



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Diplomarbeit

Aufkonzentrierung von kommunalem Abwasser mittels Vorwärtsosmose mit dem Fokus auf Ammonium-Rückhalt

Ausgeführt zum Zweck der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieur

Unter der Leitung von
Ass. Prof. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat Norbert Kreuzinger
und
DI Liad Weisz & DI Daniela Reif

Eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Andreas Claeßens

████████████████████

████████████████████

██████████

Wien, am : _____

Unterschrift : _____

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung dieser Arbeit nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

Wien, am : _____

Unterschrift : _____

Danksagung

Da diese Arbeit der Abschluss des Studiums darstellt möchte ich mich bei allen bedanken die mich im Laufe meines Studiums unterstützt haben.

Bei meinen Eltern und meiner Familie möchte ich mich am meisten bedanken, da sie mich durch das ganze Studium hindurch finanziell unterstützt haben und stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind. Einen weiteren Dank möchte ich meinen zahlreichen Studienkollegen aussprechen, für die Bewältigung von durchaus schwierigen Prüfungen und immer ein offenes Ohr, hierbei vor allem den Kollegen des Studiensemesters 2016 VT.

Für die Möglichkeit diese Diplomarbeit durchzuführen möchte ich mich beim Institut für Wassergüte bedanken. Bei den Betreuern DI Liad Weisz und DI Daniela Reif möchte ich mich für die fundierte Hilfe bedanken. Allen anderen Mitarbeitern des Institutes möchte ich an dieser Stelle auch einen Dank aussprechen, da Sie auch Denkanstöße bzw. ein angenehmes Arbeitsumfeld boten. Für die Analysen, Fachgespräche und angeregte Diskussionen möchte ich mich beim Analytik-Team DI Zdravka Saracevic und Dr. Ernis Saracevic vielmals bedanken, vor allem da es im Laufe der Arbeit doch einige Proben zu analysieren gab.

Kurzfassung

Durch die Vorgaben strengerer Emissionsgrenzwerte und die Erweiterung um Anforderungen zur Entfernung organischer Spurenstoffe sind neue Konzepte im Bereich der kommunalen Kläranlagen notwendig. Dies zeigt sich auch in den Bestrebungen der Europäischen Kommission bei der Überarbeitung der Richtlinie zur Behandlung von kommunalem Abwasser entsprechende Anforderungen zu implementieren. Ein Kernpunkt stellt die Verringerung der in die Umwelt emittierten Mikroschadstoffe dar. Die Kosten für die Entfernung der Schadstoffe sollen die Produzenten der Stoffe im Bereich der Arzneimittel bzw. Kosmetika tragen, da sie zusammen für 92% der toxischen Belastung in Abwässern verursachend sind (COM/2022/541_final, 2022).

In Kläranlagen kommen große Mengen unterschiedlichster Stoffströme an einem Ort zusammen. Durch die Verwendung einer immer größeren Palette an verwendeten Stoffen in der Gesellschaft kommt es zu immer komplexeren Gemischen, welche eine zunehmende Herausforderung an die Reinigung darstellen. Ziel der Abwasserreinigung ist neben dem Abbau der CSB Fracht auch die Entfernung von Schadstoffen/Nährstoffen auf verträgliche bzw. auf nach dem neuesten Stand der Technik mögliche Werte. Dazu spielt auch die Rückgewinnung von Nährstoffen wie beispielsweise Phosphor zunehmend eine wichtige Rolle. Dadurch sollen Abhängigkeiten vom Import verringert und die Effizienz der Wiederverwendung von limitierten Stoffen erhöht werden. Ein Baustein, um dieses Ziel zu erreichen, stellen Technologien der Membrantechnik dar. Gerade der Bereich der Vorwärtsosmose Membranen ermöglicht hier neue Arten der Verschaltung von Stoffströmen. Aufgrund der Verwendung von osmotischem Druck als treibende Kraft, im Gegensatz zu hydraulischem Druck der Umkehrosmose und des geringeren Fouling stellt die Vorwärts Osmose eine optimale Ausgangsbasis für die Verwendung in Bereich der Abwasserreinigung und -wiederverwendung dar. In dieser Arbeit wurde ein Vorwärtsosmose Membranmodul der Firma Aquaporin A/S (Dänemark) verwendet. Dabei handelt es sich um eine Membran, welche durch natürlich vorkommende Biomembranen inspiriert ist.

Da es in bisherigen Literaturarbeiten keinen Konsens über den Rückhalt von Ammonium durch Aquaporin-Membranen gibt und dieser Parameter eine zentrale Rolle in der Abwasserreinigung einnimmt, wurde in dieser Arbeit der Fokus auf diesen Nährstoff gelegt. Ammonium stellt wegen seiner geringen Größe ein Problem bei der Selektivität von Membranen dar. Wenn dieses Problem gelöst wäre, könnte durch dessen Abtrennung die derzeitigen biologisch-basierten Prozesse von Kläranlagen energiesparender gestaltet werden. Die Abtrennung könnte dabei entweder im Zulauf der Kläranlage erfolgen oder bei der Behandlung des Trübwassers.

Um die Unterschiede in den Rückhalten von Nährstoffen näher zu erforschen, wurden verschiedene Salze ($NaCl$, $MgSO_4$, $MgSO_4$) als Zuglösung untersucht und diese teils mit Ammonium versetzt um

den Transportmechanismus genauer aufzuklären. Um definierte Zustände zu erhalten, wurde entweder die Zug-Lösung oder die Feed-Lösung (synthetischer Ablauf, realer Ablauf bzw. Trübwasser) stets frisch zugeführt. Es konnte generell gezeigt werden, dass auf der Permeatseite (Zugseite) höhere Konzentrationen an Ammonium erreicht werden können als in der Konzentratseite (Feedseite). Die Anionen des verwendeten Salzes für die Zuglösung haben dabei einen Einfluss auf den Transport von Ammonium. Es wurde ein verringerter Reverse Salt Flux (RSF) von Ammonium bei der Verwendung von Magnesiumsalzen gezeigt. Eine Korrelation zwischen spezifischem Ammonium Flux und dem Konzentrationsunterschied als treibende Kraft wurde in gewissen Grenzen widerlegt. Es zeigte sich, dass der Ammonium-Transport höher ist als jener des Wassers, welches durch die Membran permeiert, womit nahelegt, dass es neben der Diffusion und der Konvektion welche den Stofftransport bestimmen weitere treibende Effekte für den Transport gibt. Eine weitere Erklärung wäre, dass die Membran für Ammonium nicht selektiv ist. Zusätzlich wurden hohe Rückhalte für Phosphat im Bereich ~80% beobachtet, welche mit einschlägiger Literatur übereinstimmt.

Abstract

By imposing stricter emission limits and expanding towards to include additional parameters, new concepts in the field of municipal wastewater treatment plants are necessary. This is evident in the efforts of the European Commission to revise regulations concerning the treatment of municipal wastewater. One key aspect of this revision is the reduction of micro-pollutants emitted into the environment, and the costs for achieving this are intended to be borne by producers of substances found in pharmaceuticals and cosmetics, as they are responsible for 92% of the toxic load in wastewater (COM/2022/541_final, 2022).

In wastewater treatment plants, large quantities of various waste streams and substances come together in one place. The use of an increasingly broad range of chemicals in our society leads to ever more complex mixtures, posing a growing challenge for purification.

The objective of wastewater treatment is not only the reduction of organic carbon load (measured as chemical oxygen demand, CSB) but also the removal of pollutants/nutrients to acceptable and latest state-of-the-art levels. Additionally, the recovery of nutrients such as phosphorus plays an increasingly important role. This approach aims to reduce dependencies on other countries and increase the reuse of increasingly scarce substances. One way to achieve this goal is through membrane technologies. Forward osmosis membranes, in particular, offer new possibilities for integration into wastewater streams. Due to the use of osmotic pressure as the driving force (in contrast to the hydraulic pressure in reverse osmosis), and due to low fouling, these membranes provide an excellent base for use in wastewater treatment. In this study, a forward osmosis membrane module from Aquaporin A/S (Denmark) was used that is inspired by naturally occurring biological membranes.

Previous research has shown no consensus in the literature regarding the retention of ammonium by Aquaporin membranes. Therefore, and because Ammonium is a key substance in wastewater treatment this study focused on this nutrient. Ammonium is problematic for membrane selectivity due to its small size. If this issue was resolved, the current wastewater treatment process in sewage treatment plants could be made much more energy-efficient. An application either could happen in the inflow of the wastewater treatment plant or at the effluent.

