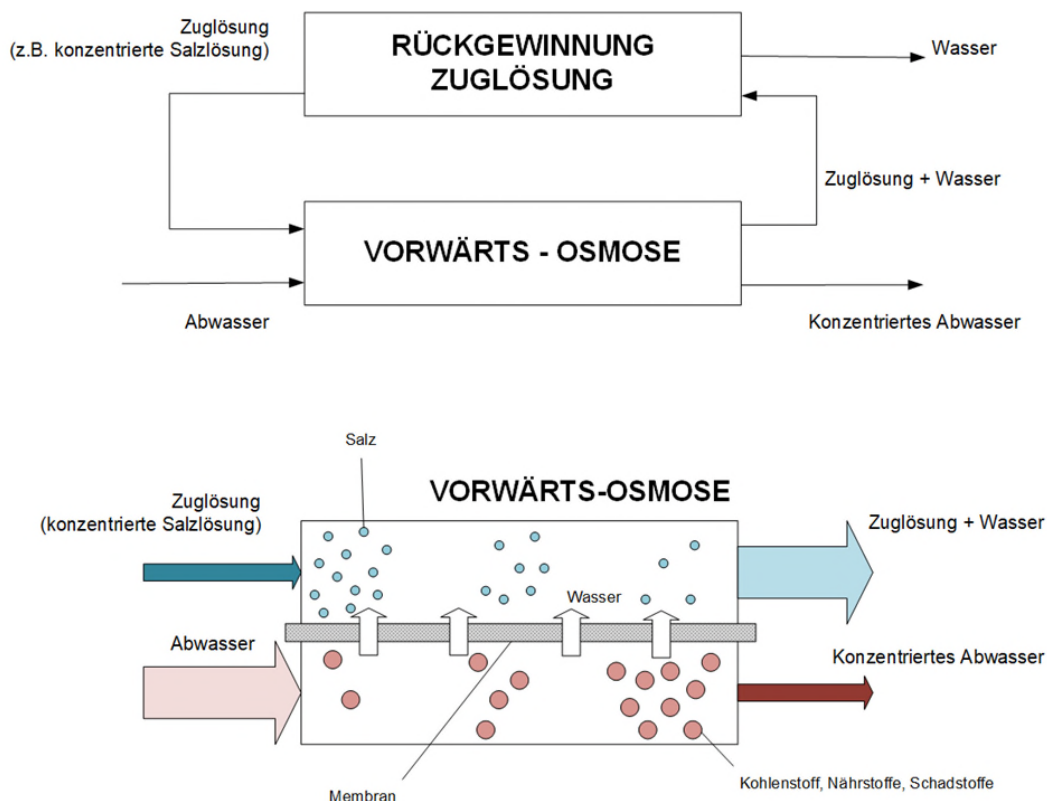


Abbildung 1: Prinzipskizze der Vorwärtsosmose

3.2 Zuglösung

Die Zuglösung und der damit verbundene osmotische Druck ist die treibende Kraft hinter dem Vorwärtsosmose-Prozess, und als solche muss die Zuglösung mehrere Kriterien erfüllen, um für den Prozess geeignet zu sein. Diese Kriterien wurden anhand einer Literaturrecherche identifiziert und werden im Folgenden beschrieben:

- **Hohe osmotische Effizienz:** Um eine hohe osmotische Effizienz zu erreichen, muss die Zuglösung gut wasserlöslich sein und gleichzeitig ein niedriges Molekulargewicht haben. Dadurch kann die Zuglösung bei niedrigeren Konzentrationen einen hohen osmotischen Druck erzeugen als eine weniger effiziente Zuglösung. Die Erzeugung eines hohen osmotischen Drucks ist wichtig, da dieser einen höheren Wasserfluss und eine höhere Wasserrückgewinnungsrate aus der Feedlösung bewirkt und somit eine geringere Membranfläche erforderlich ist. (Cath et al., 2006; McCutcheon et al., 2005)
- **Leichte und wirtschaftliche Abtrennung und Wiederverwendung:** Die eingesetzte Lösung muss leicht und wirtschaftlich vom Permeatstrom getrennt werden können, um sauberes Produktwasser zu erzeugen. Außerdem ist es wichtig, dass die entnommene Lösung recycelt und im Kreislauf geführt werden kann, um die Betriebskosten zu senken. (McCutcheon et al., 2005)
- **Chemische Verträglichkeit mit der verwendeten Membran:** Die Zuglösung muss mit der verwendeten Membran chemisch kompatibel sein, da die Zuglösung die Membran potenziell abbauen und sich auf den Durchfluss und die Rückhalteraten auswirken kann. (McCutcheon et al., 2005)
- **Unbedenklichkeit der Zuglösung:** Die Zuglösung muss ungiftig sein, da nach der Abtrennung der Zuglösung noch Spurenelemente im Produktwasser vorhanden sein können. (McCutcheon et al., 2005)

In früheren Studien wurde eine breite Palette von Zuglösungen verwendet, die einige oder alle dieser Kriterien erfüllen. In Abbildung 2 sieht man eine von Lutchmiah et al. (2014) erstellte Grafik zu verwendeten Zuglösungen in ca. 50% der Vorwärtsosmose Publikationen. Hierbei ist Natriumchlorid (NaCl) mit 40% die am häufigsten verwendete Zuglösung. Sie gehen davon aus, dass man auf die gleiche Verteilung kommt, wenn man alle Publikationen in Betracht zieht. (Lutchmiah et al., 2014)

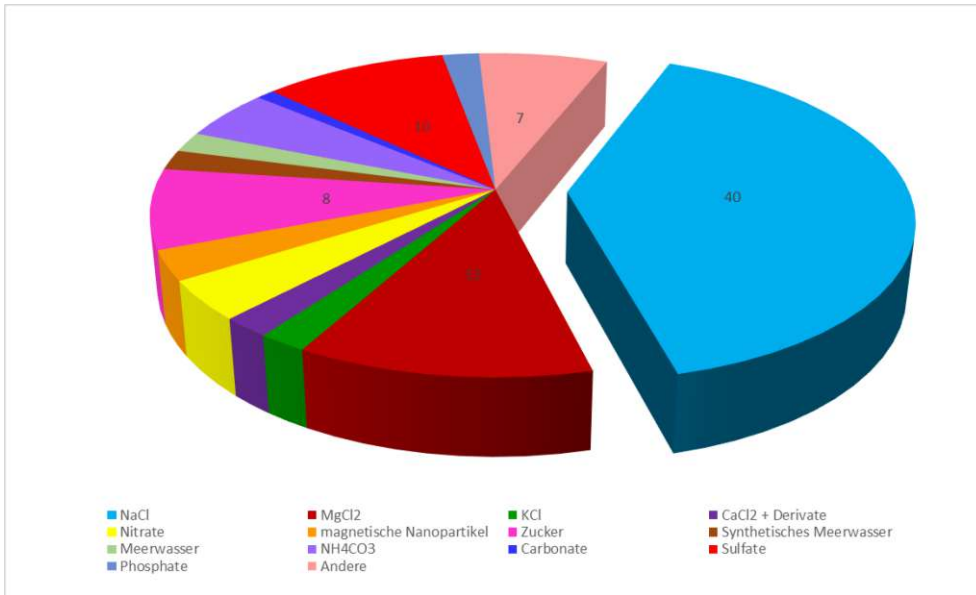


Abbildung 2: verwendete Zuglösungen in 50% der Vorwärtsosmose Publikationen adaptiert von (Lutchmiah et al., 2014)

3.3 Betriebsparameter

Die Betriebsparameter wie Durchfluss und Temperatur haben wesentlichen Einfluss auf den Transmembranfluss bei der Vorwärtsosmose.

Die allgemeine Gleichung, die den Wassertransport bei Membranprozessen beschreibt, lautet:

$$J_w = A(\Delta\pi - \Delta P) \quad (3.1)$$

Mit J_w als Transmembranfluss ($l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), A ($l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar$) als Wasserdurchlässigkeitskonstante, $\Delta\pi$ als osmotische Druckdifferenz (bar) und ΔP als aufgebracht Druck (bar). Bei der Vorwärtsosmose gilt $\Delta P = 0$.

Für die Vorwärtsosmose kann man die Gleichung wie folgt beschreiben: (Rastogi, 2020)

$$J_w = A(\pi_d - \pi_f) \quad (3.2)$$

Mit π_d als osmotischer Druck der Zuglösung und π_f als osmotischer Druck für die Feedlösung.

Die Einheit des Transmembranflusses ist $l/(m^2 \cdot h)$ und wird oft auch nur als LMH geschrieben.

3.3.1 Durchfluss

Bei der Vorwärtsosmose können sowohl die Durchflussrate der Feedlösung als auch jene der Zuglösung verändert werden. Für Hohlfasermodule, wie jenem das in den Versuchen die Teil dieser Arbeit sind eingesetzt wurde, hängt die Leistung, bestehend aus Wasserfluss, Rückfluss von gelösten Stoffen und

spezifischer Salzurückfluss, stark von den Durchflussraten der Feed- und der Zuglösung ab (Majeed et al., 2015).

Sanahuja-Embuena et al. (2019) berichten über eine Erhöhung des transmembranen Wasserflusses, der bei erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten in der Feedlösung beobachtet wurde. Dies ist auf eine Verringerung der externen Konzentrationspolarisation (ECP) aufgrund der Verringerung des Stoffübergangskoeffizienten mit der Durchflussrate, zurückzuführen. Im Vergleich zum Feedfluss hat die Durchflussrate der Zuglösung eine größere Auswirkung auf den Wasserfluss. Dies lässt sich durch die stärkere Auswirkung des Zuglösungsdurchflusses auf die verdünnende interne Konzentrationspolarisation (ICP) und verdünnende ECP auf der Mantelseite der Membran begründen. Das liegt daran, dass die Verdünnung der Zuglösung mit Permeatwasser erheblich zur Verringerung der treibenden Kraft entlang der Länge des Hohlfasermoduls beiträgt. Die durchschnittliche Konzentration entlang des Moduls ist dann geringer als die ursprüngliche Zuglösungskonzentration. Je höher der Durchfluss, desto geringer ist die Verdünnung im Modul. Daher soll die Zuglösung mit hohem Durchfluss betrieben werden. Allerdings kann der Druckaufbau auf der Mantelseite zu mechanischen Schäden an den Fasern führen, daher sind für eine längere Lebensdauer der Membran niedrige Durchflussraten sinnvoller (Sanahuja-Embuena et al., 2019).

Li et al. (2021) untersuchten die Auswirkungen der Durchflussraten auf den Wasserfluss und den Rückhalt von organischen Spurenstoffen. Bei Variation des Feedflusses zwischen 40 l/h und 120 l/h wurde kein Unterschied im Wasserfluss und im Rückhalt von organischen Spurenstoffen gefunden. Ein Grund dafür kann sein, dass die Feedlösung nur aus deionisiertem Wasser und gespikten Spurenstoffen bestand, wodurch Effekte wie ECP oder Fouling verringert werden. Eine Erhöhung des Durchflusses hatte keinen Einfluss auf den Wasserfluss. Der Rückhalt von einigen organischen Spurenstoffen nahm hingegen mit zunehmender Durchflussrate ab, wofür die Autoren aber keinen exakten Grund angeben konnten. (Li et al., 2021)

3.3.2 Temperatur

Eine Erhöhung der Temperatur bei Vorwärtsosmose-Prozessen erhöht den Wasserfluss aufgrund des Anstiegs des osmotischen Druckes und der Verringerung der Viskosität des Abwassers (McCutcheon und Elimelech, 2006).

Seker et al. (2017) haben beispielsweise die Bedeutung der Temperatur für viskose Feedlösungen hervorgehoben und beschrieben, wie die Effizienz des Vorwärtsosmose-Prozesses durch eine Erhöhung der Feedlösungstemperatur verbessert werden kann. Durch Temperaturerhöhung verringert sich die Viskosität des Feeds und bei gleichzeitigem Kalthalten der Zuglösung ergibt sich eine geringere Diffusion von gelösten Stoffen in die Feedlösung. (Seker et al., 2017)

Auch Sanahuja-Embuena et al. (2019) beschreiben den Einfluss der Temperatur auf den Wasserfluss. Bei der Temperaturerhöhung von Feed- und Zuglösung von 15°C auf 45°C erhielten sie eine Erhöhung des Transmembranflusses von ca. 70%. Weiters betonen die Autoren, dass die verstärkte Diffusion des gelösten Stoffes und damit die Verringerung der durch die erhöhte Temperatur verursachten internen Konzentrationspolarisation auch zu einem Anstieg des Salzurückflusses führt. In ihren Ergebnissen ist zu erkennen, dass der Salzurückfluss mit der Temperatur schneller ansteigt als der Wasserfluss. Außerdem wird die Diffusion der gelösten Stoffe erleichtert, wodurch der Salztransport von der Zuglösung zur Feedlösung gegenüber dem Wassertransport von der Feedlösung zur Zuglösung begünstigt wird. (Sanahuja-Embuena et al., 2019)

Darüber hinaus haben Xie et al. (2013) gezeigt, dass eine Erhöhung des Wasserflusses mit der Temperatur aufgrund der erhöhten Diffusionsfähigkeit der gelösten Stoffe einen negativen Nebeneffekt in Form eines verminderten Rückhalts von organischen Spurenstoffen haben kann. Daher ist es entscheidend, bei der Wahl der Prozesstemperatur das richtige Gleichgewicht zwischen Rückhaltung und Wasserfluss zu finden. (Xie et al., 2013)

3.4 Fouling

Ein großer Nachteil eines jeden Membranwasseraufbereitungssystems ist die Verschmutzung der Membranoberfläche. Verschiedene Aspekte des Stofftransports führen zur Anlagerung, Akkumulation oder Adsorption von Partikeln an Membranoberflächen und -poren, was zu einer Verschmutzung der Membran führt (Zhou und Smith, 2001). Das Fouling der Membran kann durch eine Vielzahl von Verunreinigungen in der Feedlösung verursacht werden, darunter anorganische Verbindungen, kolloidale oder partikelförmige Stoffe, gelöste organische Stoffe, chemische Reaktionspartner sowie Mikroorganismen und mikrobielle Produkte. Kwan et al. (2015) zeigten, dass Biofouling bei der Vorwärtsosmose einen geringeren Einfluss auf den Wasserfluss hat als Biofouling bei Umkehrosmose (Kwan et al., 2015). Ein wichtiger Punkt bei der Vorwärtsosmose ist das Phänomen der Konzentrationspolarisation. Es beschreibt die Auswirkungen der Grenzschichtbildung an der Membran während des Prozesses. Man unterscheidet zwischen externer und interner Konzentrationspolarisation.

3.4.1 externe Konzentrationspolarisation (ECP)

ECP-Phänomene treten sowohl auf der Feed- als auch auf der Zuglösungsseite der Membran auf, wobei konzentrierte externe CP auf der Feed-Seite der Membran und verdünnte externe CP auf der Zuglösungsseite der Membran auftritt. Bei Vorwärtsosmose Verfahren fließt die Feedlösung gegen die

aktive Schicht der Membran. Dies führt dazu, dass sich gelöste Stoffe an der aktiven Schicht ansammeln, was einen Anstieg des osmotischen Drucks der Feedlösung bewirkt, so dass ein höherer osmotischer Druck von der Feedlösung ausgeübt wird. Dies wird als konzentrierte externe CP bezeichnet. Darüber hinaus wird die Zuglösung auf der Permeatseite der Membran lokal durch das Wasser verdünnt, das durch die Membran dringt. Dies wird als verdünnende CP bezeichnet und führt zu einer Abnahme des osmotischen Drucks, der von der Zuglösung ausgeübt wird. Sowohl konzentrierte als auch verdünnende externe CP verringern die Effektivität der osmotisch treibenden Kraft des Systems. Die Auswirkungen der externen CP können jedoch durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit, Turbulenz oder Querströmung an der Membranoberfläche abgeschwächt werden. Obwohl die externe CP zu einem viel geringeren Wasserfluss als theoretisch erwartet beiträgt, muss festgestellt werden, dass sie eine untergeordnete Rolle spielt, wobei interne CP-Phänomene den Hauptbeitrag leisten. (Cath et al., 2006; Gray et al., 2006; McCutcheon und Elimelech, 2006)

3.4.2 interne Konzentrationspolarisation (ICP)

Vorwärtsosmose Membranen sind meist asymmetrisch, wodurch die CP-Phänomene noch komplexer werden. Wenn eine Komposit oder asymmetrische Membran, die aus einer dichten aktiven Schicht und einer porösen Trägerschicht besteht, für Vorwärtsosmose verwendet wird, können je nach Ausrichtung der Membran zwei Phänomene auftreten. Wenn die poröse Stützschiicht einer asymmetrischen Membran wie bei der druckverzögerten Osmose der Feedlösung zugewandt ist, bildet sich eine polarisierte Schicht entlang der Innenseite der dichten aktiven Schicht, wenn Wasser und gelöste Stoffe die poröse Schicht durchdringen. Dieses Phänomen wird als konzentrierte interne CP bezeichnet und ähnelt der konzentrierten externen CP, mit dem Unterschied, dass es innerhalb der porösen Schicht stattfindet und daher nicht durch Querströmung minimiert werden kann. Bei Vorwärtsosmose Anwendungen zur Entsalzung und Wasseraufbereitung ist die aktive Schicht der Membran der Feedlösung und die poröse Trägerschicht der Zuglösung zugewandt. Während Wasser in die aktive Schicht eindringt, wird die Zuglösung innerhalb der porösen Struktur verdünnt. Dies wird als verdünnende interne CP bezeichnet, und daraus resultiert ein geringer osmotischer Druck der Zuglösung. (Cath et al., 2006)

In Abbildung 3 sieht man die Effekte von konzentrierter und verdünnender ICP. C1 und C5 sind die Konzentrationen der Ausgangsfeedlösung bzw. der Zuglösung; C2 und C4 sind die Konzentrationen an der Grenzfläche zwischen Feedlösung und Membran bzw. Zuglösung und Membran. C3 ist die Konzentration an der Grenzfläche zwischen aktiver Schicht und poröser Trägerschicht. Es ist deutlich zu erkennen, dass die osmotische Druckdifferenz zwischen der Ausgangsfeed- und der Ausgangszuglösung ($\Delta\pi_{\text{bulk}}$) höher ist als die osmotische Druckdifferenz durch die Membran ($\Delta\pi_m$)

aufgrund von ECP und dass die effektive osmotische Triebkraft ($\Delta\pi_{\text{eff}}$) aufgrund von ICP sogar noch niedriger ist.

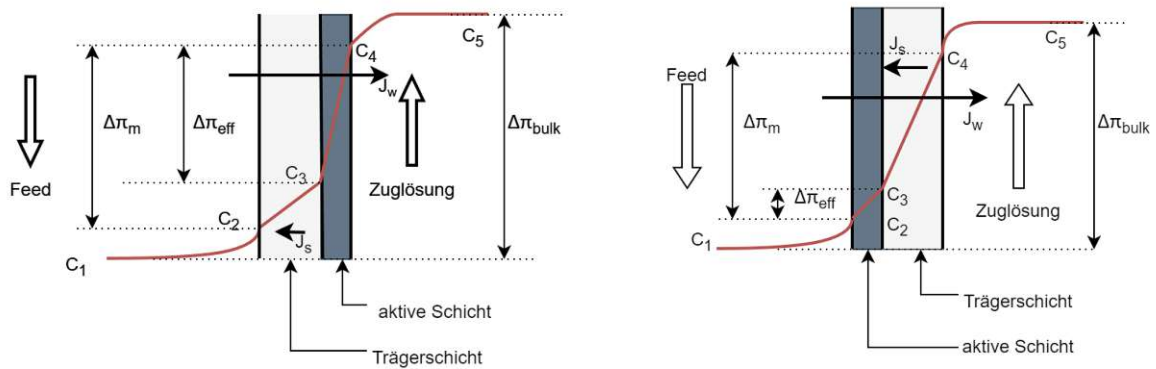


Abbildung 3: konzentrierte ICP links und verdünnende ICP rechts adaptiert von (Cath et al., 2006)

3.5 Entfernungsmechanismen

In Filtrationsprozessen sind für die Entfernung von bestimmten Komponenten in der Regel drei Mechanismen maßgebend: Größenausschluss, Adsorption und elektrostatische Abstoßung.