To further investigate the variations in nutrient retention, different salts were used as draw solutions, some of which were supplemented with ammonium to elucidate the transport mechanism. In order to achieve defined conditions, either the draw solution or the feed solution was consistently replenished. It was observed that the membrane exhibits higher permeability to ammonium compared to water. Elevated concentrations of ammonium can be achieved on the draw side as opposed to the feed side. The anions of the utilized salt in the draw solution impact the transport of

ammonium. A reduced Reverse Salt Flux (RSF) of ammonium was demonstrated when using magnesium salts. The correlation between specific ammonium flux and the concentration gradient as the driving force was partially contradicted. It was found that ammonium transport surpasses that of water permeating through the membrane, indicating driving effects beyond diffusion and convection that determine substance transport. Another possibility is that the membrane lacks selectivity for ammonium. The high retention rates for phosphate, around 80%, as reported in literature, were confirmed. Controversies in the literature regarding ammonium retention may potentially stem from disparate analytical determinations.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 2 | Hypothesen | 5 |
| 3 | Forschungsfragen | 5 |
| 4 | Stand der Technik..... | 6 |
| 4.1 | Zuglösungen | 9 |
| 4.2 | Reinigung der Membran..... | 11 |
| 4.3 | Rückgewinnung/Entfernung der Zuglösung..... | 13 |
| 4.3.1 | Mechanisches Ausschleusen | 14 |
| 4.3.2 | Chemisches-Ausschleusen..... | 15 |
| 4.3.3 | Biologische Ausschleusung..... | 15 |
| 4.3.4 | Rückgewinnung von RSF Lösungen | 16 |
| 4.4 | Membrane für Vorwärtsosmose | 16 |
| 4.4.1 | Aufbau Membranmodule..... | 16 |
| 4.4.2 | Genereller Aufbau von Aquaporin Membranen | 18 |
| 4.5 | Reverse Salt Flux..... | 24 |
| 5 | Material und Methoden | 26 |
| 5.1 | Messgeräte und Chemikalien | 26 |
| 5.2 | Analytik..... | 27 |
| 5.3 | Formeln | 28 |
| 5.4 | Versuchsaufbau und Durchführung | 32 |
| 5.4.1 | Auslitern | 33 |
| 5.4.2 | Herstellung Zuglösungen..... | 33 |
| 5.4.3 | Herstellung Feed-Lösungen..... | 34 |
| 5.4.4 | Realproben | 35 |
| 5.4.5 | Synthetisches Abwasser | 35 |
| 5.5 | Verschaltungen der Anlage | 37 |
| 5.6 | Zählrichtung der Substanzfluxe..... | 38 |
| 5.7 | Versuchsdurchführung..... | 39 |

| | | |
|------|---|---------|
| 6 | Ergebnisse..... | 39 |
| 6.1 | Error Bars..... | 40 |
| 6.2 | Transmembraner Wasserflux | 40 |
| 6.3 | Massenbilanzen..... | 41 |
| 6.4 | Ammoniumflux..... | 42 |
| 6.5 | Rückhalt von Nährstoffen (N und P)..... | 47 |
| 7 | Diskussion..... | 50 |
| 7.1 | Forschungsfrage 1) & 2) | 50 |
| 7.2 | Forschungsfrage 3) | 54 |
| 7.3 | Forschungsfrage 4) | 56 |
| 7.4 | Forschungsfrage 5) | 56 |
| 7.5 | Hypothesen | 58 |
| 8 | Ausblick..... | 60 |
| 8.1 | Verbesserungsmöglichkeiten | 60 |
| 8.2 | Steigerung der Versuchsgenauigkeit..... | 62 |
| 8.3 | Mögliche Versuchsplanung um die Eigenschaften der Membran genauer zu spezifizieren. | 62 |
| 8.4 | Weitere Möglichkeiten und Einsatzmöglichkeiten | 63 |
| 8.5 | Mögliches Anlagenschema..... | 65 |
| 9 | Anhang..... | LXVII |
| 10 | Verzeichnisse | LXIX |
| 10.1 | Abkürzungsverzeichnis | LXIX |
| 10.2 | Literaturverzeichnis..... | LXXII |
| 10.3 | Abbildungsverzeichnis..... | LXXVI |
| 10.4 | Tabellenverzeichnis | LXXVII |
| 10.5 | Formeln | LXXVIII |

1 Einleitung

Die Behandlung von Abwässern aus verschiedenen Bereichen der Industrie bzw. der kommunalen Abwässer ist aufgrund der Fülle der Einzel- und Summenparameter sehr aufwändig. Durch die steigenden Anforderungen an die Reinigungsleistung von Kläranlagen und den Druck in wasserarmen Gebieten nicht nur weniger Wasser zu verbrauchen, sondern dieses auch zurückzugewinnen, gibt es hier einen großen Bedarf an neuen verfahrenstechnischen Lösungen.

Eine Technologie aus dem Bereich der Membrantechnologien, welche hier hilfreich sein könnte, ist die Vorwärtsosmose (VO; Englisch: Forward Osmosis - FO). Es handelt sich dabei um eine Technologie, die gereinigtes Wasser in hoher Qualität erzeugen kann (Ferby, Zou & He, 2020).

Für die VO ist für den Transport von Wasser durch die Membran eine geringere bzw. so gut wie keine Druckdifferenz notwendig. Dies ist mit ein Grund dafür, dass die VO-Membran generell zu weniger Fouling neigt. Die Vorreinigung muss somit nicht so intensiv erfolgen wie beispielsweise für die Umkehrosmose Systeme (UO; Englisch: Reverse Osmosis (RO)), was Vorteile mit sich bringt (Ali, Le-Clech & Taylor, 2021).

Bei der VO wird der osmotische Druckunterschied verwendet, welcher zwischen der aufzukonzentrierenden Feedlösung und der Zuglösung herrscht (Dutta & Nath, 2018).

Die osmotische Druckdifferenz fungiert dabei als treibende Kraft für den Wassertransport (Fane, Wang & Hu, 2015). Als Zuglösungen werden daher Lösungen mit hohem osmotischem Druck verwendet (oft gelöste anorganische Salze). Die zwei Lösungen werden von einer selektiven Membran getrennt, welche im Optimalfall nur Wasser permeieren lässt (Taheri, Razmjou, Szekely, Hou & Ghezlbash, 2016). Eines der größten Probleme stellt hierbei meist die nicht vollständige Selektivität der Membran dar. Dadurch kommt es zu einer Verunreinigung des Konzentrates mit Zuglösung RSF (Reverse Salt Flux), sowie zu Verunreinigung des Permeates mit gelösten Stoffen aus dem Feed. Ein weiteres großes Problem stellt in den meisten Anwendungen die Rückgewinnung der Zuglösung dar (Fane et al., 2015).

Mit Hilfe dieser aufkommenden und bereits verwendeten Technologien ändert sich auch das Bild von Abwasser als „Abfall“. Durch verschiedenste Verfahren können aus dem Abwasserstrom wertvolle Ressourcen sowie Bewässerungswasser potentiell bis hin zu Trinkwasser gewonnen werden. Die Gewinnung von Brauchwasser oder Trinkwasser, gerade in Gebieten mit geringen Niederschlägen, wird dort als eine wichtige Säule im Kampf gegen Wasserknappheit angesehen. Um dieses Ziel zu erreichen, kann VO als eine sich entwickelnde Membrantechnologie ein wichtiger Baustein sein (Ferby et al., 2020).

Einen weiteren Beitrag kann die VO Technologie auch bei den durch die konventionelle Behandlung von Abwässern entstehenden Kosten leisten. Ein wesentlicher Kostenfaktor bei der Behandlung von

Abwässern sind die für die Behandlung von Ammonium erforderlichen Beckenvolumina und Sauerstoffversorgung (Sahu, 2021).

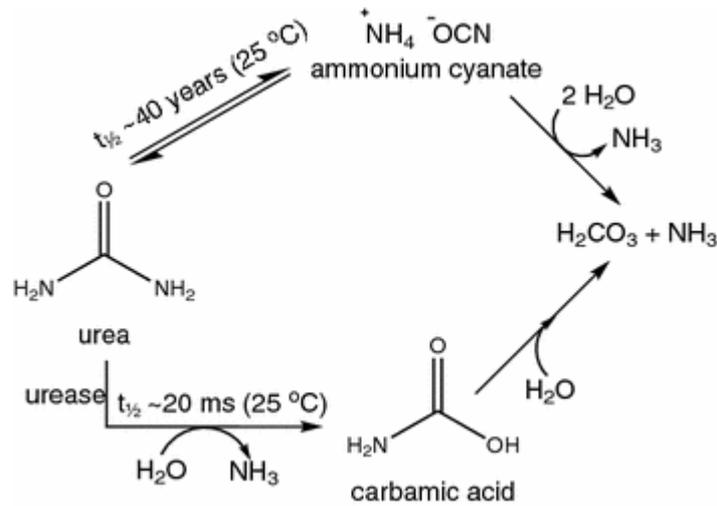
Die Rückgewinnung der Zugsalze kann vielfältig erfolgen. Es gibt jedoch auch Ansätze ohne Rückgewinnung. Im Bereich der Gewinnung von Brauchwasser wurden bereits Anlagen im Pilotmaßstab realisiert. Hierbei wird Düngerlösung als Zuglösung verwendet. Somit stellt sich das Problem der Rückgewinnung der Zuglösung nicht, da diese als verdünnte Düngerlösung auf die Felder ausgebracht werden kann. Trotz dem Potential der VO gibt es wegen einiger Probleme noch keine großflächig realisierten Anwendungen der VO Technologie in der kommunalen Abwasserreinigung. Als Probleme sind der von der osmotischen Druckdifferenz abhängige niedrige transmembrane Wasserflux, der durch die Konzentrationspolarisation entstehende RSF und das Membran Fouling zu nennen, wobei dem RSF meist wenig Beachtung geschenkt wird (Ferby et al., 2020).

Einsatzgebiete der VO sind beispielsweise eine Entwässerung von ölhaltigen Flüssigkeiten, in der Pharmaindustrie, eine Aufreinigung/Vorreinigung von salzhaltigen Wässern zur Trinkwasserbereitung wie in Coday et al. (2014) beschrieben, in der Lebensmittelindustrie, sowie in der Behandlung von kommunalen Abwässern, der Landwirtschaft bzw. in Minen wie in Ferby et al. (2020) beschrieben. Durch die hohe Salzzückhaltvermögen, geringere Fouling-Anfälligkeit und geringe Druckunterschiede hat VO mehrere Vorteile gegenüber anderen Membranverfahren (Dutta & Nath, 2018). Als konkret umgesetztes Projekt kann eine Anlage im Oman genannt werden. Hier wurde bereits 2012 erfolgreich eine Vorwärtsosmose Anlage als eine energiesparende Maßnahme bei der Meerwasserentsalzung realisiert. Folglich wird Meereswasser mit einem TDS-Wert (Total Dissolved Solids) von 55.000mg/L als Zuglösung verwendet, um das daraus entstandene verdünnte Meereswasser für die Entsalzung mittels UO zu verwenden (MODERNWATER; Staff, 2012).

Eine Möglichkeit der Nutzung der Technologie stellt die Verschaltung von Konzentrationsströmen dar. Hoch konzentrierte Salzlösungen können bevor sie der Entsorgung zugeführt werden noch werthaltige Stoffströme enthalten, die mittels VO aufkonzentriert werden können. Dazu wurde in Safder, Ifaei and Yoo (2020) eine Adaption der „Pinch Analyse“ für Wärmeströme für Konzentrationsströme propagiert. Eine andere Möglichkeit stellt die Verwendung von Meerwasser (sofern verfügbar) dar.

Das Thema „Ammonium“ ist in der Abwasserbehandlung derart wichtig, da es sich um ein potentes Fischgift handelt (Wingender, 2014). In Randall and Tsui (2002) wird darauf verwiesen, dass Ammoniak für alle Wirbeltiere giftig ist, und ein möglicher physiologischer Mechanismus ist, dass es K^+ im Körper verdrängt. Dies hat in der Folge gravierende Auswirkungen für den Organismus, welche bis zu Tod führen können.

In der kommunalen Kanalisation und im Zulauf zur Kläranlage kann Ammonium enzymatisch bzw. mittels Hydrolyse von Harnstoff oder anderen N-haltigen organische Substanzen entstehen (Qin & Cabral, 2002).



Formel 1 Abbaumechanismen des Harnstoffes (Sigurdarson, Svane & Karring, 2018).

Der Abbau des Harnstoffes erfolgt wie in Formel 1 dargestellt, jedoch ist der genaue Mechanismus wesentlich komplexer (Qin & Cabral, 2002). Der untere Weg in dieser Formel stellt den biologisch relevanteren dar, unter Katalyse der Urease (Sigurdarson et al., 2018). Hierbei wird die Reaktion durch das Enzym um den Faktor 10^{14} erhöht im Vergleich zu der nicht katalysierten Reaktion (Qin & Cabral, 2002).

Durch Abbauprozesse in der Kläranlage können weitere Mengen an Ammonium freigesetzt werden, vor allem in der Anaerobie (Wingender & Weiland, 2014). Die freigesetzte Menge in der anaeroben Vergärung könne laut Haberkern, Maier and Schneider (2008) im mittel $\sim 18\%$ des $\text{NH}_4 - \text{N}_{zu}$ betragen ($0,54 \text{ kg} \frac{\text{NH}_4 - \text{N}}{\text{EW} \cdot \text{a}}$). Da die Behandlung von $\text{NH}_4 - \text{N}$ 6,18-13,6 kWh/kg laut Ward, Arola, Thompson Brewster, Mehta and Batstone (2018) beträgt und dies ein nicht zu vernachlässigender Anteil des Gesamtenergiebedarfes (Median Kläranlage mit Faulung $29 \frac{\text{kWh}}{\text{EW} \cdot \text{a}}$; Median Kläranlage ohne Faulung $44 \frac{\text{kWh}}{\text{EW} \cdot \text{a}}$ (Krampe, 2014)) darstellt, ist die Thematik Ammonium von Interesse (Ward et al., 2018).

Eine weitere nicht zu vernachlässigende Quelle stellt die Landwirtschaft dar, wie in Smits, Monteny and van Duinkerken (2003) beschrieben. Dies geht soweit, dass es in Ländern wie beispielsweise in den Niederlanden zu einer Versauerung der Umwelt kommt. Die Größe der Stickstoffproblematik wird in den Niederlanden durch die Schaffung des Ministerialposten mit der englischen Bezeichnung „Minister for Nature and Nitrogen Policy“ Ausdruck verliehen (Netherlands, 2023).

In Abbildung 1 ist das Gleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak aufgetragen. Der pK_s des Ammoniums liegt bei 9,25. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak (Riedel, 2010). Wie der Grafik zu entnehmen besteht eine Abhängigkeit von der Temperatur und des pH-Wertes der Gleichgewichtslage. Hinsichtlich der Anwendung in der Vorwärtsosmose spielt das Gleichgewicht unter anderem in der Abscheidung des Ammoniums eine Rolle, da sowohl seine Ladung als auch die Oberflächenladung der verwendeten Aquaporin-Membran (vgl. Tabelle 10) durch die Änderung des pH-Wertes beeinflusst wird. Des Weiteren sinkt der pK_s mit steigender Temperatur.

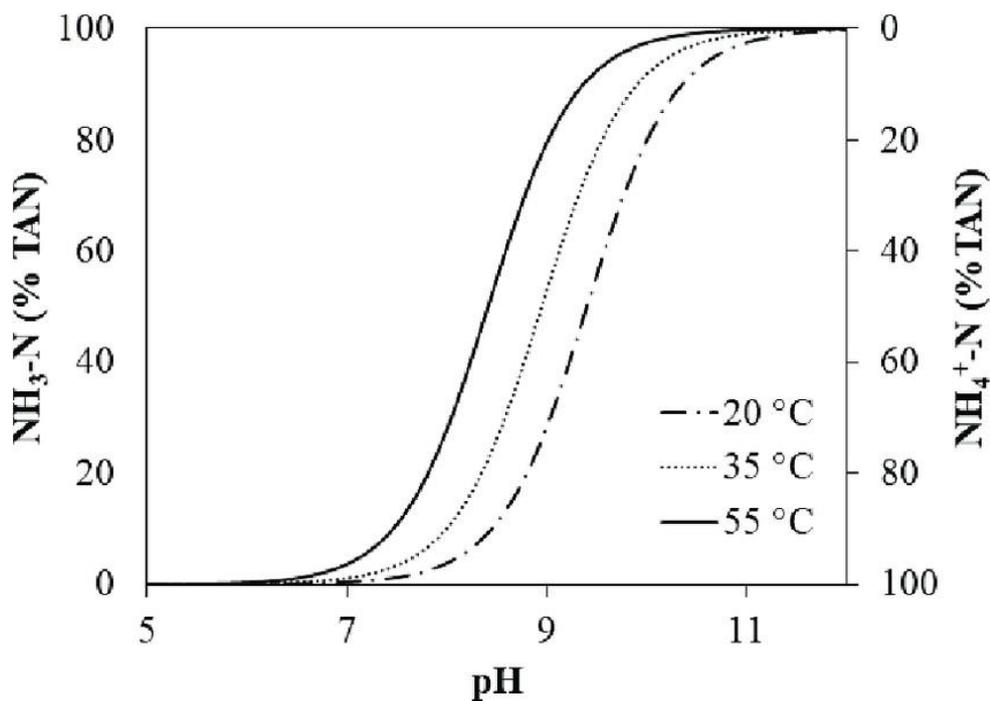


Abbildung 1 Abbildung des temperaturabhängigen Verhältnisses von Ammonium und Ammoniak (Jafari Kang & Yuan, 2017)

In Sidey (2016) wird der Ionenradius von Ammonium mit 0,14 nm bis 0,167 nm angegeben, je nach Raumrichtung. Der Radius des hydratisierten Ammoniums liegt laut Jorgensen and Gao (1986), je nach Ausrichtung von Ammonium und Wasser zueinander, zwischen 0,27-0,29nm.

Der geringe Durchmesser ist der Grund, wieso der Rückhalt von Ammonium mit Membranen Probleme bereitet.

2 Hypothesen

Im Rahmen dieser Arbeit sollten folgende Hypothesen geklärt werden.

1. Konvektiver Transportmechanismus: Der Flux an Ammonium, welches sich entweder in der Feed- oder Zugseite befindet, durch die Membran steigt mit steigender osmotischen Druckdifferenz an.
2. Diffusiver Transportmechanismus: Der spezifische Ammonium Flux wird mit abnehmendem Konzentrationsunterschied an Ammonium zwischen Zug- und Feed-Seite verringert.

Der Hypothese 1) liegt die Annahme zugrunde, dass es bei einer erhöhten osmotischen Druckdifferenz zwischen Feed- und Zuglösung zu einem höheren transmembranen Transport an Wasser kommt.

Der Hypothese 2) liegt die Annahme zugrunde, dass eine wesentliche treibende Kraft des Transportes von Ammonium die Konzentrationsdifferenz zwischen Zug- und Feedlösung darstellt.

3 Forschungsfragen

Durch die Beantwortung der folgenden konkreten Fragestellungen sollen die Hypothesen überprüft werden. Zur Beantwortung wurden entsprechende Experimente designed.

1. Welcher Anteil an $NH_4 - N$ geht bei der Aufkonzentrierung von Realproben verloren?
2. Was sind die Transportmechanismen von Ammonium durch die Membran?
3. Gibt es sichtbare Unterschiede bei der Verwendung von verschiedenen Magnesiumsalzen im Vergleich zu Natriumsalz beim Transport von Ammonium?
4. Wie hoch ist der Rückhalt an PO_4-P , NH_4-N und NO_x-N bei den gewählten Setups?
5. Wie unterscheidet sich die theoretische PO_4-P Konzentration von der praktischen bei einer gegebenem transmembranem Wasserflux, unter der Annahme, dass es zu keiner PO_4-P Permeation kommt?

4 Stand der Technik

In diesem Abschnitt sollen bereits realisierte Anlagen und Erkenntnisse angeführt werden, welche für die Auslegung von VO-Anlagen essentiell sind. Dabei sollen auch grundlegende Probleme der Vorwärtsosmose beschrieben werden.

In Coday et al. (2014) wird eine Bench-Scale-Anlage beschrieben, welche Zentrat einer anaeroben Faulung als Feedlösung verwendet. Dabei wurde eine CTA (Cellulose Triacetat) VO Membran verwendet. Durch die Verwendung eines 89 μm (150 US Mesh) Siebes konnte die Anzahl der notwendigen Reinigungen der Membran verringert werden. Mit und ohne vorgeschaltetem Sieb hielt sich das irreversible Fouling in Grenzen. Die erzielten Rückhalte waren für Ammonium 87%, für TKN (Total Kjeldahl Nitrogen) 92% und für Phosphat, Farbe und Geruch jeweils 99%. Das Potential einer VO/UO Koppelung wird mit der Gewinnung von $130 \frac{\text{m}^3}{\text{Tag}}$ gereinigtes Wasser aus $190 \frac{\text{m}^3}{\text{Tag}}$ Zentrat veranschlagt (Coday et al., 2014).