Der Siebeffekt oder auch Größenausschluss beruht darauf, dass Partikel die größer sind als die Poren in der Membran zurückgehalten werden. Im Allgemeinen ist der Größenausschluss für die Zurückweisung von ungeladenen und hydrophilen gelösten Stoffen verantwortlich und kann einen sehr hohen Rückhalt gegenüber gelösten Stoffen bewirken, deren Molekulargewicht größer ist als der „molecular weight cut-off“ (MWCO) der eingesetzten Membranen (Taheran et al., 2016).

Die Hydrophobie von organischen Spurenstoffen spielt eine wichtige Rolle bei ihrem Rückhalt durch Membranen. Hydrophobe Verbindungen können an der Membranoberfläche und den Poren adsorbiert werden und in die Membranmatrix diffundieren. Die Adsorption an der Membran führt zu einem hohen anfänglichen Rückhalt der gelösten Stoffe. Nach Erreichen des Gleichgewichtes und dem Transport zur Permeatseite ist ein geringerer Rückhalt der hydrophoben Verbindungen im Vergleich zu hydrophilen Verbindungen der gleichen Größe beobachtbar (Hu et al., 2007). Sobald das Gleichgewicht erreicht ist, sind der Größenausschluss und die elektrostatische Abstoßung die dominierenden Mechanismen für den Rückhalt von organischen Spurenstoffen (Yoon et al., 2007). Da viele Studien über kurze Zeiträume und mit kleinen Wasservolumina durchgeführt wurden, wird der Rückhalt durch Adsorption oft überschätzt (Kimura et al., 2003). Die Hydrophobizität wird als $\log K_{\text{OW}}$ für nicht ionisierbare Verbindungen ausgedrückt. Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient, K_{OW} , ist definiert als das Verhältnis der Konzentration einer Verbindung in Octanol zu ihrer Konzentration in

der Wasserphase im Gleichgewichtszustand (Lee et al., 2011). Die Adsorption wird durch hydrophobe- und Wasserstoffbrückenbindung angetrieben (Nghiem et al., 2004).

Auch die molekulare Polarität und die Oberflächeneigenschaften können die Adsorption von Verbindungen an Membranen erheblich beeinflussen. Die Rauheit der Membranoberfläche wird mit einer verstärkten Anhaftung von Kolloiden auf der Membranoberfläche in Verbindung gebracht. Je größer die Oberflächenrauheit ist, desto größer ist die Membranoberfläche, was zu mehr Möglichkeiten für einen Partikelkontakt führt (Xu et al., 2006). Es ist zu erwarten, dass organische Spurenstoffe ein ähnliches Verhalten zeigen und leichter an Membranen mit rauen Oberflächen adsorbiert werden (Comerton et al., 2007).

Die elektrostatische Abstoßung zwischen Membran und einer bestimmten Komponente ist der dritte wichtige Entfernungsmechanismus. Die Oberfläche der meisten dünn-schichtigen Membranen ist in Lösungen mit neutralem pH-Wert aufgrund der Deprotonierung ihrer funktionellen Gruppen in der Regel negativ geladen. Daher können die Ladung der organischen Spurenstoffe und ihre elektrostatische Wechselwirkung mit der Membranoberfläche einen wesentlichen Beitrag zu ihrer Entfernung leisten. Bei positiv geladenen Spurenstoffen führen die Anziehungskräfte zwischen den gelösten Stoffen und der negativ geladenen Membranoberfläche zu einem Anstieg der Konzentration des gelösten Stoffes an der Membranoberfläche und damit zu einem geringeren Rückhalt. Die Abstoßungskräfte zwischen den negativ geladenen gelösten Stoffen und der negativ geladenen Membranoberfläche führen dann zu einer Verringerung der Konzentration der gelösten Stoffe an der Membranoberfläche und erhöhen den Rückhalt. (Taheran et al., 2016)

3.6 Membranen

Die Membran ist das Herzstück in jedem Vorwärtsosmoseprozess, daher ist die Entwicklung neuer Membranen ein aktives Forschungsgebiet sowohl in der Wissenschaft als auch in der Industrie.

Die Vorwärtsosmose benötigt eine semipermeable Membran, die eine hohe Durchlässigkeit für Wasser, eine hohe Rückhaltung von gelösten Stoffen und eine Beständigkeit für die chemische Reinigung aufweist, um eine lange Lebensdauer zu gewährleisten (Xu et al., 2016). In den meisten früheren Arbeiten mit kommerziellen und selbst hergestellten Membranen wurde berichtet, dass der Wasserfluss aufgrund signifikanter ICP-Effekte bei Verwendung einer Lösung mit hohem Salzgehalt selbstlimitierend ist (Song et al., 2011). Daher ist es wichtig, die Struktur der Trägerschicht zu ändern, um den ICP-Effekt zu verringern und die Effizienz der Membran zu steigern.

Die am häufigsten verwendeten Membranen sind Cellulosetriacetat (CTA) und Dünnschichtkomposit (TFC) Membranen, für die schon zahlreiche Forschungen unter Verwendung verschiedener Polymere,

Änderung der Struktur der Trägerschicht und durch verschiedene Herstellungsverfahren durchgeführt wurden (Xu et al., 2016).

Der Durchbruch für die Vorwärtsosmose kam mit der Entwicklung von dünnen, eigens für die Vorwärtsosmose zugeschnittenen CTA Membranen durch die amerikanische Firma Hydration Technologies Innovations (HTI), welche höhere Durchflüsse durch reduzierte ICP ermöglichte (McCutcheon et al., 2005). Allerdings ist die Salzurückhaltung der CTA-Membran nicht hoch und der pH-Toleranzbereich ist eng (Klaysom et al., 2013). Im Jahr 2010 brachte die amerikanische Firma Oasys Water das weltweit erste Dünnschicht Spiral-Wickelmodul auf Polyamidbasis auf den Markt (Pendergast et al., 2016). Im Vergleich zu CTA-Membranen haben TFC-Membranen einen höheren anfänglichen Wasserfluss, eine höhere Selektivität, einen breiteren pH-Bereich und eine bessere chemische Stabilität (Bell et al., 2017). Es wurde jedoch auch berichtet, dass TFC-Membranen aufgrund des hohen anfänglichen Wasserflusses und der hohen Oberflächenrauigkeit eine höhere Foulingneigung als CTA-Membranen aufweisen (Chen et al., 2015).

2012 folgte eine Dünnschichtkomposit Membran von HTI und ein Spiralwickelmodul der koreanischen Firma Toray Industries (Suwaileh et al., 2020). In den letzten Jahren hat sich die Entwicklung von Vorwärtsosmosemembranen in Richtung biomimetischer Membranen bewegt, die funktionelle Biomoleküle in eine synthetische Membranmatrix einbauen. Tang et al. (2013) untersuchten, dass Membranen, die aus Aquaporin-Proteinen bestehen, eine sehr hohe Permeabilität und Salzurückweisung aufweisen (Tang et al., 2013).

Aquaporine sind für die Aufrechterhaltung des osmotischen Gradienten in der Zelle und für den Transport von Wasser in allen lebenden Organismen verantwortlich (King et al., 2004). Außerdem sind Aquaporine eine Gruppe von Transmembranproteinen, die sehr selektiv für Moleküle sind und nachweislich bis zu 10^9 Moleküle pro Sekunde durch den Aquaporin-Wasserkanal transportieren können (Jensen und Mouritsen, 2006).

Biomimetische Vorwärtsosmosemembranen mit integrierten Aquaporinkanälen sind eine neue Art von Membrantechnologie, die ein hohes Entwicklungs- und Anwendungspotenzial in vielen verschiedenen Bereichen haben. Obwohl die Aquaporin Membran der dänischen Firma Aquaporin A/S eine neue Membran ist gibt es schon einige Anwendungsgebiete zum Beispiel in der Abwasserreinigung.

3.7 Rückhalt von organischen Spurenstoffen

In den letzten Jahren wurden einige Studien zum Rückhalt von organischen Spurenstoffen mithilfe von Vorwärtsosmose durchgeführt. Für Cellulosetriacetat (CTA) Membranen gibt es viele Untersuchungen

zum Rückhalt verschiedener Spurenstoffe. Jin et al. verglichen den Rückhalt von Spurenstoffen einer CTA und einer Polyamid Dünnschichtkomposit (TFC) Membran.

Die CTA-Membranen in den Untersuchungen stammen von der amerikanischen Firma Hydration Technology Innovations. Xie et al. verwendeten eine TFC-Membran von der amerikanischen Firma Oasys Water und Jin et al. Verglichen eine TFC-Membran, welche sie selbst im Labor synthetisiert haben. Die restlichen TFC-Membranen stammen von der dänischen Firma Aquaporin A/S. Als Zuglösung dominiert NaCl in den Konzentrationen von 0,25 bis 2 mol/l. Die Feedlösungen waren deionisiertes Wasser gespickt mit Spurenstoffen, Abwasser mit Spurenstoffen oder niedrig konzentrierte Salzlösungen mit Spurenstoffen. Ein Überblick über die Studien ist in Tabelle 1 zu sehen.

Tabelle 1: Literaturwerte zum Rückhalt organischer Spurenstoffe

Zuglösung	Konzentration Zuglösung	Feedlösung	Membran	Flux [LMH]	Rückhalt [%]	Referenz
NaCl	0,5 mol/l	Membranbioreaktor Permeat	CTA	5	40-98	(Hancock et al., 2011)
Meerwasser	40,5g/l	Abwasser + SS	CTA	6	40-96,5	(Valladares Linares et al., 2011)
NaCl	2 mol/l	0,01 mol/l NaCl + 250 µg/l SS	CTA	9-16	64-96	(Jin et al., 2012)
NaCl	2 mol/l	0,01 mol/l NaCl + 250 µg/l SS	TFC	12-30	94-97	(Jin et al., 2012)
NaCl	0,5 mol/l	0,02 mol/l NaCl + 0,001 mol/l NaHCO ₃ + 500 µg/l SS	CTA	5,4	80-100	(Xie et al., 2012a)
NaCl	1 mol/l	0,02 mol/l NaCl + 0,001 mol/l NaHCO ₃ + 500 µg/l SS	CTA	6-7,5	50-90	(Xie et al., 2012b)
NaCl	0,5 mol/l	0,02 mol/l NaCl + 0,001 mol/l NaHCO ₃ + 2 µg/l SS	TFC	5,5-27	40-100	(Xie et al., 2013)
NaCl	0,5-2 mol/l	Deionisiertes Wasser + SS	CTA (HTI)	5,5-11	30-100	(Alturki et al., 2013)
NaCl	3 mol/l	Deionisiertes Wasser + SS	CTA	9,3	45-95	(D'Haese et al., 2013)
NaCl	1 mol/l	Deionisiertes Wasser + SS	CTA	8-10	5-91	(Heo et al., 2013)
NaCl	1 mol/l	Deionisiertes Wasser + 1mg/l SS	TFC AqP	-	>97	(Madsen et al., 2015)
NaCl	1 mol/l	10 mg/l SS	TFC AqP	8-9	>95	(Engelhardt et al., 2018)
NaCl	1,33 mol/l	Deionisiertes Wasser + 1mg/l SS	TFC AqP	15,55	>98	(Nikbakht Fini et al., 2020)
NaCl	0,7 mol/l	Leitungswasser + 10 µg/l SS	TFC AqP	10-12	>90	(Li et al., 2021)
NaCl	0,25-2 mol/l	Deionisiertes Wasser + SS	TFC AqP	10	>93	(Salamanca et al., 2021)

4 Material und Methoden

4.1 Verwendete Membran und Versuchsdurchführung

4.1.1 Aquaporin Membran

In dieser Masterarbeit wurde das Rückhaltevermögen von organischen Spurenstoffen durch eine Aquaporin Vorwärtsosmosemembran getestet. Das biomimetische Hohlfasermembranmodul besteht aus einer aktiven Schicht aus Polyamid-Dünnschichtverbundstoff mit integrierten Aquaporin-Proteinen und einer porösen Polysulfon-Trägerschicht. Durch die Beifügung von Aquaporin-Wasserkanälen in die Abweisungsschicht ist die Aquaporin Inside® FO-Membran in der Lage, schwierige Verunreinigungen abzuscheiden und wertvolle Bestandteile zu bewahren. Die Verwendung von Hohlfasern ermöglicht eine sehr hohe Packungsdichte. Der innere Durchmesser der Membranfasern liegt bei 200 µm und die gesamte Membranfläche des verwendeten Moduls beträgt 0,6 m². (Aquaporin, 2020)

4.1.2 Versuchsaufbau

Die beiden doppelwandigen Zylinder, einer für die Feedlösung und einer für die Zuglösung, wurden zu Beginn des Versuchs mit den zu testenden Medien befüllt. Durch die äußere Schicht der doppelwandigen Tanks zirkulierte Kühlwasser, um die Temperatur während des Versuchs auf konstantem Niveau zu halten. Die Tanks wurden mit Kunststoffschläuchen mit dem Membranmodul verbunden. Die Durchflüsse vom Feed- und Zuglösungstank wurden mit Kreiselpumpen aufrechterhalten und konnten nur manuell eingestellt werden. Online-Messungen der Leitfähigkeit, der Temperatur und des pH-Wertes der Feedlösung sowie der Leitfähigkeit und Temperatur der Zuglösung erfolgten alle 2 Sekunden. Die Betriebsdaten wurden automatisch in einer csv-Datei über die Datenerfassungsbox aufgezeichnet, wie sie ursprünglich vom Hersteller geliefert wurde. Ein schematischer Aufbau der Anlage ist in Abbildung 4 zu sehen.

Als Behälter für die Feed- und Zuglösung bei den Dauerversuchen dienten Regentonnen. Der nötige Durchfluss wurde mit Hilfe von zwei Schlauchquetschpumpen der Firma Watson Marlow und der Firma Ismatec erbracht. Die beiden Pumpen wurden zuvor ausgelitert, um die passende Einstellung für den Durchfluss zu finden.

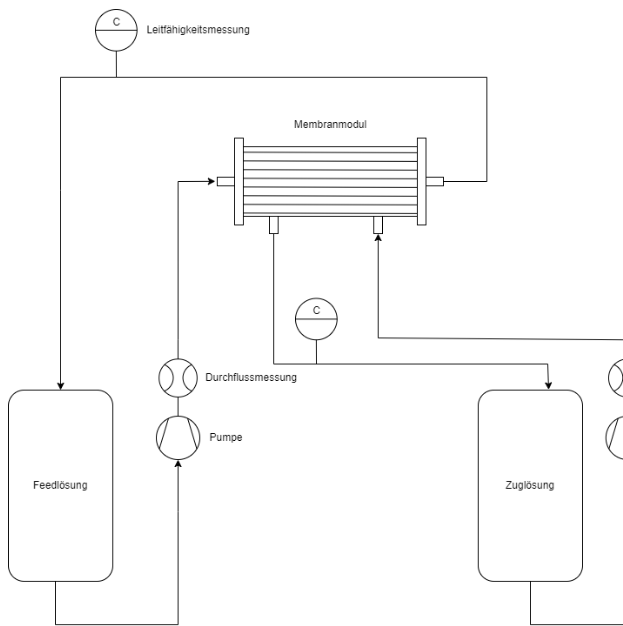


Abbildung 4: schematischer Aufbau (links) und Aufbau im Labor (rechts) der Versuchsanlage

4.1.3 Versuchsdurchführung

Vor dem Versuch wurden die gewünschte Zuglösung und Feedlösung hergestellt. Bei den ersten Versuchen wurde nur Deionat als Feed verwendet. Später wurde dann das verwendete Medium (Deionat, Leitungswasser, Ablauf zweier Kläranlagen) zusätzlich mit einem Spurenstoffmix und teilweise auch mit einer Huminstofflösung gespickt. Die Zylinder wurden mit dem Membranmodul verschlaucht und durch kurzes Anfahren der Apparatur auf Dichtheit überprüft und der gewünschte Durchfluss manuell eingestellt. Es wird eine Ausgangsprobe von den beiden Behältern genommen und der Füllstand abgelesen. Der Versuch wird gestartet und die Zeitmessung und die Online-Messungen beginnen. Sobald der Behälter mit der Feedlösung annähernd geleert ist, wird der Versuch gestoppt und der Füllstand der beiden Zylinder notiert. Zusätzlich wird wieder eine Probe der beiden Lösungen zur Analyse genommen.

Bei den Dauerversuchen wurde das Abwasser der Modellkläranlage des Wassergüte Institutes der TU Wien in einer Regentonne gesammelt. Die Zuglösung wurde in einer weiteren Tonne vorgelegt. Vor Beginn des Versuches und im Anschluss an den Batch wurde die Leitfähigkeit gemessen und Proben beider Tonnen genommen. Die Höhe des Wasserstandes in den Tonnen wurde mit einem Zollstock gemessen und später in das entsprechende Volumen umgerechnet.

4.2 Versuchsreihen

In der Versuchsreihe A wurde der Einfluss vom Durchfluss der Feed- und Zuglösung, sowie der Konzentration der Zuglösung auf den Transmembranfluss untersucht. Hierbei wurde deionisiertes Wasser als Feedlösung und eine NaCl-Zuglösung verwendet. Es wurden 3 verschiedene Durchflüsse und 3 verschiedene Konzentrationen verwendet. Die genauen Versuchsdaten sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Versuchsreihe zur Ermittlung der optimalen Betriebsparameter

Versuch	Zuglösung Durchfluss [l/h]		Feed Durchfluss [l/h]			Konzentration Zuglösung [mol/l]		
	15	30	15	30	45	0,5	0,7	1
A1.1	x		x			x		
A1.2	x			x		x		
A1.3	x				x	x		
A1.4		x	x			x		
A1.5		x		x		x		
A1.6		x			x	x		
A2.1	x		x				x	
A2.2	x			x			x	
A2.3	x				x		x	
A2.4		x	x				x	
A2.5		x		x			x	
A2.6		x			x		x	
A3.1	x		x					x
A3.2	x			x				x
A3.3	x				x			x

Versuchsreihe B beschreibt den Einfluss der Temperatur auf den Transmembranfluss. Dafür wurden Versuche zwischen 11,5 und 30°C durchgeführt. Als Zuglösung wurde eine NaCl-Lösung und als Feed Deionat verwendet. Für die niedrigen Temperaturen wurden die Lösungen vorbereitet und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Die Temperaturen über Raumtemperatur wurden durch Erwärmen im Wasserbad erzielt. Die Versuchsdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet

Tabelle 3: Versuchsreihe B Einfluss der Temperatur

Versuch	Durchfluss [l/h]		Konzentration [mol/l]	Temperatur [°C]
	Feed	Zuglösung		
B1.1	30	15	0,5	11,5
B1.2	30	15	0,5	12
B1.3	30	15	0,5	17
B1.4	30	15	0,5	22,5
B1.5	30	15	0,5	28
B1.6	30	15	0,5	30

Versuchsreihe C zeigt den Einfluss unterschiedlicher Zuglösungen auf den Transmembranfluss. Hier wurden 6 unterschiedliche Zuglösungen verwendet. Die Konzentration wurde so gewählt, dass alle Zuglösungen denselben osmotischen Druck aufweisen. Als Referenz wurde der osmotische Druck von einer 0,5 molaren NaCl-Lösung herangezogen. Die verwendeten Zuglösungen sind in Tabelle 4 zu sehen.

Tabelle 4: Versuchsreihe mit verschiedenen Zuglösungen

Versuch	Durchfluss [l/h]		Konzentration [mol/l]	Idealer van't Hoff Faktor	Realer van't Hoff Faktor	Zuglösung
	Feed	Zuglösung				
C1.1	30	15	0,35	3	2,67 ^[a]	MgCl ₂
C1.2	30	15	0,36	3	2,55 ^[a]	CaCl ₂
C1.3	30	15	0,51	2	1,84 ^[a]	KCl
C1.4	30	15	0,42	3	2,22 ^[a]	Na ₂ SO ₄
C1.5	30	15	0,74	2	1,26 ^[b]	NH ₄ Ac
C1.6	30	15	0,92	1	1,01 ^[a]	Glucose

^[a]: (Feher, 2017) ^[b]: (Islam et al., 2018)

In Versuchsreihe D wurde der Rückhalt von organischen Spurenstoffen ermittelt. Hier wurden Leitungswasser, deionisiertes Wasser bzw. Ablauf zweier Kläranlagen mit organischen Spurenstoffen gespikt. Zusätzlich wurden bei drei Versuchen auch noch Huminstoffe hinzugegeben. Der Durchfluss der Feed- und der Zuglösung wurde konstant auf 30 l/h bzw. 15l/h eingestellt. Die genaue Zusammensetzung ist in Tabelle 5 dargestellt. Als Zuglösung diente eine NaCl-Lösung in unterschiedlichen Konzentrationen.