Bei einer Kombination von VO mit einer Regeneration der Zuglösung mittels UO gelang es die „Green Machine“ (mobile Membrananlage) so zu betreiben, dass sie über eine längere Zeit des Betriebes zur Regeneration von Wasser aus Bohrwässern der Öl und Gasindustrie die Konzentration von Natriumchlorid in der Zuglösung relativ konstant hielt. Hierdurch konnte der LKW Abtransport zur Entsorgung von Bohrwässern eingespart werden (Coday et al., 2014).

Bei der Untersuchung von verschiedenen Düngern auf eine Eignung als Zuglösung in der VO mit einer Aquaporin Membran zeigte sich, dass CaCl_2 die am besten geeignete Zuglösung darstellt, da sie ein gutes Verhältnis zwischen Wasserflux und Salzpermeabilität aufweist. Von den untersuchten Lösungen wies KCl den höchsten Flux auf (Mirshekar et al., 2021).

In Ali et al. (2021) wird ausgeführt, dass es sich bei SO_2 um eine der ersten bekannten Zuglösungen handelt. Dieses wurde durch Strippen mit Luft und erhöhter Temperatur rückgewonnen. Eine weitere frühe verwendete Zuglösung, welche für die Entsalzung von diversen wässrige Lösungen verwendet wurde war Ammoniumbicarbonat.

Für die Einteilung von Zuglösungen gibt es sehr viele verschiedene Möglichkeiten. Eine ist die Einteilung in die Art der Rückgewinnung. Dabei wird zwischen Non-Responsiven und jenen unterschieden welche auf einen externen Stimulus reagieren (Stimuli-Responsive). Die nicht responsiven Zuglösungen werden oft über thermische Methoden oder durch Filtration rückgewonnen. Responsive Lösungen können durch pH, chemische Reaktionen, Temperaturunterschiede, Elektromagnetismus,... so verändert werden, dass diese besser abtrennbar werden (Ali et al., 2021).

NRDS (Non-Responsive Draw Solutions) können laut Ali et al. (2021) nicht als stand alone Anlagen betrieben werden. Mit einer Kombination mit MD (Membrandestillation) und einer geeigneten Abwärmequelle (Abfallwärme oder thermische Solarenergie) sind diese jedoch anwendbar.

Bei den TRDS (Thermally responsive Draw Solutions) unterscheidet man weiters in thermolytische und solche bei denen durch thermische Einwirkung die Hydrophilie verändert werden kann. Für die thermisch responsiven Zuglösungen werden beispielsweise carbonathältige Lösungen genannt, welche durch Hitzeeinwirkung in kleinere gasförmige Moleküle zerbrechen und durch Erhitzen und beispielsweise Vakuumdestillation rückgewonnen werden können. Laut der Auswertung der MCA (Multi-Criteria-Analysis) ist *TMA* (Trimethylamin) – CO_2 (Gemisch aus Trimethylamin und Kohlendioxid) die Zuglösung unter den TRDS mit der besten Gesamtperformance bei den NRDS (Non-responsive draw solution). Es zeigte sich, dass $MgCl_2$ die optimalste und kostengünstigste Variante darstellt (Ali et al., 2021).

Eine reale Anwendung der in Ali et al. (2021) genannten *TMA* – CO_2 Variante wird auf der Homepage eines Anwenders der „Aquaporin-membran Forward“ aufgeführt, bei welcher durch Abwärme *TMA* (trimethylamine) und CO_2 rückgewonnen werden können. Laut Aquaporin (2023) sind diese Membranen so leistungsstark, dass eine Reinigung des Feeds aufgrund von RSF nicht notwendig ist. Laut Loughheed (2019) kann die Löslichkeit der löslichen Komponente in der Zuglösung via CO_2 zusätzlich reguliert werden. Die Anlage wurde hauptsächlich für die Öl und Gas Industrie konzipiert, ist jedoch laut Loughheed (2019) als Anwendung in anderen Bereichen durchaus vorstellbar. Hierzu wird in Ali et al. (2021) ausgeführt, dass eine Pilot Anlage im Vergleich zu einer thermischen destillationsbasierten Rückgewinnung eine Energiereduktion von 36% im Energiebedarf aufwies.

In Attarde, Das, Racha and Ghosh (2019) wird der Energieverbrauch verschiedener Membranentsalzungsanlagen verglichen. Dabei zeigt sich, dass bei der Verwendung eines VO Ammonium- CO_2 Systems der Energieverbrauch zu konventionellen Lösungen um 70-80% verringert werden kann. Bei der Verwendung von Abwasser aus einer zweistufigen Kläranlage und von Meerwasser als Zuglösung kann durch Verdünnung des Salzwassers und der Verwendung einer Niederdruck UO der Energiebedarf auf $1,3-1,5 \frac{kWh}{m^3}$ gebracht werden (nur UO $\sim 3 \frac{kWh}{m^3}$). Die höheren Investitionskosten amortisieren sich nach einer angestellten Modellrechnung relativ schnell (Attarde et al., 2019).

Bei zwei Pilotanlagen, in denen jeweils Ammonium-CO₂ als Zuglösung verwendet wurde, um Salzwasser zu entsalzen, wurden Energieeinsparungen von rund 25-45% gegenüber von kommerziellen Anlagen berichtet. Bei einer der beiden Anlagen wurde eine Rückgewinnung der Zuglösung via gepackter Destillationskolonne realisiert. Bei einem Rückgewinnungsgrad von 60% gab es - wie mehrfach in der Literatur erwähnt - auch hier Probleme bei der Rückgewinnung des CO₂ als gelöste Karbonat (Attarde et al., 2019).

Im Oman existiert eine kommerzielle Anlage zur Meerwasserentsalzung auf VO Basis. Diese arbeitet mit einem VO-UO System. Über einen Zeitraum von einigen Jahren war keine chemische Reinigung notwendig. Die Art der Methode zur Rückgewinnung der Zuglösung wurde jedoch nicht offen gelegt, (Attarde et al., 2019), jedoch wird hier laut dem Errichter der Anlage Salzwasser als Zuglösung verwendet und mittels UO zu Trinkwasser weiter verarbeitet (MODERNWATER; Staff, 2012).

Der Rückhalt von Spurenstoffen mit Aquaporin wurde in einer Vielzahl von Publikationen gezeigt, wie beispielsweise in Li et al. (2020); Luo et al. (2018); Nabeel et al. (2020); Nikbakht Fini, Madsen, Sørensen and Muff (2020); Ramsbacher (2023); Xie et al. (2018). Hier wurde der Rückhalt von antropogenen Spuren, Antibiotika, Pestizide, Schmerzmittel, Schwermetalle und anderen Stoffen gezeigt.

4.1 Zuglösungen

Bei der Wahl der Zuglösung sollten folgende Aspekte berücksichtigt werden:

- Ungefährlich^[a]
- Kostengünstig^[a]
- Aufbau eines hohen osmotischen Drucks^[a]
- Leicht Rückgewinnbar^[a]
- Hohe Verfügbarkeit^[a]
- Hohe Löslichkeit^[a]
- nicht / minimal toxisch^[a]
- Unreaktiv^[a]
- Hohe Löslichkeit wenn sie via UO rückgewonnen werden muss, um scaling zu verhindern^[a]
- Niedriges Molekulargewicht^[b]
- Geringe Viskosität^[b]
- Vollständige Dissoziation der Ionen^[b]
- Hohe thermische und chemische Beständigkeit^[b]
- Geringer SRSF (specific reverse salt flux)^[b]
- Kompatibel mit der Membran^[b]
- Einfache Synthese^[b]
- Geringe Rekonzentrationsenergie^[b]
- Keine Verstärkung der Biofoulingneigung (v.a. Divalente Kationen)^[c]
^[a](Dutta & Nath, 2018); ^[b] (Ali et al., 2021); ^[c] (Hu, Wang, Wang, Li & Ren, 2017)

Wie bereits weiter oben ausgeführt, kann die Einteilung der Zuglösungen aufgrund ihrer Rückgewinnung erfolgen. Es wird hierbei zwischen responsive und non-responsive unterschieden. Dies bezieht sich darauf, ob diese Stoffe auf einen externen Faktor reagieren bzw. ein solcher beispielsweise für die Rückgewinnung ausgenutzt werden kann. Dies kann noch weiter auf die Art des externen Faktors unterteilt werden in thermische-, druckgetriebene-, magnetische- oder andere Faktoren (Dutta & Nath, 2018).

In Ali et al. (2021) wurde ein systematischer Ansatz verfolgt um mit Hilfe eines Multi-Kriterien Ansatzes aus der Vielzahl an möglichen Zuglösungen für die Vorwärtsosmose vorzuselektieren. Dabei wurde festgestellt, dass Ionic liquids (IL's) sich sehr gut eignen. Diese könne weiter in thermisch responsive und die non responsive Ionic Liquids unterschieden werden. Magnesiumchlorid wird hier als optimales non-responsive Zuglösung propagiert. Jedoch stellt sich die Rückgewinnung via NF als schwierig dar und zudem weist es einen signifikanten SRSF (Specific reverse solid flux) auf. Eine Koppelung von NRDS mit MD zeigt jedoch vielversprechende Ergebnisse. Durch die Zugabe von Aluminiumsulfat als Flockulant kann der SRSF reduziert werden vgl. auch Holloway, Maltos, Vanneste and Cath (2015) (Ali et al., 2021).

Als Benchmark, an welcher sich jede neue Zuglösung messen muss, wird in Dutta and Nath (2018) 2 und 3 molare NaCl Lösung genannt. Sie weist zwar Probleme mit RSF auf, ist jedoch wegen ihres geringen Preises sehr konkurrenzstark. Da die NRDS, welche kommerziell verfügbar sind, nicht entsprechende Leistung erbringen, wird dazu übergegangen, maßgeschneiderte synthetische Lösungen mit höherer Performance zu erzeugen. Diese Lösungen müssen jedoch dieselben Eigenschaften erfüllen.