Tabelle 5: Versuchsreihe zur Entfernung von Spurenstoffen

Versuch	Medium				Gespikt mit		Konzentration Zuglösung [mol/l]		
	LW	DW	ABL	ABLGRB	SS	HS	0,5	0,7	1
D1.1		x			x				x
D1.2		x			x			x	
D1.3		x			x		x		
D2.1	x				x				x
D2.2	x				x			x	
D2.3	x				x		x		
D3.1			x		x				x
D3.2			x		x			x	
D3.3			x		x		x		
D4.1				x	x				x
D4.2				x	x			x	
D4.3				x	x		x		
D5.1	x				x	x		x	
D5.2	x				x	x		x	
D5.3	x				x	x		x	

LW... Leitungswasser / DW... Deionisiertes Wasser / ABL... Ablauf Modellkläranlage
 ABLGRB... Ablauf Kläranlage Großrußbach
 SS... Spurenstoffe / HS... Huminstoffe

In Versuchsreihe E wurden Dauerversuche durchgeführt. Die Feed- und Zuglösung wurde täglich gewechselt. Der Durchfluss von 15l/h wurde mit zwei unterschiedlichen Schlauchquetschpumpen eingestellt. Die Konzentration der Zuglösung wurde auf ca. 1 mol/l (58 g/l) eingestellt.

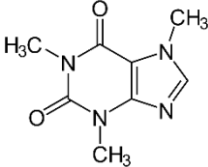
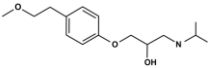
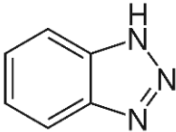
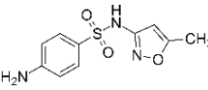
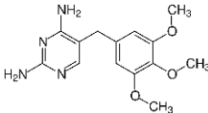
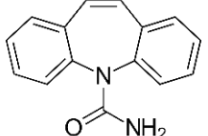
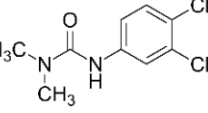
4.3 Verwendete Substanzen

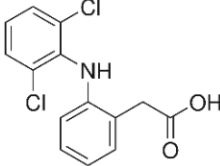
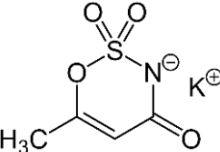
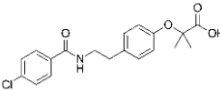
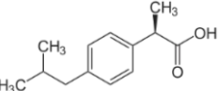
4.3.1 Spurenstoffmix

Der verwendete Stammlösung bestand aus verschiedenen Stoffgruppen wie Arzneimittel, Pestizide und Industriechemikalien. Die Chemikalien wurden abgewogen und mit deionisiertem Wasser aufgelöst. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Diclofenac und Bezafibrat in Wasser wurden diese

beiden Stoffe zuvor in Ethanol gelöst. Die Endkonzentration der Stammlösung betrug 1000 ng/l. Die verwendeten Stoffe sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: verwendete Substanzen für den Spurenstoffmix

Verbindung (Abkürzung)	CAS	Firma	Molare Masse [g/mol]	log K _{ow}	Strukturformel
Koffein (COF)	58-08-2	Sigma- Aldrich	194,1	-0,07 ^[a]	
Metoprolol (MTP)	37350-58- 6	Sigma- Aldrich	267,4	1,88 ^[a]	
Benzotriazol (BTA)	95-14-7	Sigma- Aldrich	119,1	1,44 ^[a]	
Sulfamethoxazol (SMX)	723-46-6	Sigma- Aldrich	253,3	0,89 ^[a]	
Trimethoprim (TMP)	738-70-5	Sigma- Aldrich	290,3	0,91 ^[a]	
Carbamazepin (CBZ)	298-46-4	Sigma- Aldrich	236,3	2,45 ^[a]	
Diuron (DIU)	330-54-1	Sigma- Aldrich	233,1	2,68 ^[a]	

Diclofenac (DCF)	15307-79-5	Sigma-Aldrich	318,1	4,51 ^[a]	
Acesulfam K (ACK)	55589-62-3	Sigma-Aldrich	201,2	2,35 ^[b]	
Bezafibrat (BZF)	255-567-9	Sigma-Aldrich	361,8	4,25 ^[a]	
Ibuprofen (IBP)	31121-93-4	Sigma-Aldrich	206,3	3,97 ^[a]	
[a]: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ [b]: (Belton et al., 2020)					

Koffein wird in der Medizin vorrangig als Stimulans verwendet. Größtenteils wird Koffein als Humanarzneimittel verwendet, findet aber auch in der Veterinärmedizin ihre Anwendung. (Bundesministerium, 2019). Der Verbrauch als Humanarzneimittel lag im Jahr 2014 in Österreich bei 3119 kg (Hartmann, 2016). Da Koffein auch in Getränken wie Kaffee oder Energy Drinks und Lebensmitteln enthalten ist kann man die Herkunft nicht genau zurückführen.

Metoprolol gehört zu den Humanarzneimitteln und wird gegen Bluthochdruck und Herzrhythmusstörungen eingesetzt. Es war 2014, mit 3662 kg, der am häufigsten verwendete Wirkstoff unter den Beta-Blockern. (Hartmann, 2016)

Benzotriazol ist ein Korrosionsschutzmittel, welches in Frostschutzmitteln, Kühlflüssigkeiten oder auch Geschirrspültabs Anwendung findet. Es ist schwer abbaubar und in europäischen Flüssen werden sogar Konzentrationen im Mikrogramm pro Liter Bereich nachgewiesen (Loos et al., 2009).

Sulfamethoxazol zählt zur Stoffgruppe der Antibiotika, welches hemmend auf die Bakterienvermehrung wirkt. Etwa 20% des verabreichten Sulfamethoxazol wird unverändert ausgeschieden (Clara, 2004). Der jährliche Verbrauch in Österreich liegt bei 247 kg (Hartmann, 2016).

Trimethoprim ist ein bakteriostatisches, also Bakterienwachstum hemmendes, Antibiotikum. Den Wirkstoff findet man oft in Verbindung mit Sulfamethoxazol. Der jährliche Verbrauch in Österreich liegt bei 553 kg (Hartmann, 2016).

Carbamazepin gehört zur Gruppe der Antiepileptika und wird vorwiegend zur Behandlung von Epilepsie eingesetzt. Der Wirkstoff wird im menschlichen Körper größtenteils metabolisiert und nur 2-3% werden unverändert ausgeschieden (Clara, 2004). Er wies im in Österreich im Jahr 2014 einen Verbrauch von 3983 kg auf (Hartmann, 2016).

Diuron ist ein Herbizid, welches sich in den oberen Teilen der Pflanze anreichert und die Photosynthese hemmt. Besonders gegenüber Algen und Wasserpflanzen zeigt es eine hohe Toxizität. Es wird als gesundheitsschädlich, ökotoxisch und persistent eingestuft. Der Einsatz von Diuron in Österreich ist verboten. (Clara, 2009)

Diclofenac gehört zur Stoffgruppe der Analgetika. Es wird zur Behandlung von Gelenkentzündungen sowie Entzündungen und Schwellungen nach Verletzung oder Operation eingesetzt. Etwa 15% werden unverändert vom menschlichen Körper ausgeschieden (Clara, 2004). In Österreich lag der Verbrauch 2014 bei 5597kg (Hartmann, 2016).

Acesulfam K ist das Kaliumsalz des Acesulfam. Es wird in der Lebensmittelindustrie als künstliches Süßungsmittel und Zuckerersatz eingesetzt. Acesulfam K wird vom menschlichen Körper nicht metabolisiert und wird daher fast vollständig wieder ausgeschieden (Castronovo et al., 2017). Außerdem kann es mehr als 15 Jahre im Grundwasser persistent sein (Robertson et al., 2013).

Bezafibrat gehört zur Gruppe der Lipidsenker und wird zur Senkung von erhöhten Blutfettwerten (Cholesterin) eingesetzt. Der Wirkstoff wird etwa zur Hälfte unverändert über den Harn ausgeschieden (Clara, 2004). Der jährliche Verbrauch liegt bei 2110 kg (Hartmann, 2016).

Ibuprofen ist ein entzündungshemmender und schmerzstillender Stoff. Der Wirkstoff ist in vielen rezeptfreien Arzneimitteln vorhanden. Ungefähr 1-8% verlassen den menschlichen Körper

unverändert (Clara, 2004). Der Verbrauch in Österreich belief sich 2014 auf 33438 kg (Hartmann, 2016).

4.3.2 Huminstoffe

Zur Einstellung bestimmter DOC-Werte (dissolved organic carbon) erfolgte die Zugabe von Huminstoffen zum Spurenstoffmix. Dabei wurde eine Stammlösung durch Auflösen von Huminsäuren in deionisiertem Wasser hergestellt. Um die Löslichkeit zu verbessern, wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge auf 9 erhöht. Die Konzentration der Stammlösung betrug 3g/l.

4.3.3 Ablauf

Der verwendete Ablauf in Versuchsreihe D3 und im Dauerversuch stammte aus der Modellkläranlage des Institutes für Wassergüte der TU Wien. Für Versuchsreihe D4 wurde der Ablauf der Kläranlage Großrußbach verwendet. Die Zusammensetzung des Ablaufs ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Ablaufzusammensetzung

Versuchsreihe	CSB [mg/l]	PO ₄ -P [mg/l]	NH ₄ -N [mg/l]	NO ₃ -N [mg/l]	NO ₂ -N [mg/l]
D3	18	0,98	0,83	4,92	0,53
D4	16	0,22	1,07	0,37	0,1

4.3.4 Zuglösungen

Die verwendete Zuglösung in den Versuchsreihen A, B und D war NaCl (Sigma-Aldrich / CAS 7647-14-5). Bei der Versuchsreihe E wurde das DEFROST Auftausalz der Salinen Austria AG verwendet. Die verschiedenen Zuglösungen für die Versuchsreihe C wurden nach Verfügbarkeit ausgewählt. Neben NaCl wurden auch Versuche mit Magnesiumchlorid (MgCl₂), Calciumchlorid (CaCl₂), Kaliumchlorid (KCl), Natriumsulfat (Na₂SO₄), Ammoniumacetat (NH₄(CH₃COO)), und Glucose durchgeführt.

4.4 Analytik

4.4.1 Spurenstoffanalytik

Die Konzentrationsbestimmung der Spurenstoffe in den Proben erfolgte durch das Laborpersonal mittels LC-MS/MS (Liquid-Chromatographie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie). Die

verwendeten Geräte sind Primaide 1210 Autosampler der japanischen Firma Hitachi und 3200 QTRAP LC-MS/MS-System der Firma Sciex.

4.4.2 Abwasserparameter

Die beschriebenen Abwasserparameter wurden gemäß den geltenden Normen vom Personal des Labors für Wassergüte an der TU Wien durchgeführt. CSB wurde laut DIN 38409-43 und DIN ISO 15705, ortho-Phosphat laut DIN EN ISO 6878, Ammonium laut DIN EN ISO 11732, Nitrat und Nitrit laut DIN EN ISO 13395 analysiert.

4.4.3 DOC-Wert

Zur Bestimmung des SAK_{254} (spektrale Absorptionskoeffizient bei 254nm) wurde ein UV/VIS Spektrometer „Lambda 35“ der Firma Perkin Elmer eingesetzt. Die Proben wurden in einer 4 cm Küvette bei einer Wellenlänge 254nm gemessen. Aus diesem Wert erfolgte die Berechnung der DOC-Konzentration mittels Kalibriergerade, welche den Zusammenhang zwischen DOC und SAK_{254} widerspiegelt.

4.4.4 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wurde während des Dauerversuches mit einer Handmesssonde der Firma WTW gemessen.

4.5 Angewendete Berechnungen

Für die Auswertung der Versuche wurden verschiedene Parameter berechnet und sind im Folgenden beschrieben.

Transmembranfluss J_w :

$$J_w = \frac{V_{Fa} - V_{Fe}}{A \cdot t} \quad (4.1)$$

mit V_{Fa} (l) als Volumen des Feeds am Beginn des Versuches, V_{Fe} (l) als Volumen am Ende des Versuches, A (m²) als Membranfläche und t (h) als Zeit des Versuches.

Salzrückfluss J_s :

$$J_s = \frac{V_{Fe} * c_{Fe} - V_{Fa} * c_{Fa}}{A * t} \quad (4.2)$$

mit V_{Fa} (l) als Volumen des Feeds am Beginn des Versuches, V_{Fe} (l) als Volumen am Ende des Versuches, c_{Fe} (g/l) als Konzentration des Feeds am Ende des Versuches, c_{Fa} (g/l) als Konzentration am Beginn des Versuches, A (m²) als Membranfläche und t (h) als Zeit des Versuches.

Der spezifische Salzrückfluss ergibt sich aus Quotienten von Salzrückfluss und Transmembranfluss.

Rückhalt:

$$\text{Rückhalt [\%]} = \left(1 - \frac{c_{Ze}}{c_{Fe}}\right) * 100 \quad (4.3)$$

mit c_{Ze} (g/l) als Konzentration der Zuglösung am Ende des Versuches und c_{Fe} (g/l) als Konzentration des Feeds am Ende des Versuches.

Massenbilanz: Die Massenbilanz dient zur Ermittlung wie viel Spurenstoffe während des Versuches verloren gehen bzw. im System absorbieren.

$$m_{\text{Verlust}} = V_{Fa} * c_{Fa} + V_{Za} * c_{Za} - (V_{Fe} * c_{Fe} + V_{Ze} * c_{Ze}) \quad (4.4)$$

Standardabweichung: Die Standardabweichung wurde mit der Annahme berechnet, dass die übergebenen Argumente einer Grundgesamtheit entsprechen.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2} \quad (4.5)$$

Mit x_i als einzelnes Ergebnis, \bar{x}_i als Mittelwert und n als Anzahl der Proben.

Osmotischer Druck: Der osmotische Druck π wurde mit dem van't Hoff'schen Gesetz berechnet. Hierbei ist i der van't Hoff Faktor, c (mol/l) die Stoffmengenkonzentration der Lösung, R (l*bar*mol⁻¹*K⁻¹) die universelle Gaskonstante und T (K) die absolute Temperatur.

$$\pi = i * c * R * T \quad (4.6)$$

Wasserrückgewinnung:

$$X = 1 - \frac{V_{Fe}}{V_{Fa}} * 100 \quad (4.7)$$

mit V_{Fa} (l) als Volumen des Feeds am Beginn des Versuches, V_{Fe} (l) als Volumen am Ende des Versuches

Konzentrationsfaktor:

$$CF = \frac{1}{1 - \frac{X}{100}} \quad (4.8)$$

mit X als Wasserrückgewinnung.

DOC: Dieser Wert wurde über den SAK_{254} (1/m) berechnet. Dafür wurde die Kalibriergerade in Abbildung 5 verwendet. Aus dieser ergibt sich der Zusammenhang:

$$c_{DOC} = 0,128 * SAK_{254} + 0,3286 \quad (4.9)$$

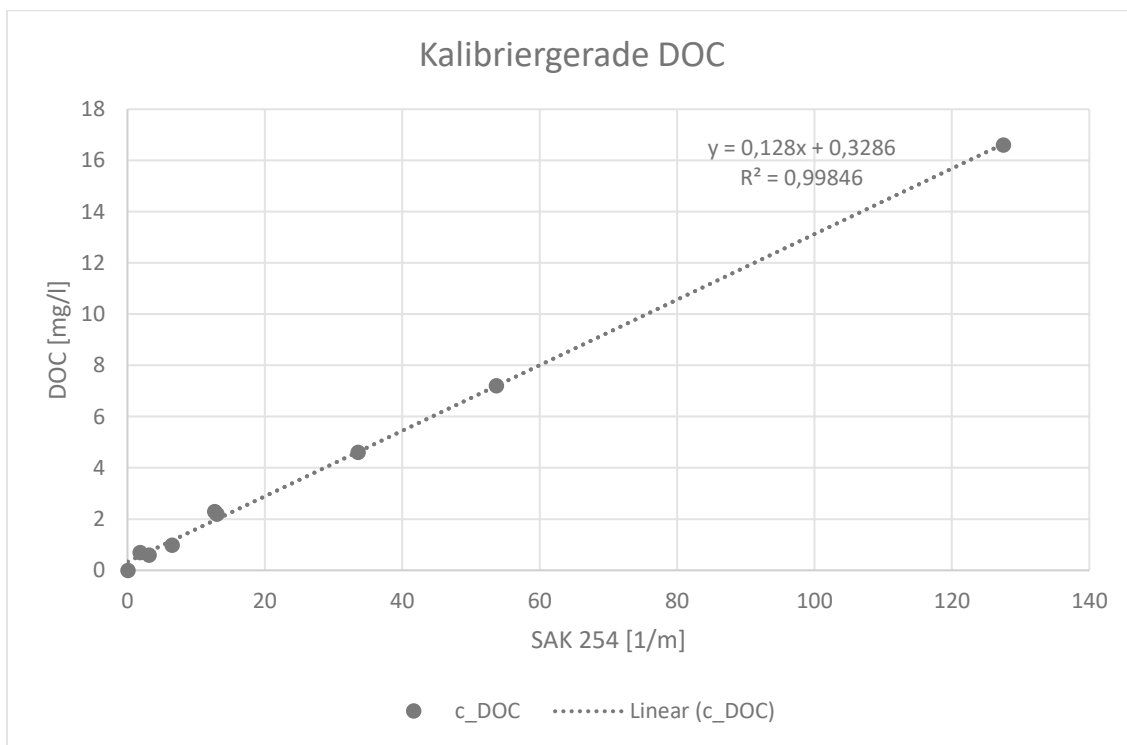


Abbildung 5: Kalibriergerade DOC adaptiert von (Reif, 2017)

5 Ergebnisse

5.1 Durchfluss und Konzentration Versuchsreihe A

Die Versuchsreihe A wurde mit verschiedenen Feed- und Zuglösungsdurchflüssen durchgeführt, wobei die Versuche bei NaCl-Konzentration von 0,50, 0,70 und 1 mol/l wiederholt wurden, um auch den Einfluss der Zuglösungskonzentration zu bestimmen. Ziel war es, den Transmembranfluss und den Salzurückfluss dabei zu bestimmen. Die Ergebnisse wurden für die jeweilig verwendeten Durchflussraten als Mittelwert über die gesamte Dauer des Versuches berechnet. Der Hersteller der verwendeten Membran gibt, bei einem Feedfluss von 25 l/h und einem Durchfluss der Zuglösung von 15 l/h bei einer NaCl-Konzentration von 0,5 mol/l, Transmembranflüsse von $11 \pm 1,5$ LMH und spezifische Salzurückflüsse von $0,15 \pm 0,05$ g/l an.

Bei den sechs Experimenten der Versuchsreihe A1 wurde, bei einer Zuglösungskonzentration von 0,5 mol/l, ein Wert von $10,12 \pm 0,49$ LMH für den Transmembranfluss und $0,11 \pm 0,02$ g/l für den spezifischen Salzurückfluss ermittelt. Das zeigt, dass die ermittelten Werte gut mit den vom Hersteller angegebenen Werten übereinstimmen.

Abbildung 6 zeigt die Entwicklung des Transmembranflusses und des Salzurückflusses bei Erhöhung des Feedflusses und konstant bleibender Zuglösungskonzentration (0,5 mol/l) konstantem Zuglösungsdurchfluss (15 l/h). Es ist erkennbar, dass bei Erhöhung des Feedflusses der Transmembranfluss abnimmt. Derselbe Trend ist in Abbildung 7 zu erkennen, hier gelten die gleichen Betriebsbedingung wie vorher nur der Zuglösungsdurchfluss wurde konstant bei 30 l/h gehalten.