Probleme welche im Zuge der VO auftreten können sind z.B.

- Geringer Wasser-Flux
- RSF (reverse salt flux)
- Konzentrationspolarisation CP (concentration polarization)
- Energieineffiziente Regenerierung der Zuglösung (Dutta & Nath, 2018)

Grundsätzlich lassen sich Zuglösungen in zwei große Gruppen unterteilen: (1) in kommerziell erhältliche Stoffe und (2) modifizierte synthetische Komponenten.

Viele der großtechnisch verwendeten Salze sind:

- Anorganische Salze wie $NaCl$, $NaHCO_3$, $KHCO_3$, K_2SO_4 , $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 , ...^[a]
- Organische Salze wie beispielsweise Magnesiumacetat, Natriumacetat, Natriumformiat, Natriumpropinat, ...^[a]
- Flüchtige Komponenten NH_3CO_2 , Gasmischungen, SO_2 , ...^[a]
- Nährstoffe wie Glucose und Fructose bzw. Dünger wie Harnstoff, NH_4Cl , ...^[a]
- Weitere exotische Materialien wie hydrophile magnetische Nanopartikel (MNPs)^[a]
- Polyelektrolyte mit veränderbarer Polarität sowie eutektische Schmelzen mit geringem Schmelzpunkt, Polymere Hydrogele bzw. reaktive Polymere, ...^{[a]&[b]}
- Ionische Lösungsmittel. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Variationen der Kation/Anion-Kombinationen und der dadurch veränderlichen Eigenschaften werden diese Art der Lösungsmittel auch als „Designer Lösemittel“ bezeichnet.^[b]

^[a] (Dutta & Nath, 2018); ^[b] (Reichardt & Schmidt, 2022)

Laut Chen, Gras and Kentish (2019) handelt es sich bei der Mischung von Ammoniak und Kohlendioxid wegen ihres hohen osmotischen Druckes um eine der meist studierten Zuglösungen. Es wird hierbei auch auf die patentierte Lösung von Oasys Water, Inc. (Boston, MA) verwiesen, welche in Coday et al. (2014) beschrieben wird. Hierbei handelt es sich um den ersten Membrane Brine Concentrator (MBC), welcher mit einer Ammonium/Kohlendioxid basierten Zuglösung arbeitet. Dieses System wird für Öl und Gas Exploration verwendet und hat im Feldtest bewiesen, dass es für die Reinigung von stark salzhaltigen Lösungen geeignet ist.

Für die „FO membrane brine concentrator (MBV)“ erfolgen einige Vorreinigungsschritte, in der mittels Flockungsmittel oder Kammerfilterpresse hauptsächlich Partikel aus dem Zulauf gefiltert werden. Die Zuglösung besteht aus Ammoniumhydrogenkarbonat bzw. -hydroxiden, welche in Wasser gelöst sind. Das System funktioniert bis zu TDS von rund 200 g/L. Die Rückgewinnung erfolgt durch Erhitzung der verdünnten Zuglösung. Dadurch entweicht die Ammonium-Komponente. Die somit gewonnene Ammonium- und Kohlendioxid-Komponenten wurden kondensiert und rückgewonnen. Während eines Testlaufes von 100h konnten 99,75% der Stickstoff-Komponenten wieder zurückgewonnen werden (Coday et al., 2014).

4.2 Reinigung der Membran

Der Begriff des Membran Foulings, die eine Reinigung erforderlich machen, umfasste verschiedene Ursachen. Dabei handelt es sich einerseits um die Anreicherung von anorganischen Stoffen an der Membran, um Ablagerung von Kolloiden, organischem Wachstum/ Bildung eines Biofilms und organischen Ablagerungen an der Membran. Die Bildung von Biofilmen („Biofouling“) wird als die Art des Foulings angesehen, welche den Membranprozess am stärksten beeinflusst. Dabei handelt es sich um einen mehrstufigen Prozess in dessen Folge sich die Organismen auf der Membran ansiedeln und anschließend ausbreiten und vermehren (Taheri et al., 2016).

In Taheri et al. (2016) wird eine Abfolge von Prozessen beschrieben, um das Biofouling in Grenzen zu halten.

1. Dosierung von Chemikalien in den Feedstrom um das Wachstum zu unterbinden;
2. Prozessoptimierung via physikalischer und/oder chemischer Reinigung;
3. Modifizierung der Membran um Fouling zu verringern

Bei der Behandlung von anaerob behandeltem Dung verschiedener Tiere bildete sich bei Versuchen über 24h bereits ein sichtbarer Biofilm aus (Schneider, Rajmohan, Zarebska, Tsapekos & Hélix-Nielsen, 2019).

Der Energiebedarf des Membranprozesses (allgemein) wird nicht ausschließlich durch die Veränderung der Crossflow-Geschwindigkeit sowie die treibende Kraft bestimmt, denn beispielsweise kann ein geringerer Wassertransport und ein entsprechender Crossflow den Prozess verbessern. Dies kann zu einer geringen Bildung von Foulingschichten führen und diese wären zudem lockerer gebunden und somit die Membran rein durch physikalisches waschen und backflushing besser und leichter regenerierbar. Für längere Zeiträume ist jedoch eine chemische Reinigung essentiell (Zhang et al., 2020).

In Attarde et al. (2019) wird von Versuchen bei unterschiedlichen Feed-und Zug-Fließraten berichtet. Dabei hat sich herausgestellt, dass höhere Geschwindigkeiten zu einer Verringerung des Foulings auf der Membran führen und die Leistung der VO erhöhen.

In Ouyang et al. (2019) wird die Ausbildung eines Foulinglayers auf einer MF Membran besprochen. Hierbei wurde entdeckt, dass dieser eine adsorbierende Wirkung auf endokrin schädigende Substanzen aufweist.

In Coday et al. (2014) wird die Idee untersucht, die Membran durch osmotische Rückwaschung zu reinigen. Dies wurde in dieser Arbeit ebenfalls angedacht, aber wieder verworfen, da nicht abschätzt werden konnte, ob die verwendeten Hohlfasermembran kolabieren würden. Die ebenso genannte Reinigung durch turbulente Strömungen wurde in der Arbeit teilweise angewendet, jedoch eignet sie sich besser für die in Coday et al. (2014) verwendeten Spiralmodule.

4.3 Rückgewinnung/Entfernung der Zuglösung

Für die energetische Betrachtung des Prozesses sind die Rückgewinnung der Zugsalze aus der Zuglösung und die Aufreinigung des Permeats, auf ein notwendiges Reinheitsniveau, entscheidend. Rückgewinnung ist notwendig, um die verwendete Zuglösung zu ersetzen und damit die verdünnte Lösung von den Substanzen der Zuglösung befreit wird, damit sauberes Wasser erhalten wird (Dutta & Nath, 2018).

Die Wahl der Rückgewinnungsmethode wird durch die eingesetzte Energiemenge und den beabsichtigten Grad der Rückgewinnung bestimmt. Die in der Literatur vorhandenen Methoden zeigen eine hohe mögliche Rückgewinnungsrate bei jedoch hohem Energieinput wie z.B. UO. Durch die Verwendung von abgestimmten Zuglösungen besteht die Möglichkeit, eine Rückgewinnung mit Energiequellen geringerer Qualität wie z.B. Abwärme durchzuführen (Dutta & Nath, 2018).

Die leichte Rückgewinnbarkeit und der hohe osmotischer Druck der Zuglösung sind zwei sich widersprechende Ziele, da ein hoher osmotischer Druck via Hydratisierung bzw. Ionisierung eine starke Interaktion zwischen der Zuglösung und den Wassermolekülen bedingt (Dutta & Nath, 2018).

Verfahren für die Rückgewinnung/Entfernung von Zuglösungen sind grundsätzlich:

- Thermische Separation
- Membranprozesse
 - Umkehrosmose (UO)
 - Nanofiltration (NF)
 - Ultrafiltration (UF)
 - Membrandestillation (MD)
- Elektrodialyse (ED)
- Bildung eines Niederschlages
- Externe Faktoren
 - Sonnenlicht
 - Hitze + Druck
 - Heiße Ultrafiltration
 - Nanofiltration mit elektrischem Feld (Dutta & Nath, 2018)

In McGovern and Lienhard V (2014) wird darauf verwiesen, dass eine Rückgewinnung der in der VO verwendeten verdünnten Zuglösung via UO zwangsweise ineffizienter sein muss als eine direkte Verwendung von UO bei der Gewinnung von Wasser aus Salzwasser. Jedoch wird in Shaffer, Werber, Jaramillo, Lin and Elimelech (2015) angeführt, das die VO keine direkte Konkurrenz zu UO darstellt, sondern eine Ergänzung darstellt, gerade im Bereich von Wässern welche ein hohes Fouling Potential aufweisen. Bei der Druckfiltration ist der Energieaufwand proportional zur Aufkonzentrierung der Zuglösung (Wiederaufbau der Zugkraft/ des osmotischen Differenzdruckes). Wie bereits erwähnt, existieren auch andere Möglichkeiten der Nutzung der VO. Eine Möglichkeit stellt die Verwendung von Meerwasser als Zuglösung für Abwasser dar. Diese Zuglösung wird anschließend (verdünntes Meerwasser) einer Umkehrosmose zugeführt um Trinkwasser zu erzeugen. Durch die Verdünnung

sinkt der osmotische Druck und somit steigt die Anlagenausbeute der UO bei gleichen Randbedingungen. Diese Methode wurde in einer Anlage im Oman so realisiert (MODERNWATER). Um eine Entkoppelung des Zusammenhanges Aufkonzentrierung/Energiebedarf bei der Regeneration von Zuglösungen zu brechen werden „stimulierbare Zuglösungen“ propagiert, da hier diese Proportionalität durchbrochen wird. In Ali et al. (2021). wird als Reaktion auf eine Stimulanz der Wechsel von hydrophilen zu hydrophoben Eigenschaften beschrieben. Bei der Einbeziehung der Gesamtkosten zeigte sich, dass volatile Komponenten wie Ammoniumhydrogencarbonat, trotz ihres um 20-30% geringeren osmotischen Druckes im Vergleich zu Natriumchlorid bei der Wassergewinnung günstiger sind, sofern Abfallwärme vorhanden ist (Ali et al., 2021).