Der Salzurückfluss war bei beiden Experimenten jeweils mit einem Feedfluss von 30 l/h am geringsten. Bei einer NaCl-Konzentration von 0,7 mol/l und einem konstanten Zuglösungsfluss von 15 l/h erhöhte sich der Transmembranfluss um 7,9% von 11,72 auf 12,65 LMH der Salzurückfluss sank dabei um 21,38% von 1,59 auf 1,25 g/(m²*h) bei Erhöhung des Feedflusses von 15 auf 45 l/h (siehe Abbildung 8). Bei konstantem Zuglösungsfluss von 30 l/h und Konzentration von 0,7 mol/l stieg der Transmembranfluss um 8,65% von 12,03 auf 13,07 LMH und der Salzurückfluss sank um 3,55 % von 1,41 auf 1,36 g/(m²*h) (siehe Abbildung 9).

Bei einer NaCl-Konzentration von 1 mol/l und Zuglösungsfluss von 15 l/h (siehe Abbildung 10) ergab sich eine Erhöhung des Transmembranfluss von 21,24% von 12,95 auf 15,7 LMH bei annähernd gleichbleibendem Salzurückfluss.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe A zeigen, dass die Erhöhung der Durchflussraten innerhalb der getesteten Bereiche nur begrenzten Einfluss auf den Wasserfluss durch die Membran hat. Dies kann auf die Konstanz des osmotischen Drucks zurückzuführen sein, der die treibende Kraft für den

Permeatfluss ist. Wenn sich der osmotische Druck nicht ändert, muss der Wasserfluss daher nahezu konstant bleiben.

Anders sieht es bei der Konzentration aus, da durch ihre Erhöhung auch die treibende Kraft, der osmotische Druck, größer wird. Bei den Versuchen mit einer NaCl- Konzentration der Zuglösung von 0,5 mol/l (A1) ergab einen Transmembranfluss von $10,12 \pm 0,49$ LMH. Bei der Versuchsreihe A2 mit einer Konzentration von 0,7 mol/l lag der Transmembranfluss bei $12,42 \pm 0,46$ LMH und in Versuchsreihe A3 mit 1 molarer NaCl-Konzentration der Zuglösung bei $14,77 \pm 1,28$ LMH. Daraus folgt, dass eine Konzentrationserhöhung von 0,5 auf 1 mol/l einen Anstieg des Transmembranflusses von knapp 46% verursacht.

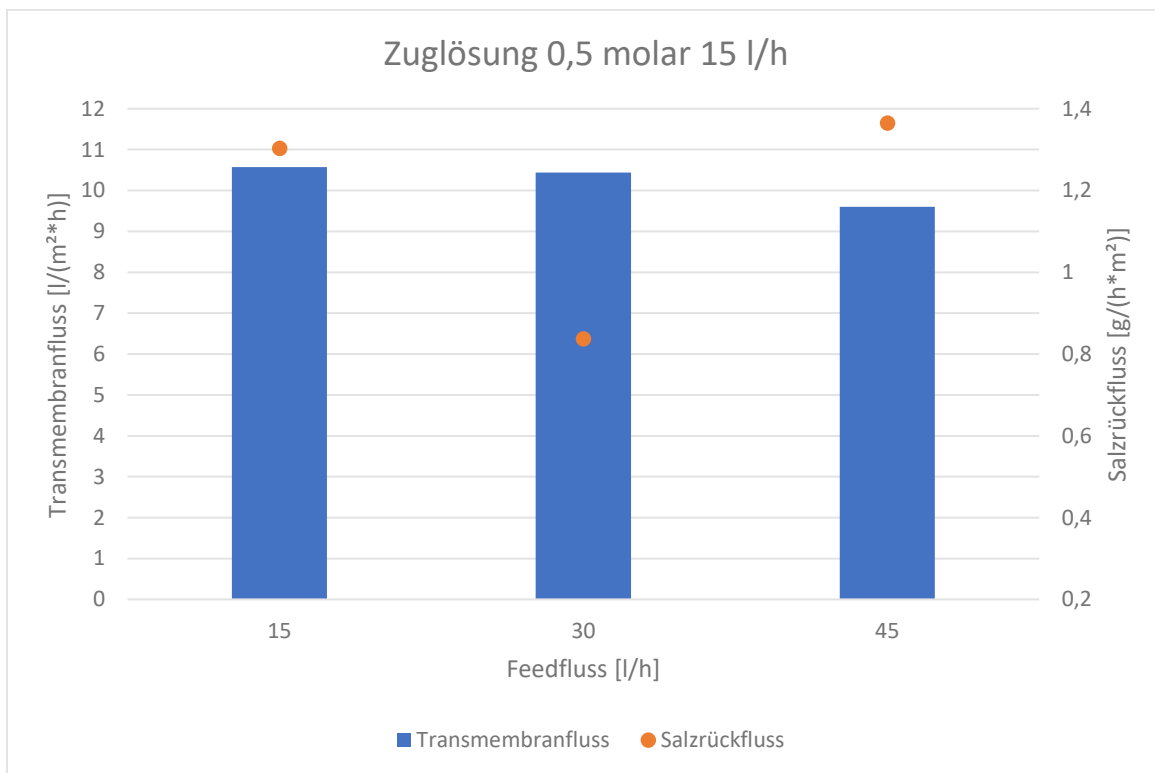


Abbildung 6: Transmembranfluss und Salzurückfluss mit 0,5 molarer NaCl Zuglösung und Zuglösungsdurchfluss von 15 l/h

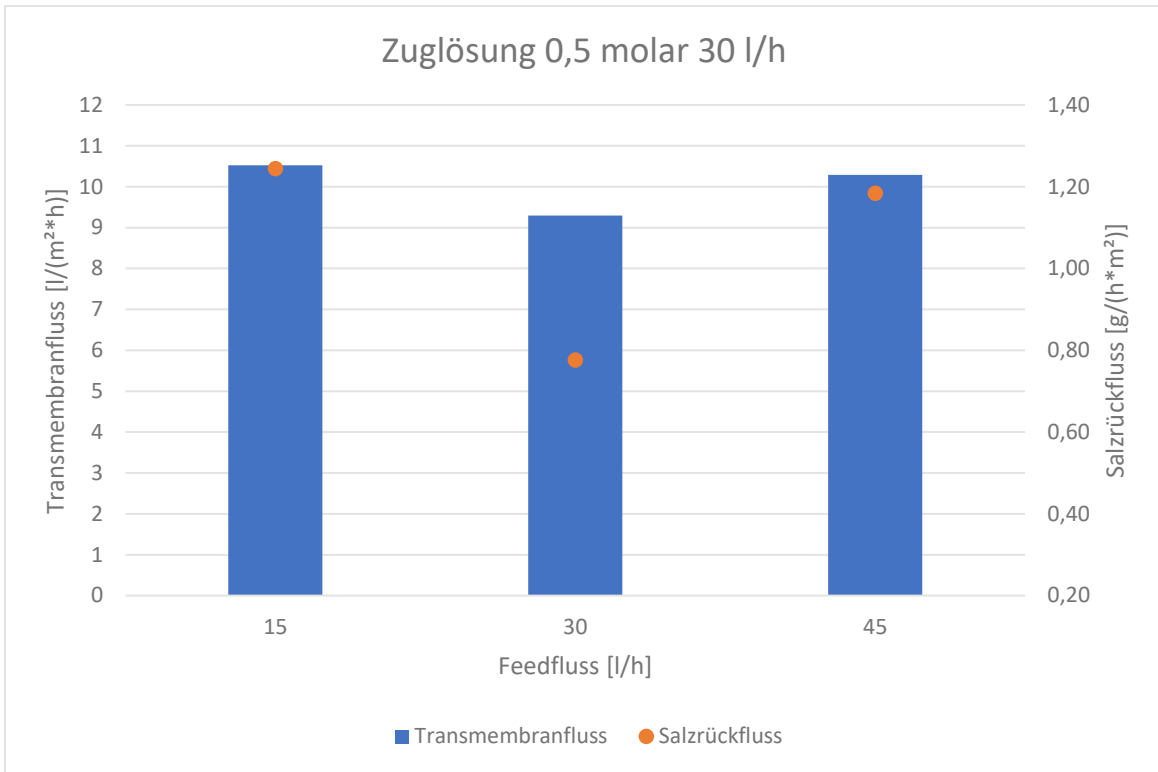


Abbildung 7: Transmembranfluss und Salzurückfluss mit 0,5 molarer NaCl Zuglösung und Zuglösungsdurchfluss von 30 l/h

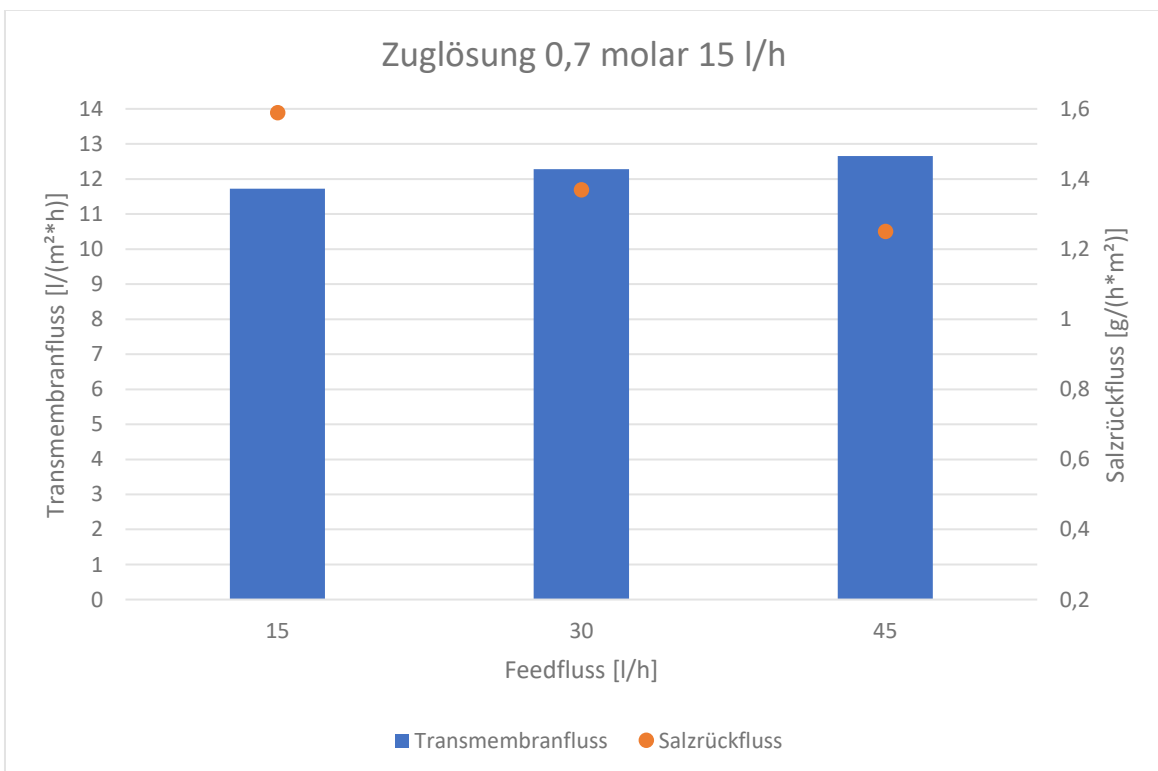


Abbildung 8: Transmembranfluss und Salzurückfluss mit 0,7 molarer NaCl Zuglösung und Zuglösungsdurchfluss von 15 l/h

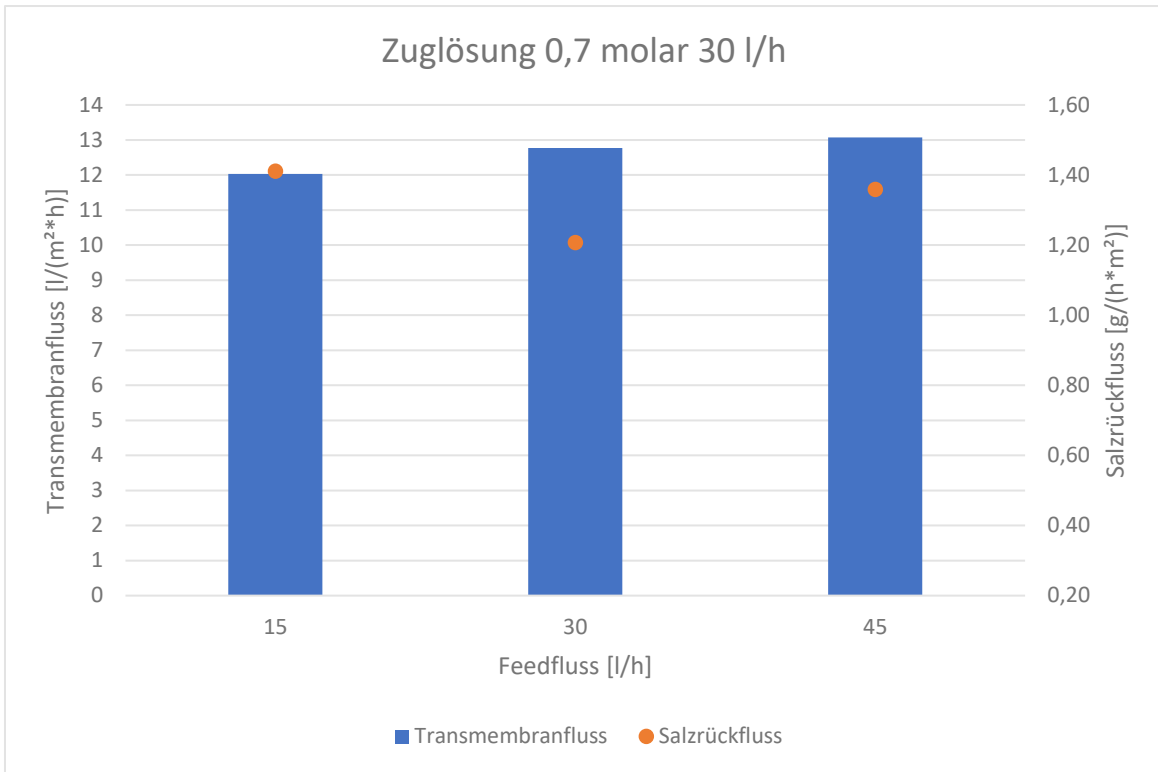


Abbildung 9: Transmembranfluss und Salzurückfluss mit 0,7 molarer NaCl Zuglösung und Zuglösungsdurchfluss von 30 l/h

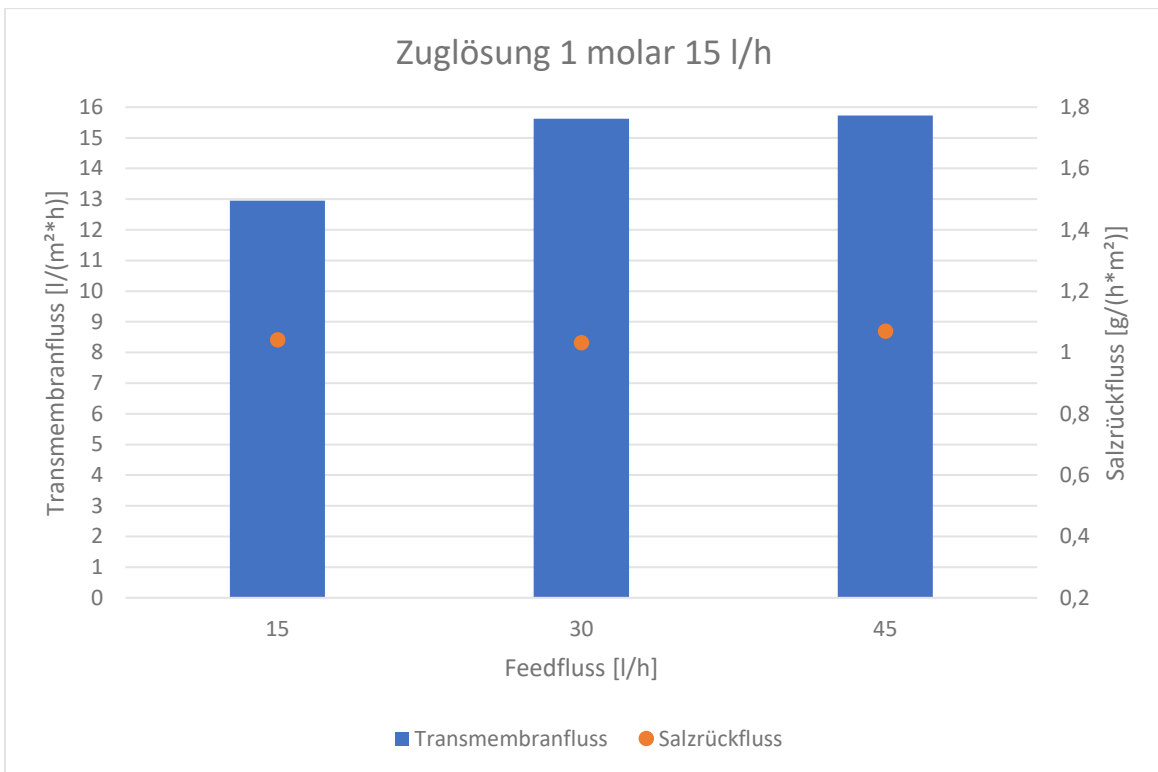


Abbildung 10: Transmembranfluss und Salzurückfluss mit 1 molarer NaCl Zuglösung und Zuglösungsdurchfluss von 15 l/h

5.2 Einfluss der Temperatur auf den Transmembranfluss

In Versuchsreihe B wurde die Temperatur der Feed- und Zuglösung von 11,5°C bis 30°C variiert, um die Auswirkungen der Temperatur auf den Transmembranfluss und den Salzzrückfluss zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 zu sehen.

Der Transmembranfluss erhöhte sich von 9,17 LMH bei 11,5°C auf 16,62 LMH bei 30°C, dies entspricht einer Erhöhung um 81%. Der spezifische Salzzrückfluss verringerte sich wiederum von 0,21 g/l auf 0,13 g/l, das bedeutet eine Senkung um 38%.

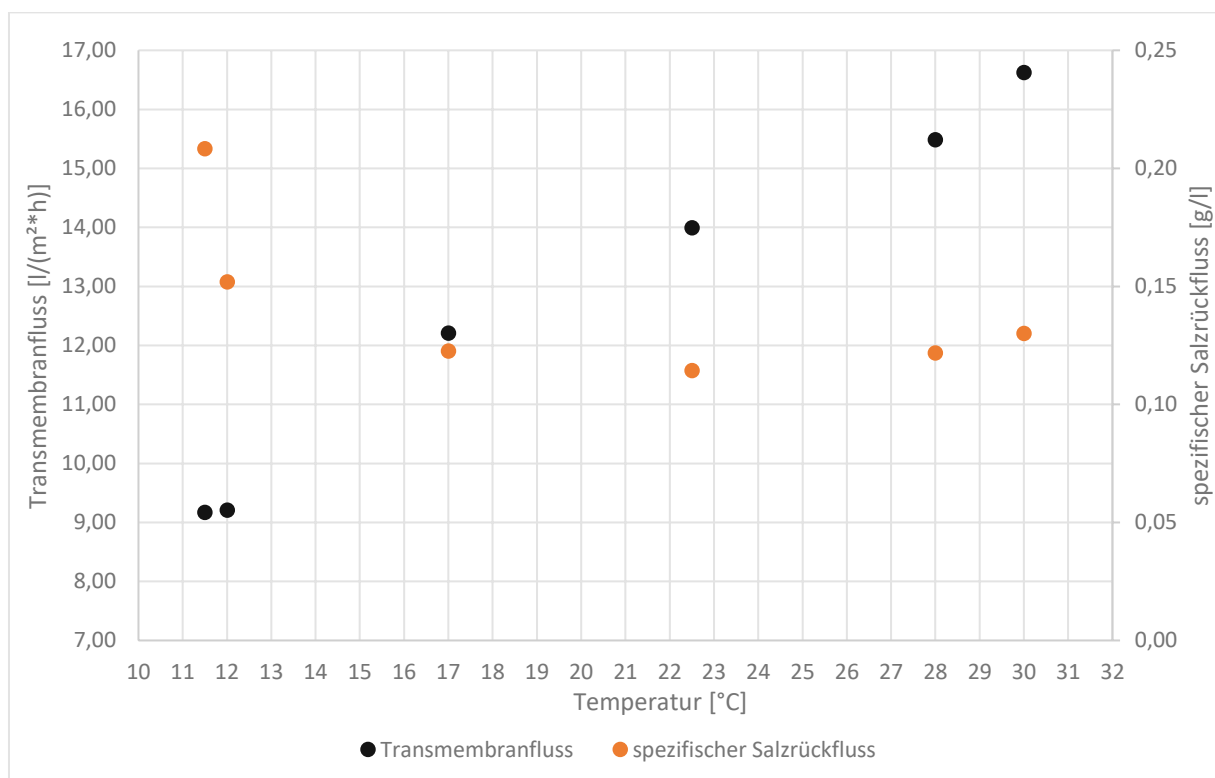


Abbildung 11: Einfluss der Temperatur auf den Transmembranfluss und spezifischen Salzzrückfluss

5.3 Zuglösungen

Versuchsreihe C untersuchte den Effekt unterschiedlicher Zuglösungen auf den Transmembranfluss. Es wurde versucht die treibende Kraft für den Prozess, den osmotischen Druck, bei allen Zuglösungen gleich zu halten. In Abbildung 12 sieht man die Ergebnisse des Versuches. MgCl₂ erreichte den niedrigsten Transmembranfluss mit 6,15 LMH gefolgt von Glucose mit 10,56 LMH. NaCl, CaCl₂, KCl und Na₂SO₄ haben etwa den gleichen Transmembranfluss erreicht. Mit 15,3 LMH wurde mit Ammoniumacetat ein etwa 10% höherer Transmembranfluss erreicht als mit NaCl.

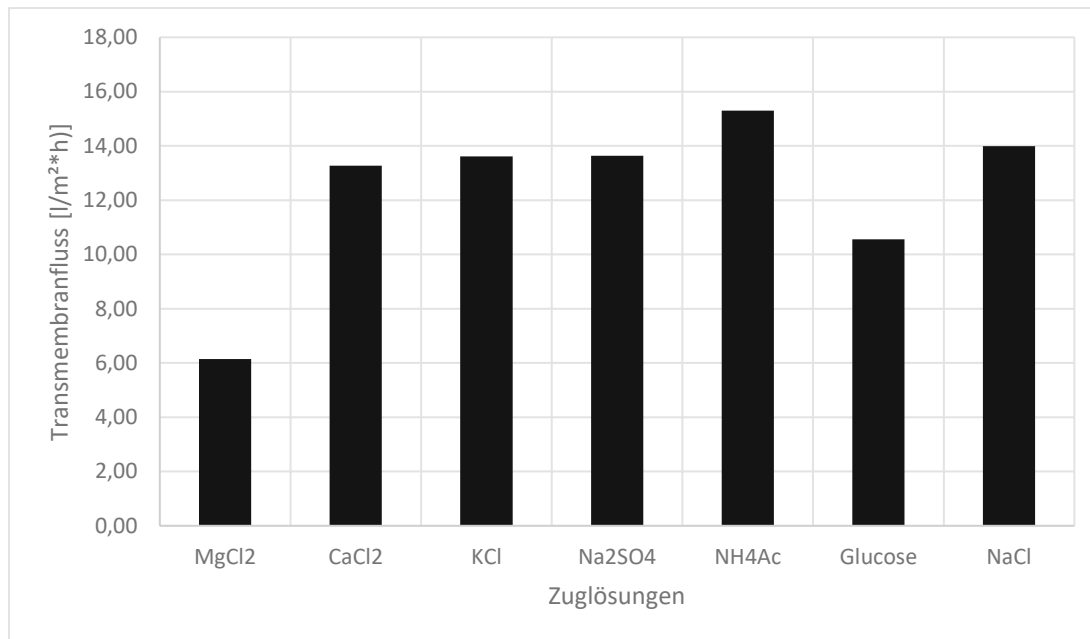


Abbildung 12: Transmembranfluss bei unterschiedlichen Zuglösungen

5.4 Rückhalt organischer Spurenstoffe

5.4.1 Zulaufmedium

Der Rückhalt organischer Spurenstoffe wurde in verschiedenen Zulaufmedien getestet. In Abbildung 13 sieht man die Ergebnisse. Dargestellt sind die mittlere Entfernung und Standardabweichung der Versuchsreihen D1 bis D5 jeweils mit $n=3$. Man kann erkennen, dass der Unterschied in der Entfernungsleistung zwischen den verschiedenen Zuläufen gering war. Bei dem mit organischen Spurenstoffen gespickten Kläranlagenablauf aus Großrußbach ist bei Coffein, Benzotriazol, Acesulfam K und Ibuprofen ein schlechterer Rückhalt zu erkennen. Bei Benzotriazol ist der Rückhalt im Ablauf der Modellkläranlage deutlich geringer gegenüber den Versuchen mit Leitungswasser oder deionisiertem Wasser.

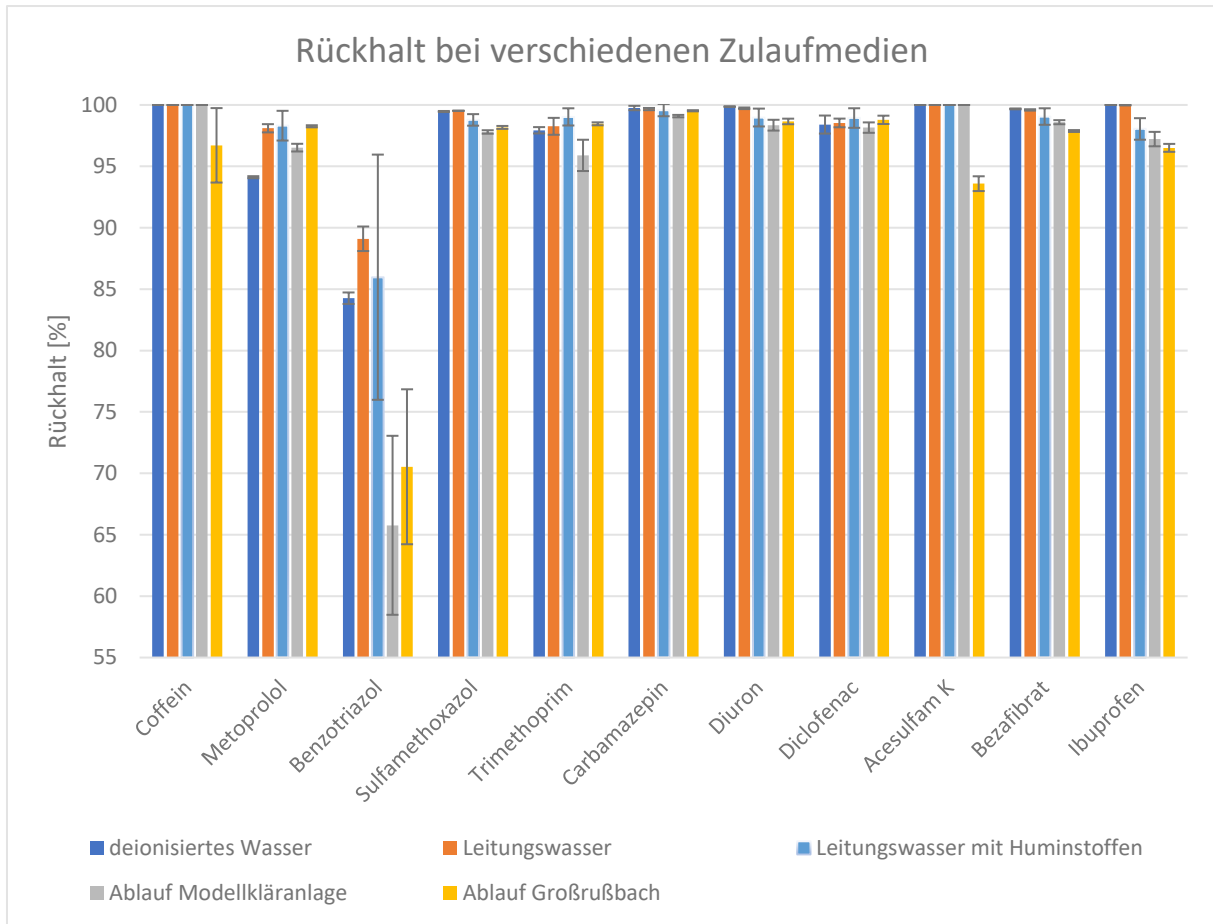


Abbildung 13: Rückhalt organischer Spurenstoffe bei verschiedenen Zulaufmedien

5.4.2 Molekulargewicht

Das Molekulargewicht ist die wichtigste Kenngröße bei dem Rückhalt aufgrund des Siebeffektes. In Abbildung 14 sind die Ergebnisse bei einer Zuglösungskonzentration von 0,5 mol/l NaCl dargestellt. Der Stoff mit dem geringsten Molekulargewicht Benzotriazol (MW = 119,1 g/mol) wies den schlechtesten Rückhalt auf. Alle anderen Stoffe wurden, bis auf 2 Ausnahmen bei Acesulfam K (MW = 201,2 g/mol) aus dem Ablauf aus Großrußbach und Metoprolol (MW = 267,1 g/mol) bei Versuchen mit deionisiertem Wasser, zu mehr als 95% zurückgehalten. Der „cut-off“ der Membran dürfte also bei einem Molekulargewicht von knapp unter 200 g/mol liegen.

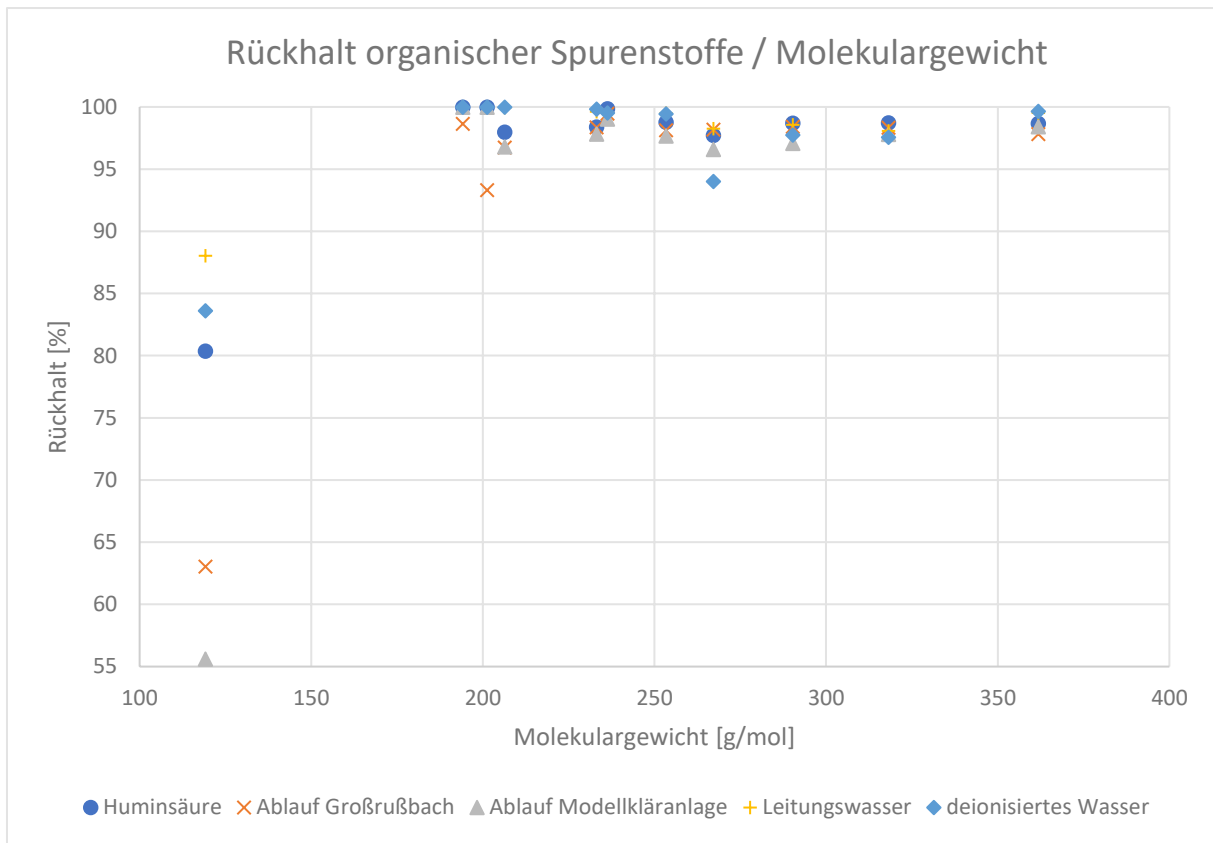


Abbildung 14: Rückhalt organischer Spurenstoffe in Abhängigkeit des Molekulargewichtes

5.4.3 log K_{ow}

In Abbildung 15 ist der Rückhalt der organischen Spurenstoffe der Versuchsreihen D1 bis D5 in Abhängigkeit des Oktanol- Wasser Verteilungskoeffizienten des jeweiligen Stoffes aufgetragen. Die Zuglöskonzentration beträgt hierbei 0,5 mol/l. Es ist kein Trend erkennbar, der darauf schließen lässt, dass der log K_{ow} einen Einfluss auf den Rückhalt hat. Der Rückhalt von Trimethoprim (log K_{ow} = 0,91) ist beispielweise genauso über 90% wie bei Bezafibrat (log K_{ow} = 4,25).

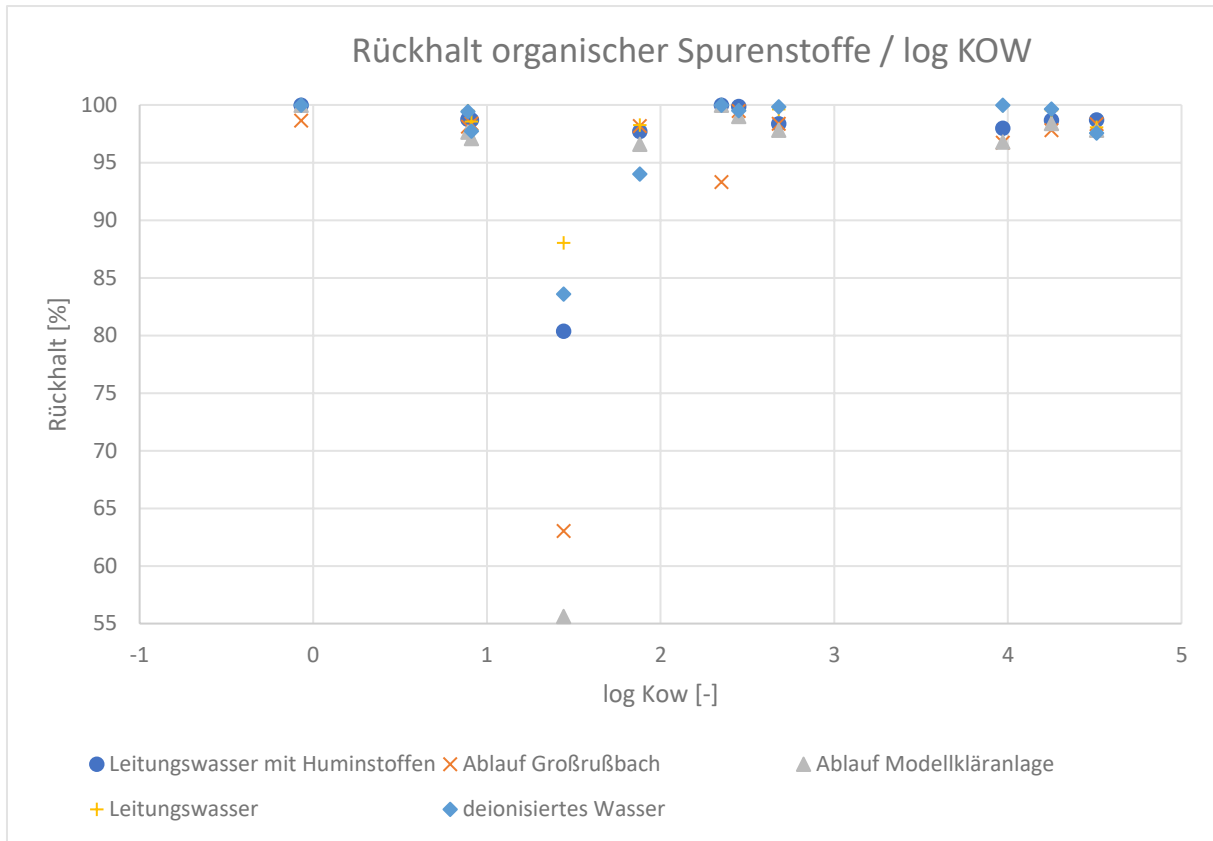


Abbildung 15: Rückhalt organischer Spurenstoffe in Abhängigkeit des log K_{ow}

5.4.4 Konzentration der Zuglösung

Die Auswirkungen der Zuglösungskonzentration auf den Rückhalt ist in den Abbildungen 16 und 17 zu sehen. Hierbei wurden einmal die Versuchsreihe D2 mit gespiktem Leitungswasser und die Versuchsreihe D3 mit gespiktem Ablauf der Modellkläranlage betrachtet. Bei den Versuchen mit Leitungswasser (siehe Abbildung 16) zeigt sich ein für die meisten Stoffe ein höherer Rückhalt mit steigender Zuglösungskonzentration. Nur für die Substanzen Metoprolol und Trimethoprim nahm der Rückhalt ab. Der gleiche Trend ist auch in Abbildung 17 bei dem Ablauf der Kläranlage zu sehen. Der Rückhalt steigt bei höher werdender Zuglösungskonzentration für alle Komponenten außer Trimethoprim. Die Rückhalte sind sehr hoch (<90%) und die Änderungen nur sehr gering, dass nur bedingt Rückschluss auf den Einfluss der Zuglösungskonzentration genommen werden kann.