4.3.1 Mechanisches Ausschleusen

In Ferby et al. (2020) wird eine Kombination von VO und UF (Ultrafiltration) bzw. MF (Mikrofiltration) mit OMBR (osmotic membrane bioreactor) vorgeschlagen. Dabei wird die Porengröße der UF bzw. MF ausgenutzt, um die Akkumulation von Salzen in der Feed-Seite/dem biologischen System zu verringern. Die Salze der Zuglösung können im Gegensatz zur Biomasse durch die Membran permeieren und reichern sich dadurch im Bioreaktor weniger an. Dadurch wird auch eine größere osmotische Druckdifferenz zwischen der Zug- und der Feed-Seite des VO-Systems erreicht und somit ein höherer Wasserflux. In Ferby et al. (2020) wird ausgeführt, dass ohne ein solches System nach 7 Tagen des Versuches die Leitfähigkeit von 268 auf $8270 \frac{\mu S}{cm}$ ansteigt, was in einer Reduktion des Wasserfluxes von 50% resultiert. Durch die Verwendung dieses Systems kann über 60 Tage Versuchsdauer konstant eine Leitfähigkeit von rund $700 \frac{\mu S}{cm}$ gehalten werden. Diese Aussagen wurden auch durch eine Anlage im Pilotmaßstab verifiziert. In der Verschaltung von Filtration (MF/UF) und VO sind die jeweiligen LMH Leistungen miteinander und mit der Gesamtleistungsfähigkeit des Systems gekoppelt (Ferby et al., 2020).

In (Coday et al., 2014) wurde eine im Feld verwendete Pilot-Scale Anlage beschrieben, welche mittels HTI (Hydration Technology Innovations Llc, USA) VO Spiralmodule mit ~40 bis 60 PSI (2,8 bis 4,1 bar) hydraulischem Transmembranen Druck betrieben wurde. Dabei wurde Bohrwasser zur Aufkonzentrierung als Zuglösung direkt zugeführt. Es wurden 85% des Bohrwassers rückgewonnen. Mittels einer nachgeschalteten UO wurde das NaCl in der Zuglösung bis max. 7 % w/w rückgewonnen. Während des Prozesses sank der Flux um 18%, was jedoch wesentlich der Verdünnung der Zuglösung zuzuschreiben ist.

4.3.2 Chemisches-Ausschleusen

Hierbei wird der Ansatz verfolgt, dass das Kation der Zuglösung beispielsweise durch Fällung als Kristall (z.B. Struvite bzw. Magnesiumammoniumphosphat (MAP)) über eine einfache Filtration aus dem System ausgeschleust werden kann. Dies hat den Vorteil, dass es zu keiner Salz-Anreicherung im biologischen System kommt und, dass der RSF im Falle von Mg^{2+} zu einer Entfernung von beispielsweise NH_4^+ sowie PO_4^{3-} als MAP führt. Durch die Fällung kommt es auch zu einer Mitfällung von Kupfer- und Blei-Kationen (Perwitasari, Muryanto, Jamari & Bayuseno, 2018). Wenn die Zuglösung NH_4^+ enthält, wird durch die Zudosierung von Mg^{2+} -Ionen derselbe Effekt erreicht. Je nach Herkunft und Zusammensetzung des Feeds kommt es zur Hemmung bei der Ausbildung von Niederschlägen. Bezogen auf die Bildung von Struvit ist zu beachten, dass immer ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis der notwendigen Moleküle gegeben sein muss. Die Bedingungen zur Bildung von Struvit sollten hier speziell betrachtet werden. Veränderungen des pH-Wertes könnten die Bildung von Struviten verstärken, jedoch muss dies auch im Kontext der Rückhaltekapazität der VO gesehen werden, welche durch den pH-Wert beeinflusst wird (Ferby et al., 2020).

In Ferby et al. (2020) wird die Rückgewinnung von Diammoniumphosphat (DAP) mittels ED genannt, das durch RSF in den Feed gelangt, und eine Rückgewinnung von 96,6% erreicht. Problematisch im Zusammenhang mit ED werden die benötigten elektrischen Leistungen angesehen, welche zur Aufkonzentrierung benötigt werden. Diese variieren von $0,72-1,49 \frac{kWh}{m^3}$ je nach den gewünschten Endkonzentrationen. Die ED verbraucht in einem ED-VO System 90% der Energie. Durch Fouling und ungünstige Prozessbedingungen kann es zu einem schnellen Abbau der Effektivität des ED-Systems kommen, vor allem, wenn das behandelte Abwasser einen hohen Gehalt an sauren Komponenten aufweist. Die erforderliche Reinheit der rückgewonnenen Zuglösung spielt bei der Entscheidung eine wesentliche Rolle, ob diese wieder im System verwendet wird oder wie im Falle von Düngersalzen nach ihrem Einsatz als Zuglösung, als Dünger auf die Felder ausgebracht wird (Ferby et al., 2020). Diese Art der Düngung wird im englischen als Fertigation bezeichnet. In Kombination mit der VO wird dieser Prozess als fertilizer-drawn forward osmosis (FDFO) bezeichnet (Phuntsho et al., 2012).

4.3.3 Biologische Ausschleusung

Vor allem biologisch abbaubare Stoffe, welche als Zuglösung verwendet werden, können über einen biologischen Abbau aus dem System ausgeschleust werden. Hierzu sind biologisch abbaubare Polymere sowie Ammonium basierte Zuglösungen zu nennen, welche durch biologische Aktivität als Energiequelle genützt bzw. veratmet werden können (Ferby et al., 2020).

4.3.4 Rückgewinnung von RSF Lösungen

Die Rückgewinnung des in die Feedseite permeierten Zugsalzes kann durch Mikroorganismen erfolgen, welche elektrochemisch aktiv sind. Eine technische Lösung ist die Rückgewinnung mittels ED (Elektrodialyse). Dies wurde schon für einige Komponenten erfolgreich gezeigt hierbei ist vor allem Ward et al. (2018) zu nennen (Ferby et al., 2020).

4.4 Membrane für Vorwärtsosmose

4.4.1 Aufbau Membranmodule

Im Bereich der VO Membranen gibt es zwei Materialien, welche hauptsächlich als aktiver Layer verwendet werden. Cellulose Triacetat (CTA) und Polyamid Dünnschichtverbund (thin film composite (TFC)). Etablierte Membranhersteller sind Hydration Technology Innovations (HTI, USA) und Oasys Water, Inc. (Boston, MA) (Coday et al., 2014). Ein weiterer Hersteller ist Aquaporin A/S (Dänemark) mit der gleichnamigen Aquaporin-basierte Membran.

Da durch unterschiedliche Anwendungen verschiedene Anforderungen an die Membranmodule gestellt werden, wurden unterschiedliche Packungsarten der Membranen in den Modulen entwickelt. Plate- und Frame, Spiralmodule und zylindrische Module (Hohlfasermodule vgl. Abbildung 3). Dadurch dass die Hohlfasern in Bündeln eingegossen sind, ergeben sich hohe Flächen/Volumen-Verhältnisse.

Die Spiralmodule weisen im Vergleich zu UO Modulen den Unterschied auf, dass hier zwei Ströme (Feed-/Zuglösung) durch das Modul zwangsgeführt werden müssen. Die Plate- und Frame Module bieten eine geringere Packungsdichte, werden jedoch gerne wegen der leichten Reinigungsmöglichkeiten wie z.B. in Coday et al. (2014) verwendet (Coday et al., 2014).

Li et al. (2020) zeigten, dass VO-Membranen mit in Polyamid eingebettetem Aquaporin eine geringe Fouling-Neigung und eine höhere Reversibilität des Foulings aufweisen als konventionelle Polyamid Membranen. Dies wird auf die stärkere elektrostatische Abstoßung und die glattere Oberfläche der Membran zurückgeführt. Der Beweis, dass dieser Vorteil bei Skalierung und längeren Standzeiten aufrecht bleibt, steht ihren Ausführen nach noch aus. Als Feedlösung wurde das Zentrat aus einer anaeroben Vergärung von Schweinedung verwendet. Es zeigte sich, dass Schwermetalle zu über 80% und 15 verschiedene Antibiotika zu 20-99,8% zurückgehalten werden konnten. Die Rückhalte der Antibiotika wurde durch ihren jeweiligen Aufbau & die Ladung in Kombination mit den Membraneigenschaften begründet. Dies lässt den Schluss zu, dass eine weitergehende Behandlung sowohl des Feeds (für hochwertigen Dünger) und des Permeats notwendig ist, um diese ohne Bedenken weiter zu verwenden.