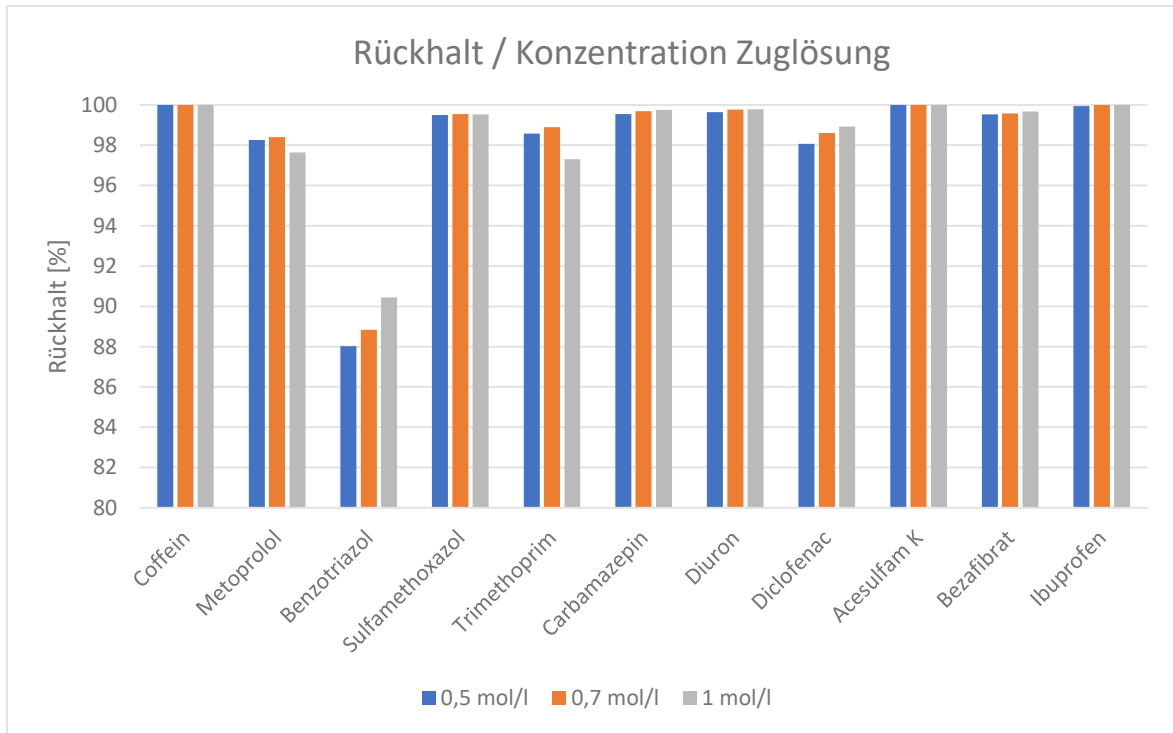


Abbildung 16: Rückhalt in Abhängigkeit der Zuglösungskonzentration bei Leitungswasser gespikt mit Spurenstoffen

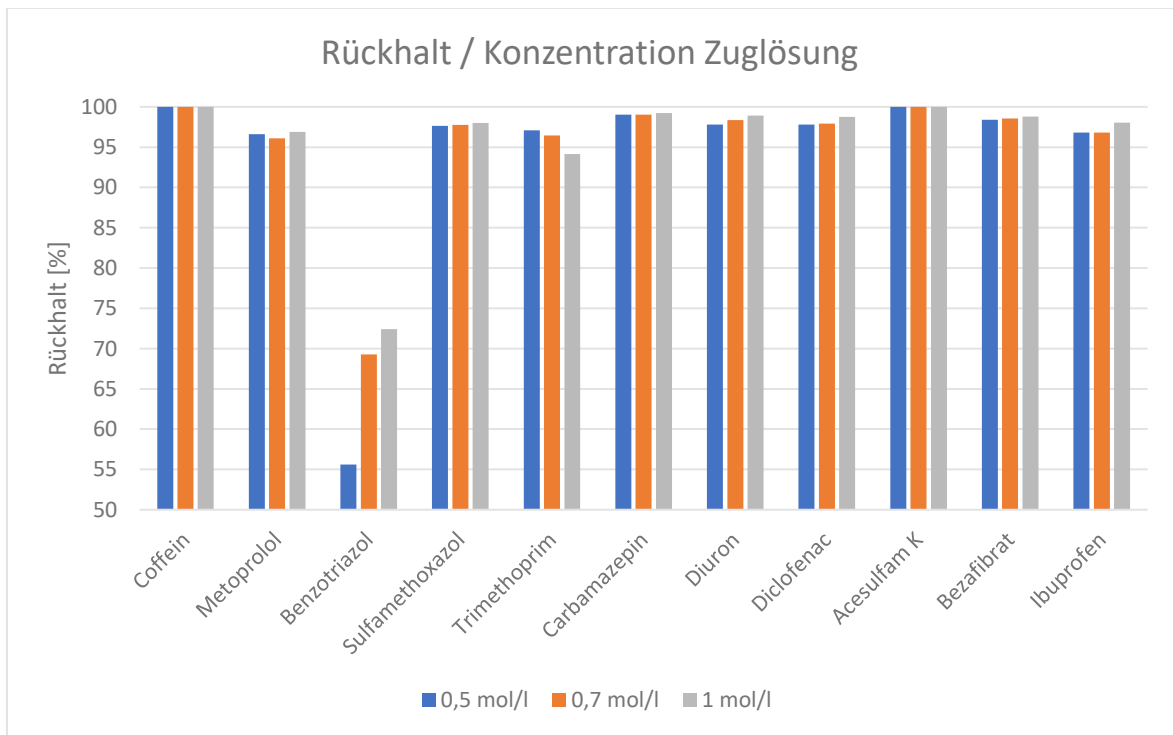


Abbildung 17: Rückhalt in Abhängigkeit der Zuglösungskonzentration bei Ablauf Modellkläranlage gespikt mit Spurenstoffen

5.5 Ergebnisse Dauerversuch

Nach Abschluss der Versuchsreihen A-D, wurde das Membranmodul für Dauerversuche verwendet. Hierzu wurde der Ablauf der Modellkläranlage vor dem Versuch in einer Tonne gesammelt. In Tabelle 8 sieht man die Volumina und Dauer der jeweiligen Versuche. In dieser Versuchsreihe wurde dann die Entwicklung des Transmembranflusses, der Rückhalt organischer Spurenstoffe und die Aufkonzentrierung von Nährstoffen untersucht.

Tabelle 8: Versuchsübersicht Dauerversuche

Batchnummer	Volumen Feed Anfang [l]	Volumen Feed Ende [l]	Volumen Zuglösung Anfang [l]	Volumen Zuglösung Ende [l]	Dauer [h]
1	65	45	62	76	4
2	107,5	42,1	76	140	21
3	58,9	2,7	56	115	17
4	62,5	4,3	61	116	20
5	42,3	7,7	59	93	17
6	57,8	37	66	100	22
7	55,7	5,8	59	110	23
8	70,7	22,4	61	107	18,5
9	37,5	3,1	61	96	19
10	61,3	23,8	60	96	22,5
11	76,3	40,7	59	92	19
12	71,4	36	68	98	22

5.5.1 Transmembranfluss

Der Transmembranfluss ist beim ersten Versuch mit 8,33 LMH am größten, dieser Versuch war aber mit einer Dauer von nur 4h der kürzeste. Die Versuche 2 bis 12 hatten in etwa die gleiche Dauer. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Anzahl der Versuche der Flux stetig abnimmt. Von 5,2 LMH bei Batch 2 zu 2,7 LMH bei Batch 12. Das entspricht einer Reduktion des Transmembranflusses von fast 50%. Der niedrigste Flux wurde bei Batch 6 gemessen, welcher nur 1,58 LMH betrug. Abbildung 18 zeigt den Transmembranfluss der einzelnen Versuche.

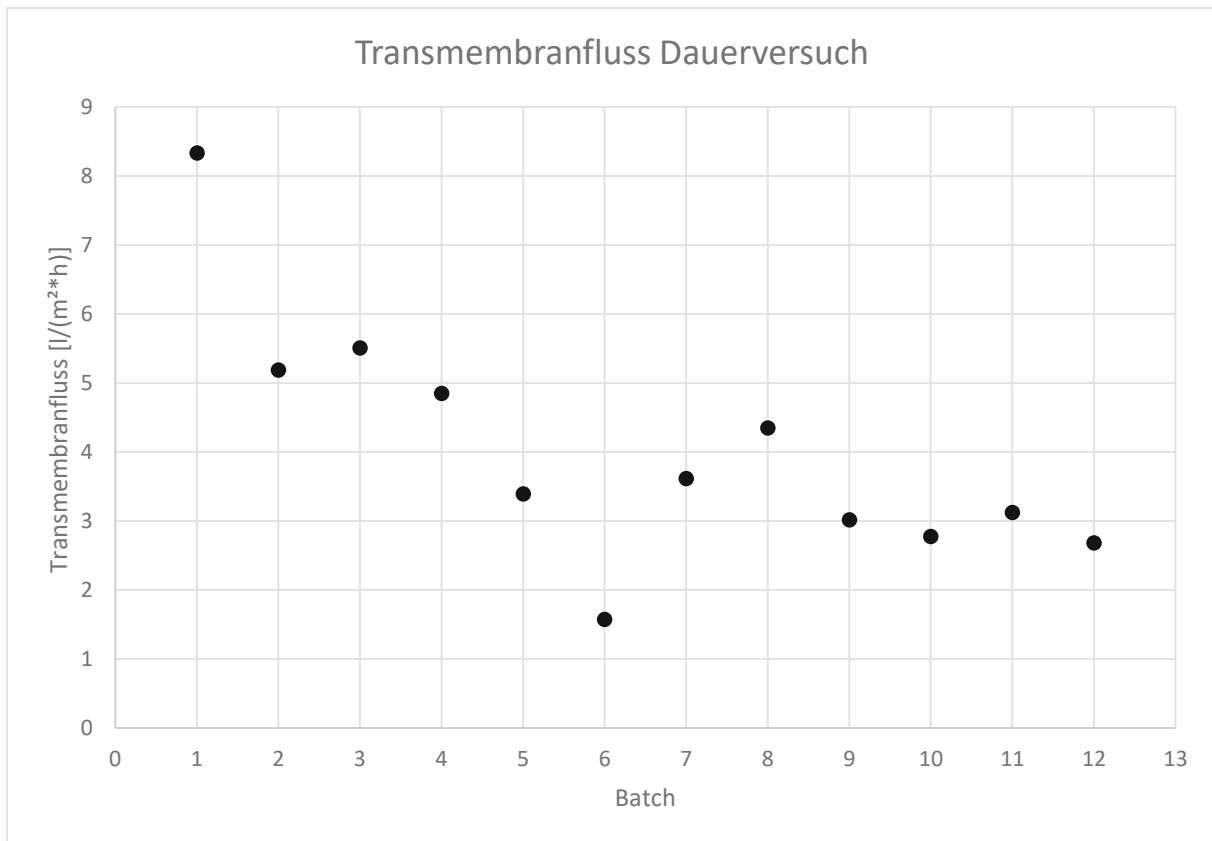


Abbildung 18: Entwicklung des Transmembranflusses bei Dauerversuchen

5.5.2 Rückhalt organischer Spurenstoffe

Wie in Versuchsreihe D wurde auch bei den Dauerversuchen der Rückhalt von organischen Spurenstoffen untersucht. Hierbei wurde das Abwasser der Modellkläranlage ohne zusätzlich gespikete Spurenstoffe verwendet. Daher wurden die Stoffe Coffein, Diuron und Trimethoprim nicht in die Auswertung mit aufgenommen, da sie in den meisten Fällen unter der Bestimmungsgrenze lagen. In Abbildung 19 ist der Rückhalt der einzelnen Spurenstoffe zu sehen. Bei Ibuprofen ist eine Verschlechterung des Rückhalts bei Batch zehn bis zwölf zu sehen. Hier beträgt der Rückhalt nur noch um die 60% wohingegen sich der Rückhalt in Batch eins und neun auf 100% beläuft. Der niedrigste Rückhalt wurde für Acesulfam K in Batch eins mit nur 45% beobachtet, was sich aber in den anderen Batches mit über 98% Rückhalt nicht widerspiegelt. Benzotriazol erreichte einen viel besseren Rückhalt als in den vorangegangenen Versuchen. Der Rückhalt war viermal >90% und einmal 82%. Die Stoffe Sulfamethoxazol, Metoprolol, Diclofenac und Bezafibrat erreichten Rückhalte von <94%. Carbamazepin wies mit <87% auch einen hohen Rückhalt auf.

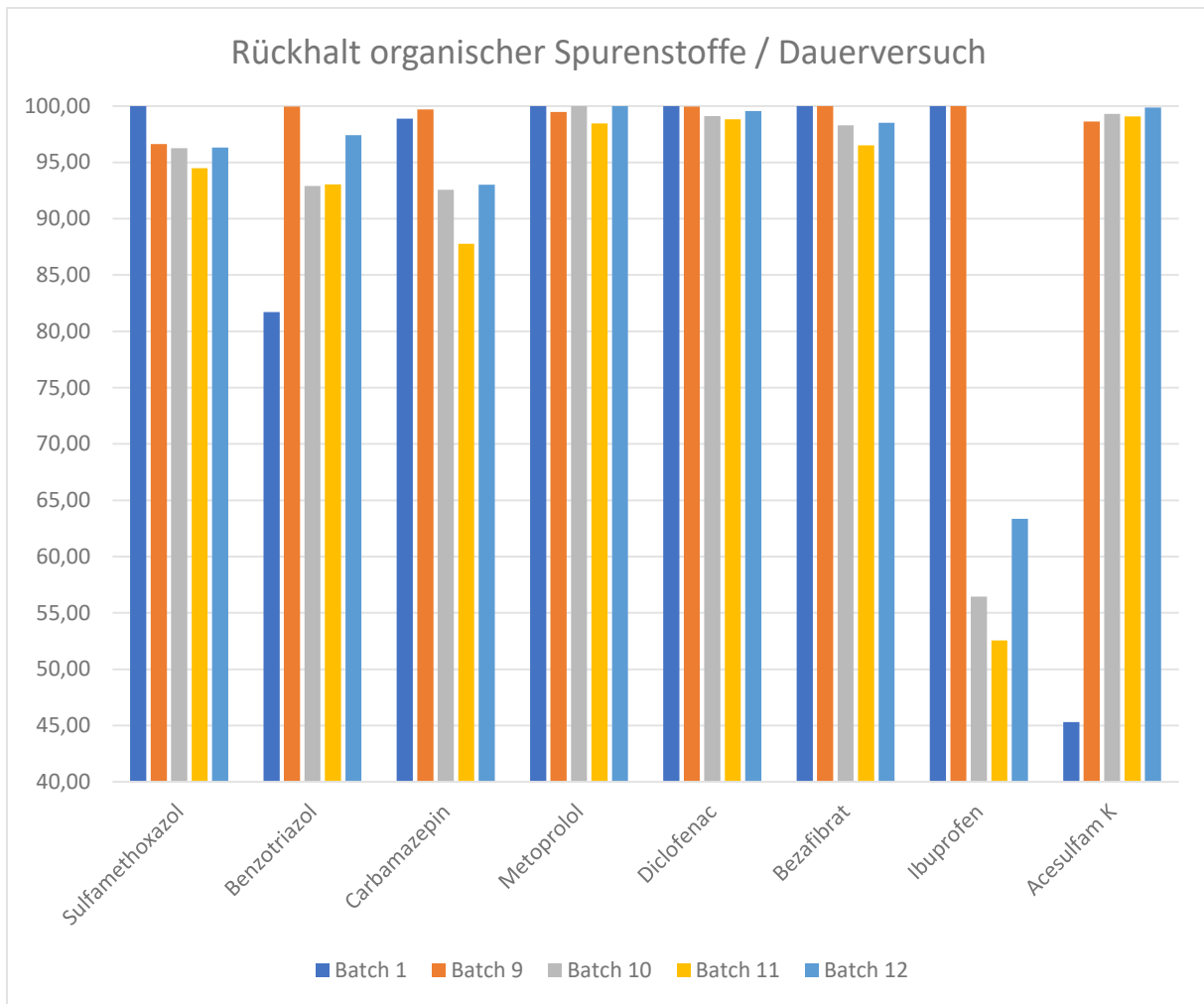


Abbildung 19: Rückhalt organischer Spurenstoffe während des Dauerversuchs

5.5.3 Aufkonzentrierung der Nährstoffe

Die Aufkonzentrierung der Abwasserparameter ortho-Phosphat, Ammonium, Nitrat und Nitrit sowie des TOC (total organic carbon = gesamte organische Kohlenstoff) und des DOC (dissolved organic carbon = gelöste organische Kohlenstoff) wurden untersucht. Für Ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$) zeigt sich, dass bei höherer Wasserrückgewinnung die Aufkonzentrierung nicht steigt. Daraus kann man schließen, dass Ammonium von der Membran nicht zurückgehalten wird, sondern die Membran passiert und somit ins Permeat wandert. Bei den restlichen Parametern sieht man bis zu einer Wasserrückgewinnung von 80% etwa die gleiche Aufkonzentrierung. Nitrit ($\text{NO}_2\text{-N}$) wird darüber hinaus wenig besser aufkonzentriert als Nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$). Die Aufkonzentrierung des TOC-Wertes steigt, während der DOC-Wert annähernd gleichbleibt. Abbildung 20 zeigt eine genaue Darstellung der Aufkonzentrierung.

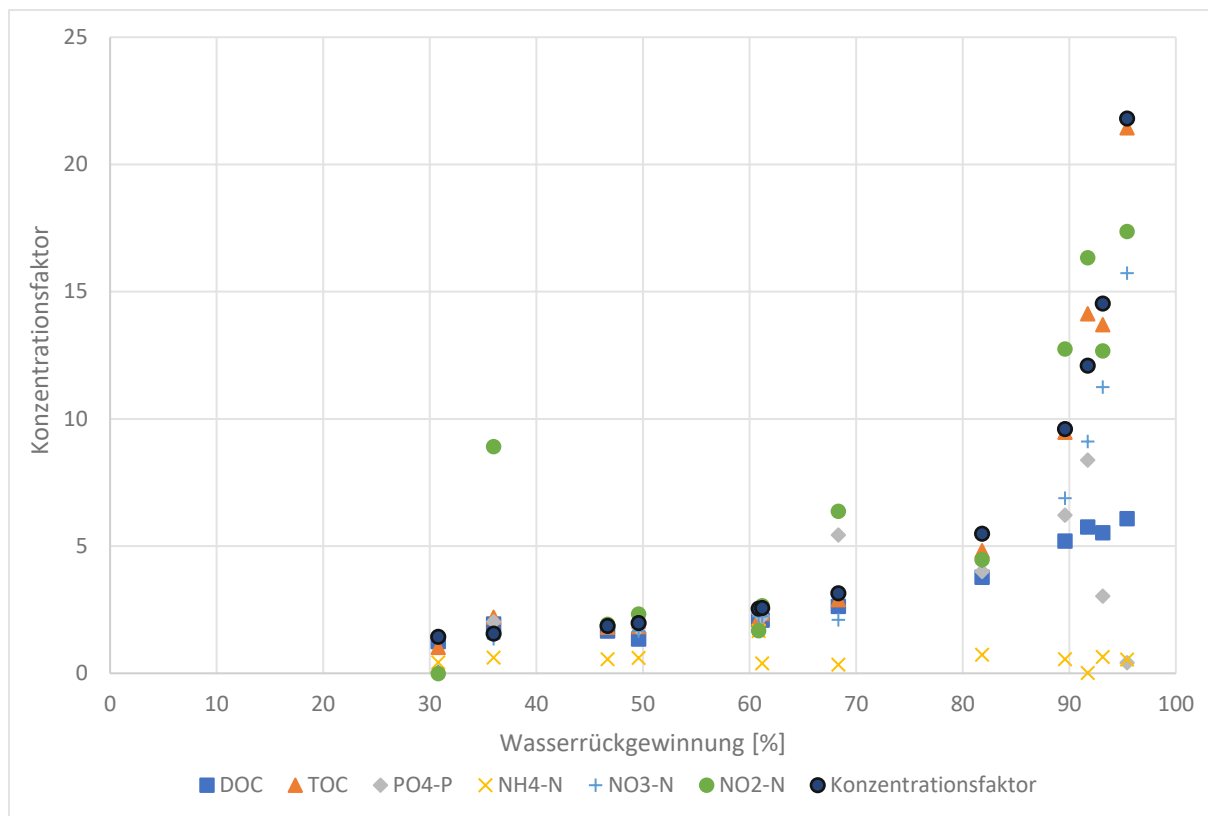


Abbildung 20: Aufkonzentrierung der Nährstoffe im Abwasser

6 Diskussion

6.1 Betriebsbedingungen

6.1.1 Durchflussrate der Feed- und Zuglösung

Bei den Versuchen in denen die Durchflussraten für die Feedlösung zwischen 15 und 45 l/h variiert wurden und jener der Zuglösung mit 15 und 30 l/h konstant war, wurden teils unterschiedliche Einflüsse beobachtet. Die Erhöhung des Feeddurchflusses zeigt in Abbildung 6 und 7 jeweils eine Erniedrigung des Fluxes. In Abbildung 8 bis 10 hingegen eine Zunahme. In diesen Experimenten wurde deionisiertes Wasser eingesetzt, das einer idealen Feedlösung entspricht. Deionisiertes Wasser enthält keine gelösten Stoffe, besitzt daher auch kein osmotisches Potential und leistet somit auch keinen Beitrag zur ECP an der aktiven Schicht der Membran. Nichtsdestotrotz stiegen die Transmembranflüsse in einigen Versuchen an, was auf eine Erhöhung des hydraulischen Drucks an der Feedseite, durch den erhöhten Durchfluss, zurückzuführen ist. In der Literatur wird zudem beschrieben, dass bei einem niedrigerem Feedfluss der Einfluss der ECP signifikant werden kann, was zu einer Verringerung des osmotischen Druckunterschieds und damit zu einem geringeren Transmembranfluss führt (Sanahuja-Embuena et al., 2019). Die Abweichungen vom erwartenden Verhalten kann vermutlich auch auf die geringen Volumina und Dauer des Versuches zurückzuführen werden. Die Abweichungen können außerdem durch die Ableseschwierigkeiten auf den Reaktoren bedingt sein.

Ähnlich geringe Auswirkung sind bei der Erhöhung des Zuglösungsdurchflusses zu erkennen. Bei einer Erhöhung des Zuglösungsflusses von 15 l/h auf 30 l/h bei konstantem Feedfluss war nur eine geringe Steigerung des Fluxes zu erkennen. Theoretisch kann die Zuglösungsdurchflussrate die ICP auf der Mantelseite der Membran beeinflussen. Während des Prozesses wird die Zuglösung lokal durch Permeatwasser verdünnt, was zu einer Verringerung der treibenden Kraft führt (Xu et al., 2010).

Bei diesen Versuchen wurde auch die Konzentration der Zuglösung zwischen 0,50 und 1 mol/l verändert. Bei höherer Zuglösungskonzentration wurde auch ein höherer Transmembranfluss gemessen, was auf die erhöhte treibende Kraft, der osmotische Druck, zurückzuführen ist.

6.1.2 Temperatur

Abbildung 11 zeigt den Anstieg des Transmembranflusses bei Erhöhung der Temperatur. Der Anstieg war zu erwarten, da die Temperatur die Diffusionsraten und die Viskosität der Flüssigkeit beeinflusst. Der spezifische Salzurückfluss hingegen sank mit zunehmender Temperatur. Eine verbesserte Diffusion

des gelösten Stoffes und damit eine Verringerung, des durch die erhöhte Temperatur verursachten ICP, führt üblicherweise zu einem Anstieg des Salzurückflusses (Sanahuja-Embuela et al., 2019). Warum bei den Versuchen in dieser Arbeit es genau umgekehrt ist, kann auf die sehr kurze Versuchsdauer zurückgeführt werden. Außerdem wurde die Salzkonzentration nicht analytisch bestimmt, sondern über die Leitfähigkeitsmessung umgerechnet. Ein Vorliegen anderer Salze, welche die Leitfähigkeitsmessung beeinflussen kann, kann aber ausgeschlossen werden da deionisiertes Wasser als Feedlösung verwendet wurde.

6.1.3 Zuglösung

Um die jeweiligen Zuglösungen miteinander zu vergleichen, wurden die Konzentrationen der jeweiligen Ionen so gewählt, dass sie denselben osmotischen Druck aufweisen. Als Grundlage gilt der osmotische Druck von NaCl bei einer Konzentration von 0,5 mol/l. In Abbildung 12 sind die Transmembranflüsse der unterschiedlichen Zuglösungen zu sehen. Magnesiumchlorid führte zum geringsten Fluss, was auf einen Fehler bei der Berechnung der notwendigen Einwaage Menge zurückzuführen ist. Die Zuglösung wurde mit Magnesiumchlorid Hexahydrat (MW = 203,3 g/mol) vorbereitet. Die für den osmotischen Druck benötigte Menge wurde aber mit Magnesiumchlorid (MW = 95,21 g/mol) berechnet. Daher ist der Flux mit von NaCl mit fast 14 LMH mehr als doppelt so groß wie der von MgCl₂ mit 6,15 LMH. Die anderen Zuglösungen wiesen einen sehr ähnlichen osmotischen Druck auf, so dass Unterschiede im Flux zwischen ihnen auf die intrinsischen Eigenschaften des Stoffes und die ICP-Entwicklung verursacht werden. Außerdem sind Temperaturunterschiede zwischen den Versuchen auch ein Grund für die kleinen Unterschiede.

6.2 Rückhalt organischer Spurenstoffe

Die Durchflussraten von Feed- und Zuglösung wurden basierend auf den Versuchsreihen A bis C und Literaturdaten ausgewählt. Hohe Zuglösungsdurchflussraten verschlechtern, laut Li et al. (2021), den Rückhalt von organischen Spurenstoffen, daher wurden 15 l/h gewählt (Li et al., 2021). Die Versuche zum Rückhalt von organischen Spurenstoffen zeigten, dass die organischen Spurenstoffe von der Aquaporin Membran sehr gut zurückgehalten werden. Für die meisten Stoffe wurden Rückhalte >95% gemessen. Als Hauptmechanismus für die Entfernung stellt sich die sterische Hinderung (Größenausschluss) dar. In Abbildung 14 sieht man den Rückhalt in Abhängigkeit von der molaren Masse. Die Komponente mit der geringsten molaren Masse Benzotriazol (MW = 119,1 g/mol) zeigt hier einen deutlich schlechteren Rückhalt als die restlichen Stoffe.

Ähnliche Ergebnisse liefern auch Linares et al. (2011), welche die Entfernungsmechanismen von Vorwärtsosmose-Membranen gegen hydrophile neutrale, hydrophobe neutrale und hydrophile ionische Spurenstoffe untersuchten. Bei den ausgewählten Spurenstoffen erwies sich der Größenausschluss als der wichtigste Mechanismus für ihre Entfernung. Darüber hinaus wurde die Entfernung von organischen Spurenstoffen in folgender Reihenfolge beobachtet: ionische Spurenstoffe (92,9-96,5%) > hydrophobe Spurenstoffe (40-87,5%) > hydrophile neutrale Spurenstoffe (48,6-84,7%). Die hohe Ablehnung von hydrophoben und ionischen Verbindungen wurde auf Adsorption bzw. elektrostatische Abstoßung zurückgeführt. (Valladares Linares et al., 2011)

Adsorption spielt auch bei den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse eine Rolle. Es sind zwar hohe Rückhalte zu verzeichnen, aber wenn man die Massenbilanz betrachtet, sieht man einen großen Verlust an Spurenstoffen. Diese Stoffe adsorbieren mit großer Wahrscheinlichkeit an der Membran oder sonstigen Anlagenteilen. Da die Versuchsdauer sehr kurz war kann es sein, dass einige Stoffe nicht das Adsorptionsgleichgewicht mit der Membran erreicht haben. Wie bereits eingangs erwähnt, spielt Adsorption nur so lange eine Rolle, bis das Gleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase eingestellt ist. Langfristig spielt die adsorptive Entfernung von Spurenstoffen nur eine geringe Rolle beim Verfahren der Vorwärtsosmose.

Der Einfluss der Zulaufmatrix auf den Rückhalt ist in Abbildung 13 zu sehen. Da die Entfernungen Großteils über 95% liegen. In den Versuchen mit Leitungswasser und deionisiertem Wasser wurden geringfügig höhere Rückhalte erzielt als in Versuchen mit Kläranlagenablauf. Das kann auf einen analytischen Fehler hinweisen, wo nicht die passende Matrix gewählt wurde. Die Ergebnisse der Versuche weisen kein konsistentes Bild auf und daher sind keine konkreten Rückschlüsse auf die Entfernung von organischen Spurenstoffen in unterschiedlichen Zulaufmatrizes möglich.

6.3 Dauerversuche

6.3.1 Transmembranfluss

In Abbildung 18 ist die Entwicklung des Transmembranflusses der einzelnen Batches zu sehen. Es ist eine deutliche Abnahme des Flusses bei höheren Batchnummern ersichtlich. Ein Grund dafür kann die Ansammlung von Partikeln und Stoffen an der Feedeingangsseite sein (siehe Abbildung 21). Da das gesammelte Abwasser aus der Modellkläranlage nicht vorfiltriert wurde, führten hier Schwebstoffe und Mikroorganismen zum Fouling an der Membran. Durch Rückspülung am Ende des Versuches war zu erkennen, dass diese Deckschichtbildung sehr schnell wieder rückgängig gemacht werden kann. Es ist daher zu empfehlen, die Membran während des Versuches regelmäßig zurückzuspülen. In unserem

Versuchsaufbau war dies leider nicht möglich und bei einer Versuchsdauer von 20h kann dies schon zu einem Verlust des Transmembranflusses führen.

Ein weiterer Grund für die Abnahme des Transmembranflusses ist auf jeden Fall die Konzentrationspolarisation. Vor allem die ICP-Effekte sind bei der Vorwärtsosmose ein Hauptgrund für abnehmenden Flux. Hierbei wird die Zuglösung auf der porösen Trägerschicht in der Membran so weit verdünnt, dass die Konzentration an der Grenzschicht zwischen Feed- und Zuglösung nicht mehr der Ausgangskonzentration der Zuglösung entspricht und somit auch eine geringere Triebkraft besitzt. Die Rückspülung und das Waschen der Membran nach jedem Batch war auch zu kurz, um das ganze Salz aus der Membran zu entfernen, wodurch bei weiteren Versuchen diese Effekte schon früher aufgetreten sind.



Abbildung 21: Bildung einer Deckschicht an der Feedeingangsseite der Membran bei den Dauerversuchen

6.3.2 Rückhalt organischer Spurenstoffe

Hier wurden 5 Zu- und Ablaufproben auf den Rückhalt von organischen Spurenstoffen untersucht. Auch im Dauerversuch ist zu erkennen, dass der Rückhalt auch nach langer Versuchsdauer und langer Betriebszeit immer noch gegeben ist. Da hier das originale und biologisch behandelte Abwasser der Modellkläranlage eingesetzt wurden, waren einige Stoffe wie Coffein, Trimethoprim und Diuron die während des biologischen Prozesses ausreichend abgebaut wurden nicht in allen Proben nachweisbar und wurden weiters nicht genauer ausgewertet. Bei Benzotriazol dem Spurenstoff mit dem geringsten Molekulargewicht wurden im Gegensatz zu den kürzeren Versuchen auch Rückhalt von über 80% beim ersten Batch und über 90% bei den restlichen Batches festgestellt. Was darauf schließen lässt, dass nicht nur die sterische Hinderung für den gesamten Rückhalt sorgt. Benzotriazol ist ein sehr gut adsorbierbarer Stoff, daher ist es denkbar, dass die Anwesenheit von (organischen) Partikeln zu einer

höheren Adsorption dieses Stoffes durch hydrophobe Wechselwirkungen führt. Bei der elektrostatischen Abstoßung werden meist negative geladene Stoffe von der negativ geladenen Membran abgestoßen. Benzotriazol ist ein positiv geladener Stoff, wodurch der Entfernungsmechanismus der elektrostatischen Abstoßung der negativ geladenen Membran ausgeschlossen werden kann.

In der Literatur findet man bei Salamanca et al. (2021) auch höhere Entfernungsraten bei Stoffen mit niedrigerem Molekulargewicht und positiver elektrischer Ladung. Dies dürfte auf die Ablagerung eines Teils der Verbindung auf der aktiven Schicht zurückzuführen sein, die negativ geladen ist (Salamanca et al., 2021). Wenn man die Massenbilanz betrachtet, sieht man, dass ca. ein Drittel der anfänglich vorhandenen Substanz verloren geht. Dieser Teil wird an der Membran oder an Schläuchen oder Tonnen des Versuchsaufbau adsorbiert sein.

Ibuprofen zeigt in den Batches 1 und 9 einen Rückhalt von 100%. Bei den Batches 10 bis 12 betrug der Rückhalt knapp über 50%. Warum für diesen Stoff der Rückhalt so stark abnimmt, während andere Stoffe noch einen hohen Rückhalt aufweisen, kann nicht abschließend geklärt werden. Ein Grund dafür kann sein, dass die Anfangskonzentration in Batch 10 bis 12 viel geringer ist als in Batch 1 und 9 (siehe Appendix zu Abbildung 19). Das Molekulargewicht von Ibuprofen ist mit 206,3 g/mol in etwa gleich groß wie jenes von Acesulfam K mit 201,2 g/mol und weist eine Entfernung von knapp 100% auf. Da Ibuprofen hydrophob und negativ geladen ist müsste es auch gut durch Adsorption und elektrostatische Abstoßung abtrennbar sein.

Bei den restlichen Spurenstoffen wurden in Batch 1 und 9 hohe Rückhalte festgestellt. Ab Batch 10 ist bei den Stoffen Sulfamethoxazol, Carbamazepin und Bezafibrat ein leichter Abwärtstrend bei den Entfernungsraten erkennbar. Das kann darauf hinweisen, dass nach einer gewissen Betriebszeit die Membran an Integrität verliert.

6.3.3 Nährstoffe

Abbildung 20 zeigt, dass die Aufkonzentrierung des TOC-Wertes steigt, während der DOC-Wert annähernd gleichbleibt. Daraus lässt sich schließen, dass die Konzentration an organischen Stoffen höher ist als die Löslichkeit, und deswegen ein Teil ausfällt. Zudem kann es sein, dass Feststoffe, die am Boden der Tonne absetzen nicht ausreichend in der Probe repräsentiert wurden. Ammonium wurde in den Versuchen in dieser Arbeit bei erhöhter Wasserrückgewinnung nicht aufkonzentriert. Fast das gesamte Ammonium ging ins Permeat über. Die molare Masse von Ammonium ist mit 18,04 g/mol sehr niedrig und wird daher nicht zurückgehalten. Valladares Linares et. al (2013) behaupten, dass der geringe Rückhalt von Ammonium an der positiven Ladung und gleichzeitigem niedrigen Molekulargewicht liegt (Valladares Linares et al., 2013).

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurde der Einsatz von Vorwärtsosmose für die weitergehende Abwasserbehandlung untersucht. Hierfür wurden fünf Versuchsreihen durchgeführt. In Versuchsreihe A wurde der Einfluss der Durchflussraten von Feed- und Zuglösung sowie die Konzentrationsänderung der Zuglösung auf den Transmembranfluss untersucht. Weiters wurde in Versuchsreihe B das Verhalten des Transmembranflusses bei unterschiedlichen Temperaturen beobachtet. Verschiedene Zuglösungen und deren Einfluss auf den Transmembranfluss wurde in Versuchsreihe C beleuchtet. In Versuchsreihe D wurde der Rückhalt von organischen Spurenstoffen in unterschiedlichen Medien getestet. Der Einfluss der Stoffeigenschaften wie Molekulargewicht und $\log K_{OW}$ wurde hierbei in die Analyse miteinbezogen. Abschließend wurden in Versuchsreihe E noch Dauerversuche durchgeführt, um das Verhalten des Vorwärtsosmose-Moduls im Langzeitbetrieb zu beobachten.

Der Einfluss der Betriebsparameter ist unterschiedlich stark zu bewerten. Ein klarer Trend für den Transmembranfluss ist bei Änderung der Durchflussraten nicht zu erkennen. Dafür ist sehr gut zu erkennen, dass bei Erhöhung der Zuglösungskonzentration auch ein höher Transmembranfluss erreicht wird. Das ist auf die Erhöhung des osmotischen Druckes, welcher die Triebkraft im Vorwärtsosmoseprozess ist, zurückzuführen. Weiters war auch bei Erhöhung der Temperatur von 11,5°C auf 30°C ein Anstieg des Wasserflusses um 81% zu erkennen. Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Konzentration der Zuglösung und die Temperatur einen größeren Einfluss auf den Transmembranfluss als die Durchflussraten der Feed- und Zuglösung haben.

Die durchgeführten Versuche mit den sechs verschiedenen Zuglösungen zeigen, dass der osmotische Druck die treibende Kraft hinter dem Prozess ist. Es wurden bei gleichem osmotischem Druck fast idente Transmembranflüsse erreicht. Die einzig große Abweichung bei $MgCl_2$ ist auf einen Fehler im Molekulargewicht und der darauffolgenden Berechnung des osmotischen Druckes zurückzuführen.

Der Rückhalt von organischen Spurenstoffen liegt Großteils über 90% außer für Benzotriazol liegt der Rückhalt zwischen 55% und knapp unter 90%. Der Vergleich der unterschiedlichen Zulaufmedien in Hinsicht auf den Rückhalt lies keine eindeutigen Schlussfolgerungen zu. Aber es ist zu erkennen, dass die Entfernung bei „idealen“ Feedlösungen mit deionisiertem Wasser oder Leitungswasser besser ist als bei Feedlösungen mit den Kläranlagenabläufen. Bezüglich der Entfernungsmechanismen zeichnet sich eine Tendenz ab, dass Stoffe mit einem höheren Molekulargewicht besser zurückgehalten werden. Benzotriazol, der Stoff mit dem niedrigsten Molekulargewicht (119,1 g/mol), wies die niedrigsten Rückhaltsraten auf. Daher kann gefolgert werden, dass der Siebeffekt den wichtigsten Mechanismus

zum Rückhalt von organischen Spurenstoffen bei der Vorwärtsosmose darstellt. In dieser Arbeit waren die Versuchszeiten kurz und die Versuchsvolumina klein daher hatte auch Adsorption einen signifikanten Einfluss.

Anhand der Ergebnisse im Dauerbetrieb war zu sehen, dass der Transmembranfluss mit steigender Betriebsdauer abnimmt, was auf ein mögliches Fouling hinweist. Auch die ICP-Effekte haben Einfluss auf den geringeren Flux. Der Rückhalt von organischen Spurenstoffen nimmt bei einigen Stoffen bei längeren Betriebszeiten ab. Das heißt die Membran verliert bei längeren Betriebszeiten ein wenig an Integrität. Die Aufkonzentrierung der Nährstoffe funktioniert sehr gut für organischen Kohlenstoff, Nitrat und Nitrit. Ammonium konnte nicht aufkonzentriert werden, da es die Membran passiert.

Abschließend kann gesagt werden, dass unter Einsatz der Vorwärtsosmose sehr gute Ergebnisse (Rückhalte > 90%) für organischen Spurenstoffen erhalten werden konnten, gute Transmembranflüsse erzielt wurden und auch der Großteil der Nährstoffe aufkonzentriert werden konnte. Aspekte, wie die Zuglösungsrückgewinnung und der Energieverbrauch wurden in dieser Arbeit nicht behandelt. Insbesondere der Energieverbrauch der Vorwärtsosmose soll in weiteren Arbeiten untersucht werden. Dabei soll auch auf die verschiedenen Rückgewinnungsmöglichkeiten der Zuglösung eingegangen werden. Die Kombination von Vorwärtsosmose mit einem oxidativen oder adsorptiven Verfahren zur vollständigen Elimination der organischen Spurenstoffe sollte auch in Betracht gezogen werden.