Für die HTI Membran war ein stärkerer Rückgang des Wasserflusses im Vergleich zur Aquaporinmembran festzustellen. Dies wird unter anderem auf den dickeren, sich auf der HTI

Membran ausgebildeten Fouling Layer zurückgeführt. Dieser könne die Poren blockieren und eine weitere sterische Hinderung für permeierende Stoffe wie Mikroschadstoffen darstellen. Die HTI Membran zeigte einen stärkeren Anstieg des RSF und stärkeres Fouling im Vergleich zu Aquaporin Membran. Der erhöhte RSF könnte für gelöste Stoffe im Feed ein Hemmnis darstellen, durch die Membran zu gelangen. RSF berechnet als TDS der HTI-Membran war demzufolge $14,1 \pm 2,1$ gMH. Bei der Aquaporin-Membran lag er zum Vergleich bei $3,98 \pm 0,63$ gMH. Die Wasserpermeabilität verringerte sich bei der HTI um 60,8%, was ein um 4,5-fach höherer Wert als bei der Aquaporin Membran war. Die Regeneration durch Waschen und Osmotic-Backwash erzielte 73,9% bei der AQP Membran und 60,6% bei der HTI. Dies ist wohl auch auf die höhere negative Ladung der Oberfläche der AQP gegenüber der HTI zurückzuführen, da dadurch die abstoßende Wirkung für Schmutzstoffe größer ist. In Li et al. (2020) wurden außerdem Oberflächenuntersuchungen der Membranen sowohl optisch als auch via FT-IR durchgeführt. Ein weiterer Faktor, welcher die Foulingneigung der Aquaporin Membran verringern könnte, ist die Tatsache, dass durch die Einbindung der Aquapropins in das Polyamid der Membran die Oberfläche glatter wird. In den Untersuchungen wurde somit die generelle Überlegenheit der Aquaporin-Membran aufgezeigt. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass es noch der Erhöhung des selektiven Rückhaltes bedarf, speziell im Bereich der einwertig positiv geladenen Ionen wie beispielsweise NH_4^+ (Li et al., 2020) und kleinerer organischer Moleküle.

Bei der Aufkonzentrierung von vergorenem Dung ist zu beachten, dass es auf der Feedseite nicht nur zu einer Erhöhung der Konzentration von Nährstoffen kommt, sondern durch den selektiven Rückhalt auch zu einer Anreicherung von diversen Schwermetallen und organischen Spurenstoffen (in diesem Fall Antibiotika). Dies führt dazu, dass für eine sichere Verwendung der erhaltenen Lösungen eine vorgeschaltete Entfernung dieser Stoffe oder anschließende „Downstream Prozesse“ implementiert werden müssen (Li et al., 2020).

Durch die Dosierung von Eisen(III)chlorid konnten niedermolekulare organische Stoffe, sowie Schwermetalle mit Hilfe einer NF entfernt werden. Die Abscheidungsraten für Chrom bzw. Arsen betragen 91% bzw. 96,9%. Diese Leistungsfähigkeit wird durch die elektrostatische Anziehungskraft des Fe(III), welches an Huminstoffe und hydrophobe organische Stoffe bindet, für Schwermetalle erklärt (Zhang et al., 2020).

4.4.2 Genereller Aufbau von Aquaporin Membranen

Der Aufbau einer VO Membran entspricht normalerweise jener einer RO Membran. Sie besteht aus zwei Schichten: einer Stützschiicht (für die mechanische Stabilität) und einer aktiven Schicht von geringer Dicke. Die aktive Schicht ist für die Trenneigenschaften der Membran und den selektiven Rückhalt verantwortlich (Dutta & Nath, 2018). Der strukturelle Aufbau der Stützschiicht ist ein wichtiger Parameter bei der Aufrechterhaltung der Membranintegrität und spielt eine Rolle beim transmembranen Transport (Attarde et al., 2019).

Anforderungen an eine Membran (Dutta & Nath, 2018):

- Minimale Konzentrationspolarisation
- Hoher Wasserfluss
- Hohe Salzurückhaltefähigkeit
- Stabilität bei veränderlichem pH-Wert

Zu bedenken ist, dass die meisten Arbeiten über die Effizienz und das Verhalten von VO Membranen auf kleinen Membranmodulen/-flächen beruht (Attarde et al., 2019). Dieses Problem äußert sich auch in den sich dadurch ergebenden Versuchsaufbauten, bei denen die Lösungen im Kreislauf gepumpt werden. Dies bedeutet, dass der Retentatfluss zum Feed und der Permeatfluss zur Zuglösung rückgeführt werden, wodurch die osmotische Druckdifferenz nicht konstant gehalten wird, sondern sich über die Zeit verringert. Der LMH ist dabei eigentlich für die Membran konstant, jedoch sollte beachtet werden, dass die Bildung eines Fouling-Layers vom Probenvolumen und der Fläche der Membran abhängig ist. Des Weiteren ist die Größenordnung von Randeffekten aller Voraussicht nach ebenfalls größer.

In Abbildung 2 wird in Bild (A)-(B) die Charakterisierung der Oberfläche und des Querschnittes einer Aquaporin Hohlfaser Membran dargestellt. Dabei ist in (A) die Oberfläche des Aktiven-Layers dargestellt und in (B) ein Querschnitt der Membran, in welchem die in das Grundmaterial eingelagerten Aquaporin-Proteine sichtbar sind. In (C) und (D) wird eine Charakterisierung der funktionalen Gruppen der Oberfläche dargestellt (C; FTIR (Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie)) (D; XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)). In den Bildern (E)-(G) ist von links nach rechts der Querschnitt durch eine Aquaporin Membran Flat Sheet abgebildet, die Oberfläche des Aktiven Layers und in (G) die Oberflächenstruktur der Stützschiicht. In (H)-(J) ist in unterschiedlicher Vergrößerung der Querschnitt durch eine Aquaporin Hohlfaser Membran dargestellt. Es befindet sich der aktive Layer auf der Innenseite. Die Oberfläche am aktiven Layer ist in (J) gut dargestellt. In wird das verwendete Modul dargestellt (HFFO.6).

In Abbildung 4 wird der Aufbau einer einzelnen Aquaporin-Hohlfaser im verwendeten Modul schematisch dargestellt. Es wurde in der verwendeten Gegenstromschaltung abgebildet. Dabei ist der abfallende osmotische Druck auf der Seite der Zuglösung ersichtlich, welcher durch das permierende Wasser aus der Feedseite abfällt. Wasser⁺, soll verdeutlichen, dass noch andere Stoffe als reines Wasser permeieren. RSF weist auf den schon mehrfachen Fluss der für den osmotischen Druck verantwortlichen Komponente in die Feedseite dar. Die Partikel (vgl. Abbildung 10), wenn vorhanden scheiden sich auf einem Vorfilter, vor den Hohlfasern ab, bzw. vermutlich teilweise im Modul.

Eine Ausführliche Abhandlung über die strömungstechnischen und konzentrationstechnischen Verhältnisse in der Membran (Nachfolgemodul von Aquaporin (HFFO2) mit $2,3m^2$) wurde in Munubarthi, Gautam, Anki Reddy and Subbiah (2020) durchgeführt, jedoch sind die dort angegebene geringen Reynolds-Zahl und die geringen relativen Volumenströme zu beachten, sowie die Batch-Betriebsweise.

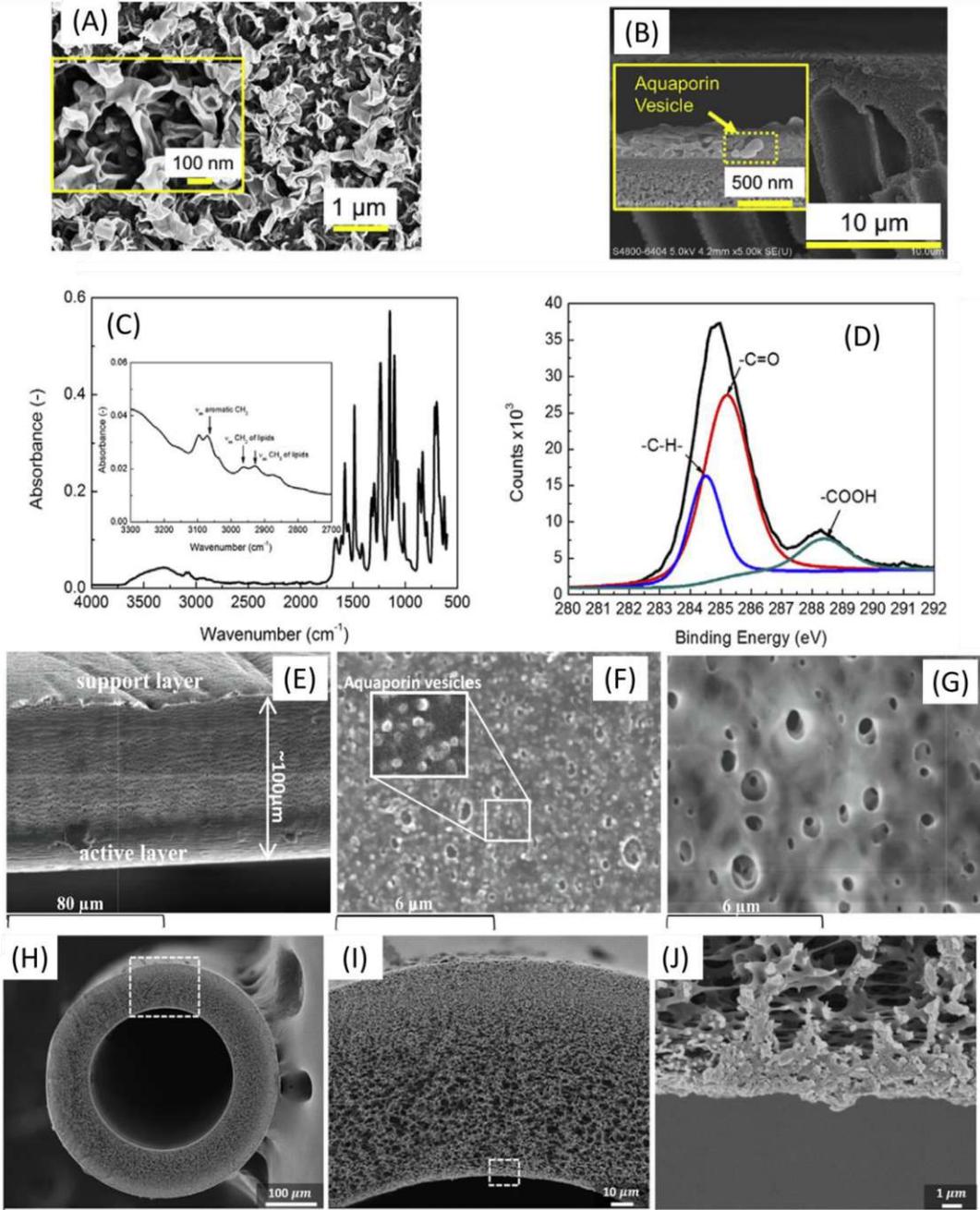


Abbildung 2 Darstellung verschiedener Eigenschaften und Ansichten einer Aquaporin Membran. (A)-(D) (Xie et al., 2018) (Hohlfaser); (E)-(G) (Camilleri-Rumbau et al., 2019)(Flat Sheet); (H)-(J)(Ren & McCutcheon, 2018) (Hollow-Fibre)