Literatur

- Alturki, A.A., McDonald, J.A., Khan, S.J., Price, W.E., Nghiem, L.D., Elimelech, M., 2013. Removal of trace organic contaminants by the forward osmosis process. *Separation and Purification Technology* 103, 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.036>
- Aquaporin A/S, 2020. Aquaporin-HFFO.6-Datasheet_May-2020.
URL: https://aquaporin.com/wp-content/uploads/2020/05/Aquaporin-HFFO.6-Datasheet_May-2020.pdf abgerufen am 09.12.2022
- Bell, E.A., Poynor, T.E., Newhart, K.B., Regnery, J., Coday, B.D., Cath, T.Y., 2017. Produced water treatment using forward osmosis membranes: Evaluation of extended-time performance and fouling. *Journal of Membrane Science* 525, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.032>
- Belton, K., Schaefer, E., Guiney, P.D., 2020. A Review of the Environmental Fate and Effects of Acesulfame-Potassium. *Integr Environ Assess Manag* 16, 421–437. <https://doi.org/10.1002/ieam.4248>
- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T., 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239, 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>
- Bundesministerium, G., 2019. Arzneimittelwirkstoffe und Hormone in Fließgewässern 212.
- Castronovo, S., Wick, A., Scheurer, M., Nödler, K., Schulz, M., Ternes, T.A., 2017. Biodegradation of the artificial sweetener acesulfame in biological wastewater treatment and sandfilters. *Water Research* 110, 342–353. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.041>
- Cath, T., Childress, A., Elimelech, M., 2006. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science* 281, 70–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.048>
- Chen, G., Wang, Z., Nghiem, L.D., Li, X.-M., Xie, M., Zhao, B., Zhang, M., Song, J., He, T., 2015. Treatment of shale gas drilling flowback fluids (SGDFs) by forward osmosis: Membrane fouling and mitigation. *Desalination* 366, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.025>
- Clara, M. (Ed.), 2009. Emissionen organischer und anorganischer Stoffe aus kommunalen Kläranlagen, Report / Umweltbundesamt. Umweltbundesamt, Wien.
- Clara, M., 2004. Das Verhalten ausgewählter organischer Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung, Wiener Mitteilungen. Inst. für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Wien.
- Comerton, A.M., Andrews, R.C., Bagley, D.M., Yang, P., 2007. Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds. *Journal of Membrane Science* 303, 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.07.025>

- D'Haese, A., Le-Clech, P., Van Nevel, S., Verbeken, K., Cornelissen, E.R., Khan, S.J., Verliefde, A.R.D., 2013. Trace organic solutes in closed-loop forward osmosis applications: Influence of membrane fouling and modeling of solute build-up. *Water Research* 47, 5232–5244. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.006>
- Engelhardt, S., Sadek, A., Duirk, S., 2018. Rejection of trace organic water contaminants by an Aquaporin-based biomimetic hollow fiber membrane. *Separation and Purification Technology* 197, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.061>
- Feher, J., 2017. Osmosis and Osmotic Pressure, in: *Quantitative Human Physiology*. Elsevier, pp. 182–198. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800883-6.00017-3>
- Gray, G.T., McCutcheon, J.R., Elimelech, M., 2006. Internal concentration polarization in forward osmosis: role of membrane orientation. *Desalination* 197, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.003>
- Hancock, N.T., Xu, P., Heil, D.M., Bellona, C., Cath, T.Y., 2011. Comprehensive Bench- and Pilot-Scale Investigation of Trace Organic Compounds Rejection by Forward Osmosis. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8483–8490. <https://doi.org/10.1021/es201654k>
- Hartmann, C., 2016. Arzneimittelrückstände in der Umwelt. Umweltbundesamt GmbH, Wien.
- Heo, J., Boateng, L.K., Flora, J.R.V., Lee, H., Her, N., Park, Y.-G., Yoon, Y., 2013. Comparison of flux behavior and synthetic organic compound removal by forward osmosis and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 443, 69–82. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.063>
- Hoeger, B., Köllner, B., Dietrich, D.R., Hitzfeld, B., 2005. Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquatic Toxicology* 75, 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.07.006>
- Hu, J., Jin, X., Ong, S., 2007. Rejection of estrone by nanofiltration: Influence of solution chemistry. *Journal of Membrane Science* 302, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.043>
- Islam, Md.S., Sultana, S., Adhikary, S., Rahaman, Md.S., 2018. Highly effective organic draw solutions for renewable power generation by closed-loop pressure retarded osmosis. *Energy Conversion and Management* 171, 1226–1236. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.031>
- Jensen, M.Ø., Mouritsen, O.G., 2006. Single-Channel Water Permeabilities of *Escherichia coli* Aquaporins AqpZ and GlpF. *Biophysical Journal* 90, 2270–2284. <https://doi.org/10.1529/biophysj.105.073965>
- Jin, X., Shan, J., Wang, C., Wei, J., Tang, C.Y., 2012. Rejection of pharmaceuticals by forward osmosis membranes. *Journal of Hazardous Materials* 227–228, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.077>

- Kimura, K., Amy, G., Drewes, J., Watanabe, Y., 2003. Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection. *Journal of Membrane Science* 221, 89–101. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00248-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00248-5)
- King, L.S., Kozono, D., Agre, P., 2004. From structure to disease: the evolving tale of aquaporin biology. *Nat Rev Mol Cell Biol* 5, 687–698. <https://doi.org/10.1038/nrm1469>
- Klaysom, C., Cath, T.Y., Depuydt, T., Vankelecom, I.F.J., 2013. Forward and pressure retarded osmosis: potential solutions for global challenges in energy and water supply. *Chem. Soc. Rev.* 42, 6959. <https://doi.org/10.1039/c3cs60051c>
- Kwan, S.E., Bar-Zeev, E., Elimelech, M., 2015. Biofouling in forward osmosis and reverse osmosis: Measurements and mechanisms. *Journal of Membrane Science* 493, 703–708. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.027>
- Lee, S., Kang, S.-I., Lim, J.-L., Huh, Y.J., Kim, K.-S., Cho, J., 2011. Evaluating controllability of pharmaceuticals and metabolites in biologically engineered processes, using corresponding octanol–water distribution coefficient. *Ecological Engineering* 37, 1595–1600. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.04.007>
- Li, R., Braekevelt, S., De Carfort, J.L.N., Hussain, S., Bollmann, U.E., Bester, K., 2021. Laboratory and pilot evaluation of aquaporin-based forward osmosis membranes for rejection of micropollutants. *Water Research* 194, 116924. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116924>
- Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G., 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* 157, 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.020>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment* 473–474, 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Lutchmiah, K., Verliefde, A.R.D., Roest, K., Rietveld, L.C., Cornelissen, E.R., 2014. Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review. *Water Research* 58, 179–197. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.045>
- Madsen, H.T., Bajraktari, N., Hélix-Nielsen, C., Van der Bruggen, B., Søgaaard, E.G., 2015. Use of biomimetic forward osmosis membrane for trace organics removal. *Journal of Membrane Science* 476, 469–474. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.055>
- Majeed, T., Phuntsho, S., Sahebi, S., Kim, J.E., Yoon, J.K., Kim, K., Shon, H.K., 2015. Influence of the process parameters on hollow fiber-forward osmosis membrane performances. *Desalination and Water Treatment* 54, 817–828. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.916232>

- McCutcheon, J.R., Elimelech, M., 2006. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis. *Journal of Membrane Science* 284, 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.049>
- McCutcheon, J.R., McGinnis, R.L., Elimelech, M., 2005. A novel ammonia—carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process. *Desalination* 174, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.002>
- Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., Elimelech, M., 2004. Removal of Natural Hormones by Nanofiltration Membranes: Measurement, Modeling, and Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1888–1896. <https://doi.org/10.1021/es034952r>
- Nikbakht Fini, M., Madsen, H.T., Sørensen, J.L., Muff, J., 2020. Moving from lab to pilot scale in forward osmosis for pesticides rejection using aquaporin membranes. *Separation and Purification Technology* 240, 116616. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116616>
- Nöthiger, K., Siegrist, H., 2012. Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser 212.
- Pendergast, M.M., Nowosielski-Slepowron, M.S., Tracy, J., 2016. Going big with forward osmosis. *Desalination and Water Treatment* 57, 26529–26538. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1168581>
- Rastogi, N.K., 2020. 1 - Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments 33.
- Reif, D., 2017. Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften 91.
- Robertson, W.D., Van Stempvoort, D.R., Solomon, D.K., Homewood, J., Brown, S.J., Spoelstra, J., Schiff, S.L., 2013. Persistence of artificial sweeteners in a 15-year-old septic system plume. *Journal of Hydrology* 477, 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.10.048>
- Sadr, S.M.K., Saroj, D.P., 2015. Membrane technologies for municipal wastewater treatment, in: *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*. Elsevier, pp. 443–463. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-121-4.00014-9>
- Salamanca, M., López-Serna, R., Palacio, L., Hernández, A., Prádanos, P., Peña, M., 2021. Study of the rejection of contaminants of emerging concern by a biomimetic aquaporin hollow fiber forward osmosis membrane. *Journal of Water Process Engineering* 40, 101914. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101914>
- Sanahuja-Embuela, V., Khensir, G., Yusuf, M., Andersen, M.F., Nguyen, X.T., Trzaskus, K., Pinelo, M., Helix-Nielsen, C., 2019. Role of Operating Conditions in a Pilot Scale Investigation of Hollow Fiber Forward Osmosis Membrane Modules. *Membranes* 9, 66. <https://doi.org/10.3390/membranes9060066>
- Seker, M., Buyuksari, E., Topcu, S., Sesli, D., Celebi, D., Keskinler, B., Aydiner, C., 2017. Effect of process parameters on flux for whey concentration with NH₃ /CO₂ in forward osmosis. *Food and Bioproducts Processing* 105, 64–76. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.05.006>

- Song, X., Liu, Z., Sun, D.D., 2011. Nano Gives the Answer: Breaking the Bottleneck of Internal Concentration Polarization with a Nanofiber Composite Forward Osmosis Membrane for a High Water Production Rate. *Adv. Mater.* 23, 3256–3260. <https://doi.org/10.1002/adma.201100510>
- Suwaileh, W., Pathak, N., Shon, H., Hilal, N., 2020. Forward osmosis membranes and processes: A comprehensive review of research trends and future outlook. *Desalination* 485, 114455. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114455>
- Taheran, M., Brar, S.K., Verma, M., Surampalli, R.Y., Zhang, T.C., Valero, J.R., 2016. Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Science of The Total Environment* 547, 60–77. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.139>
- Tang, C.Y., Zhao, Y., Wang, R., Hélix-Nielsen, C., Fane, A.G., 2013. Desalination by biomimetic aquaporin membranes: Review of status and prospects. *Desalination* 308, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.007>
- Valladares Linares, R., Li, Z., Abu-Ghdaib, M., Wei, C.-H., Amy, G., Vrouwenvelder, J.S., 2013. Water harvesting from municipal wastewater via osmotic gradient: An evaluation of process performance. *Journal of Membrane Science* 447, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.018>
- Valladares Linares, R., Yangali-Quintanilla, V., Li, Z., Amy, G., 2011. Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane. *Water Research* 45, 6737–6744. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.037>
- Xie, M., Nghiem, L.D., Price, W.E., Elimelech, M., 2012a. Comparison of the removal of hydrophobic trace organic contaminants by forward osmosis and reverse osmosis. *Water Research* 46, 2683–2692. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.023>
- Xie, M., Price, W.E., Nghiem, L.D., 2012b. Rejection of pharmaceutically active compounds by forward osmosis: Role of solution pH and membrane orientation. *Separation and Purification Technology* 93, 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.030>
- Xie, M., Price, W.E., Nghiem, L.D., Elimelech, M., 2013. Effects of feed and draw solution temperature and transmembrane temperature difference on the rejection of trace organic contaminants by forward osmosis. *Journal of Membrane Science* 438, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.031>
- Xu, J., Li, P., Jiao, M., Shan, B., Gao, C., 2016. Effect of Molecular Configuration of Additives on the Membrane Structure and Water Transport Performance for Forward Osmosis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4, 4433–4441. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01039>

- Xu, P., Drewes, J.E., Kim, T.-U., Bellona, C., Amy, G., 2006. Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. *Journal of Membrane Science* 279, 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.12.001>
- Xu, Y., Peng, X., Tang, C.Y., Fu, Q.S., Nie, S., 2010. Effect of draw solution concentration and operating conditions on forward osmosis and pressure retarded osmosis performance in a spiral wound module. *Journal of Membrane Science* 348, 298–309. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.013>
- Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Wert, E.C., Yoon, J., 2007. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination* 202, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.033>
- Zhou, H., Smith, D.W., 2001. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Can. J. Civ. Eng.* 28, 49–66. <https://doi.org/10.1139/cjce-28-S1-49>

Appendix

Zu Abbildung 6:			
Feed (l/h)	Zuglösung (l/h)	Flux (LMH)	Salzrückfluss (GMH)
15	15	10,57	1,30
30	15	10,44	0,84
45	15	9,60	1,36

Zu Abbildung 7:			
Feed (l/h)	Zuglösung (l/h)	Flux (LMH)	Salzrückfluss (GMH)
15	30	10,53	1,24
30	30	9,30	0,78
45	30	10,29	1,18

Zu Abbildung 8:			
Feed (l/h)	Zuglösung (l/h)	Flux (LMH)	Salzrückfluss (GMH)
15	15	11,72	1,59
30	15	12,28	1,37
45	15	12,66	1,25

Zu Abbildung 9:			
Feed (l/h)	Zuglösung (l/h)	Flux (LMH)	Salzrückfluss (GMH)
15	30	12,03	1,41
30	30	12,77	1,21
45	30	13,07	1,36

Zu Abbildung 10:			
Feed (l/h)	Zuglösung (l/h)	Flux (LMH)	Salzrückfluss (GMH)
15	15	12,95	1,04
30	15	15,62	1,03
45	15	15,72	1,07

Zu Abbildung 11:		
Temperatur (°C)	Transmembranfluss (LMH)	Spezifischer Salzrückfluss (g/l)
11,5	9,17	0,21
12	9,21	0,15
17	12,21	0,12
22,5	13,99	0,11
28	15,48	0,12
30	16,62	0,13

Zu Abbildung 12:	
Zuglösung	Transmembranfluss (LMH)
MgCl ₂	6,15
CaCl ₂	13,27
KCl	13,61
Na ₂ SO ₄	13,63
NH ₄ Ac	15,30
Glucose	10,56
NaCl	13,99

zu Abbildung 13: n=3	Coffein	Metoprolol	Benzotriazol	Sulfamethoxazol	Trimethoprim	Carbamazepin	Diuron	Diclofenac	Acesulfam K	Bezafibrat	Ibuprofen
H2O	100,00	94,12	84,26	99,47	97,94	99,75	99,87	98,40	100,00	99,68	100,00
H2O SD	0,00	0,08	0,47	0,04	0,26	0,18	0,03	0,73	0,00	0,04	0,00
Feed c0 H2O [ng/l]	832,3	666,3	693,85	594,15	912,95	490,6	551,2	601,85	579,1	548,7	483,7
LW	100,00	98,10	89,10	99,53	98,26	99,67	99,73	98,53	100,00	99,59	99,98
LW SD	0,00	0,33	1,00	0,02	0,69	0,09	0,07	0,35	0,00	0,06	0,02
Feed c0 LW [ng/l]	623,7	317,3	504,75	571,3	996,9	454,6	543,05	565,9	43,645	443,75	527,55
HS	100,00	98,31	85,97	98,78	99,03	99,58	98,98	98,93	100,00	99,06	98,05
HS SD	0,00	1,21	9,98	0,47	0,70	0,50	0,73	0,80	0,00	0,67	0,88
Feed c0 HS [ng/l]	297,87	460,90	342,20	369,57	635,80	378,07	362,43	441,77	24,09	276,30	801,17
ABL	100,00	96,52	65,77	97,80	95,89	99,09	98,35	98,16	100,00	98,60	97,22
ABL SD	0,00	0,31	7,29	0,14	1,27	0,10	0,44	0,42	0,00	0,17	0,59
Feed c0 ABL [ng/l]	216,75	473,4	442,3	300,4	182,75	356,65	361,65	475,1	319,25	288,35	31,06
ABLGRB	96,71	98,26	70,53	98,17	98,46	99,53	98,66	98,79	93,59	97,88	96,51
ABLGRB SD	3,03	0,08	6,31	0,12	0,12	0,05	0,23	0,34	0,60	0,08	0,32
Feed c0 ABLGRB [ng/l]	242,1	785,65	456,4	306,15	332,45	389,25	425,25	981,4	244,25	239,6	37,215

zu Abbildung 14:	Coffein	Metoprolol	Benzotriazol	Sulfamethoxazol	Trimethoprim	Carbamazepin	Diuron	Diclofenac	Acesulfam K	Bezafibrat	Ibuprofen
MW	194,10	267,10	119,10	253,30	290,30	236,30	233,10	318,10	201,20	361,80	206,30
H2O	100,00	94,02	83,61	99,44	97,74	99,52	99,84	97,57	100,00	99,64	100,00
Feed c0 H2O [ng/l]	832,3	666,3	693,85	594,15	912,95	490,6	551,2	601,85	579,1	548,7	483,7
LW	100,00	98,27	88,03	99,50	98,58	99,54	99,64	98,07	100,00	99,53	99,95
Feed c0 LW [ng/l]	623,70	317,30	504,75	571,30	996,90	454,60	543,05	565,90	43,65	443,75	527,55
ABL	100,00	96,59	55,62	97,66	97,09	99,02	97,82	97,81	100,00	98,41	96,80
Feed c0 ABL [ng/l]	216,75	473,4	442,3	300,4	182,75	356,65	361,65	475,1	319,25	288,35	31,06
ABLGRB	98,65	98,18	63,04	98,13	98,41	99,48	98,36	98,34	93,32	97,83	96,74
Feed c0 ABLGRB [ng/l]	242,1	785,65	456,4	306,15	332,45	389,25	425,25	981,4	244,25	239,6	37,215
HS	100,00	97,71	80,37	98,77	98,71	99,87	98,38	98,71	100,00	98,68	97,98
Feed c0 HS [ng/l]	297,87	460,90	342,20	369,57	635,80	378,07	362,43	441,77	24,09	276,30	801,17

zu Abbildung 15:	Coffein	Metoprolol	Benzotriazol	Sulfamethoxazol	Trimethoprim	Carbamazepin	Diuron	Diclofenac	Acesulfam K	Bezafibrat	Ibuprofen
log Kow	-0,07	1,88	1,44	0,89	0,91	2,45	2,68	4,51	2,35	4,25	3,97
H2O	100,00	94,02	83,61	99,44	97,74	99,52	99,84	97,57	100,00	99,64	100,00
Feed c0 H2O [ng/l]	832,3	666,3	693,85	594,15	912,95	490,6	551,2	601,85	579,1	548,7	483,7
LW	100,00	98,27	88,03	99,50	98,58	99,54	99,64	98,07	100,00	99,53	99,95
Feed c0 LW [ng/l]	623,70	317,30	504,75	571,30	996,90	454,60	543,05	565,90	43,65	443,75	527,55
ABL	100,00	96,59	55,62	97,66	97,09	99,02	97,82	97,81	100,00	98,41	96,80
Feed c0 ABL [ng/l]	216,75	473,4	442,3	300,4	182,75	356,65	361,65	475,1	319,25	288,35	31,06
ABLGRB	98,65	98,18	63,04	98,13	98,41	99,48	98,36	98,34	93,32	97,83	96,74
Feed c0 ABLGRB [ng/l]	242,1	785,65	456,4	306,15	332,45	389,25	425,25	981,4	244,25	239,6	37,215
HS	100,00	97,71	80,37	98,77	98,71	99,87	98,38	98,71	100,00	98,68	97,98
Feed c0 HS [ng/l]	297,87	460,90	342,20	369,57	635,80	378,07	362,43	441,77	24,09	276,30	801,17

zu Abbildung 16:	Coffein	Metoprolol	Benzotriazol	Sulfamethoxazol	Trimethoprim	Carbamazepin	Diuron	Diclofenac	Acesulfam K	Bezafibrat	Ibuprofen
LW 0,5	100,00	98,27	88,03	99,50	98,58	99,54	99,64	98,07	100,00	99,53	99,95
LW 0,7	100,00	98,40	88,84	99,55	98,90	99,69	99,76	98,61	100,00	99,58	100,00
LW 1	100,00	97,64	90,43	99,53	97,30	99,76	99,79	98,93	100,00	99,67	100,00
Feed c0	623,70	317,30	504,75	571,30	996,90	454,60	543,05	565,90	43,65	443,75	527,55

zu Abbildung 17:												
	Coffein	Metoprolol	Benzotriazol	Sulfamethoxazol	Trimethoprim	Carbamazepin	Diuron	Diclofenac	Acesulfam K	Bezafibrat	Ibuprofen	
ABL 0,5	100	96,59	55,62	97,66	97,09	99,02	97,82	97,81	100	98,41	96,80	
ABL 0,7	100	96,11	69,29	97,75	96,46	99,02	98,34	97,90	100	98,56	96,81	
ABL 1	100	96,87	72,40	97,99	94,13	99,23	98,90	98,75	100	98,81	98,05	
Feed c0	216,75	473,4	442,3	300,4	182,75	356,65	361,65	475,1	319,25	288,35	31,06	

zu Abbildung 18:	
Batch	Transmembranfluss (LMH)
1	8,33
2	5,19
3	5,51
4	4,85
5	3,39
6	1,58
7	3,62
8	4,35
9	3,02
10	2,78
11	3,12
12	2,68

zu Abbildung 19:								
	Sulfamethoxazol	Benzotriazol	Carbamazepin	Metoprolol	Diclofenac	Bezafibrat	Ibuprofen	Acesulfam K
MW [g/mol]	253,3	119,1	236,3	267,4	318,1	361,8	228,3	201,2
Batch 1	100,00	81,70	98,89	100,00	100,00	100,00	100,00	45,30
Feed c0 Batch 1 [ng/l]	13,81	192,30	117,30	34,00	490,10	55,51	456,90	6,43
Batch 9	96,63	99,96	99,69	99,49	99,97	100,00	100,00	98,63
Feed c0 Batch 9 [ng/l]	106,00	2134,00	295,00	87,00	401,00	499,00	508,00	36,00
Batch 10	96,27	92,91	92,58	100,00	99,10	98,30	56,43	99,30
Feed c0 Batch 10 [ng/l]	52,90	1136,00	154,00	78,70	210,00	180,00	161,00	188,00
Batch 11	94,49	93,05	87,77	98,46	98,83	96,52	52,55	99,08
Feed c0 Batch 11 [ng/l]	199,20	1339,00	67,40	337,00	1293,00	352,00	41,46	581,30
Batch 12	96,32	97,41	93,03	100,00	99,55	98,53	63,37	99,86
Feed c0 Batch 12 [ng/l]	247,70	899,10	60,50	328,00	864,00	826,00	36,10	488,30