Abbildung 3 Foto des verwendeten Membranmoduls

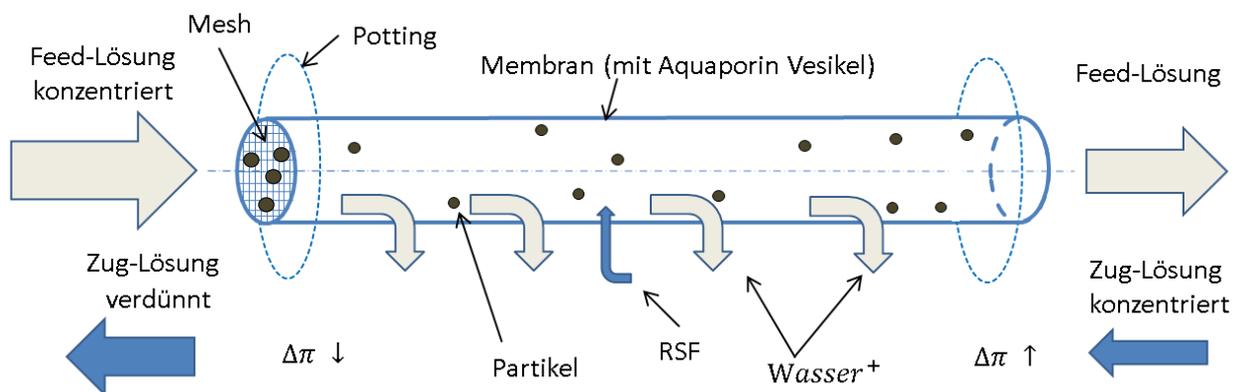


Abbildung 4 Schemata der ablaufenden Prozesse bei der Verwendung der Membran

4.4.2.1 Grundlegende Funktionsweise der Aquaporin Membranen

In der Natur sind die Diffusionsraten von Wasser durch Zellmembranen relativ gering. Da beispielsweise Pflanzen höhere Transportraten benötigen, haben diese im Laufe der Evolution effiziente Wege des Transportes entwickelt, wie zum Beispiel das Aquaporin Tunnelprotein (vgl. Abbildung 5 Generelle Struktur und Funktionsweise des Ausschluss Mechanismus von Aquaporin (Taheri et al., 2016).

). Aquaporine sind Proteine, die hoch effiziente Kanäle für Wasser in der Zellmembran bilden. Je nachdem ob es sich um eine tierische oder pflanzliche Zelle handelt, variieren die Typen.

Es wurde festgestellt, dass Aquaporine das Potential, haben 100% der gelösten Stoffe zurückzuhalten, während sie einen um einige Größenordnungen höheren Wassertransport erreichen als etablierte druckgetriebene Entsalzungsanlagen (Taheri et al., 2016, p. 12).

Durch die Selektivität des Aquaporin ist es möglich, viel höhere Permeationsraten zu realisieren, als dies bei reiner Diffusion möglich ist (Taheri et al., 2016).

Aufgrund der Eigenschaften des Aquaporins wurden die Struktur und die dahinter liegenden Mechanismen des Transportes intensiv beforscht, da sich diese für die Entwicklung von der Natur nachempfundenen Systemen eignen. Nur Wassermoleküle können selektiv durch den Aquaporinkanal transportiert werden, welcher durch die gesamte Zellmembran hindurch reicht.

Jeder Aquaporinkanal wird durch Aminosäurenketten gebildet, die sechs alpha-Helices ausformen. Die Form ist vergleichbar mit jener einer Sanduhr. Die engste Stelle hat einen Durchmesser von 0,28nm, was nach D'Arrigo (1978) auch dem Durchmesser eines Wassermoleküls entspricht. Durch diese Engstelle kommt es zu einer Größenexklusion und Wassermoleküle können permeieren. Durch geladene Argininreste im Eingangsbereich des Kanals kommt es zur elektrostatischen Abstoßung von positiv geladenen Ionen (Protonenausschluss). Damit Wassermoleküle durch den Kanal hindurchtreten können, müssen sich die Ladungsteile des Wasserdipols reorientieren. Dies wird in Abbildung 5 dargestellt, (A) stellt das Aquaporin wie es in einer Zellmembran vorliegt dar. Mit anschließender Erklärung der Mechanismen wie der Transport durch einen Typ I Aquaporin-Kanal erfolgt. (B) Durch die positive Ladung am Mund des Aquaporin-Kanals kommt es zu einer elektrischen Abstoßung von positiven Kationen. (C) Durch die Dicke des Kanals (\varnothing 0,28nm) kommt es zu einem Größenausschluss. Dadurch, dass sich die relative Position der Ladungen im Laufe der Kanalpermeation ändert, muss sich fortlaufend die Orientierung des Wassermoleküls durch sterische Positionsänderung der positive und negative Partialladung des Wassermoleküls ändern, um durch das Tunnelprotein hindurchtreten zu können (vgl. Abbildung 5 (D)). Protonen können nicht durch den Kanal gelangen, da die notwendige Umlagerung nicht stattfinden kann. Da ein derartiger Prozess bzw. die Kombination aus Molekülgröße und Dipoleigenschaften nur bei Wassermolekülen auftritt, erreichen die Aquaporine eine sehr hohe Selektivität beim Stofftransport (Taheri et al., 2016).

In Li et al. (2020) wird erwähnt, das ein Wasserkanal aus Aquaporin in der Zellmembran eine Permeation von 109 Wassermolekülen pro Sekunde erreicht. Dabei wird gleichzeitig ein hoher Rückhalt von gelösten Stoffen gewährleistet. Derzeit gibt es noch eine relativ geringe Wissensbasis zu den Unterschieden zwischen Aquaporin-basierten im Vergleich zu konventionellen Membranen, gerade in den Bereichen der Wasseraufbereitung und der Ressourcenrückgewinnung.

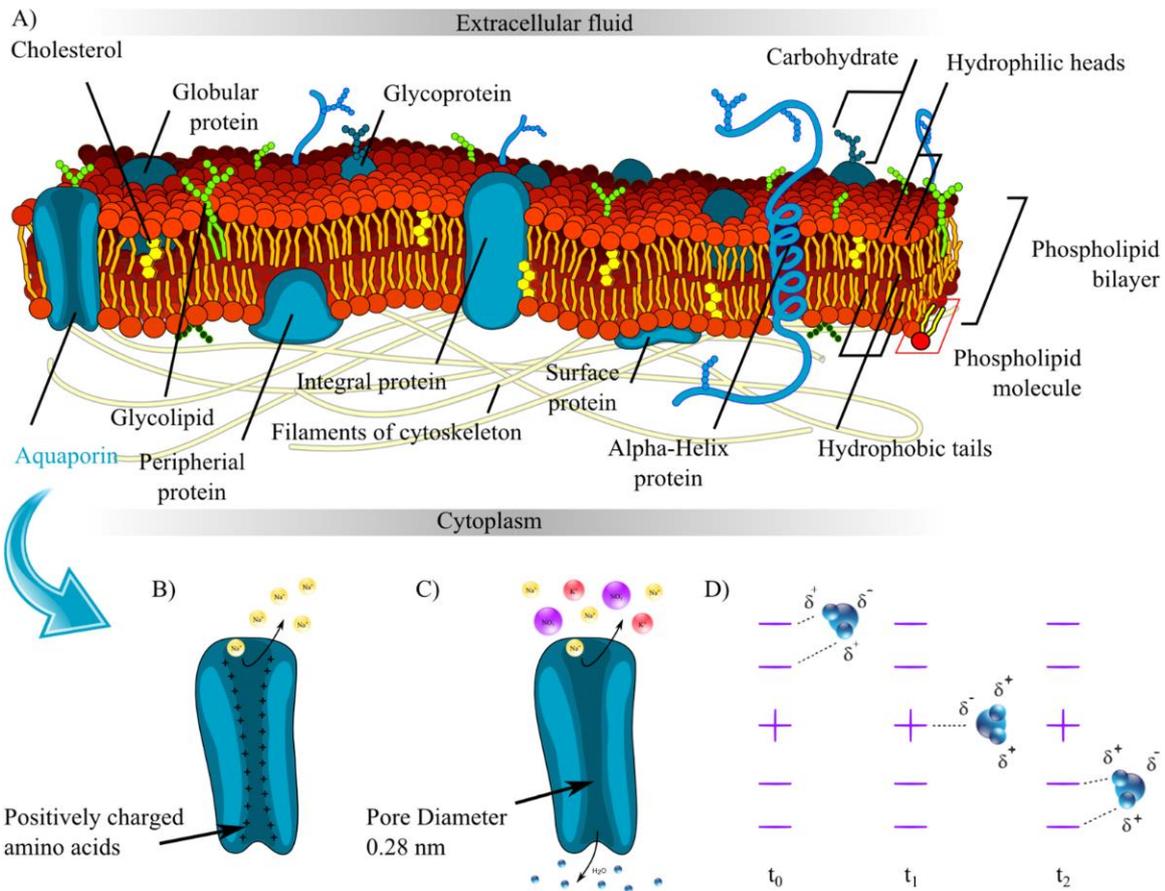


Abbildung 5 Generelle Struktur und Funktionsweise des Ausschluss Mechanismus von Aquaporin (Taheri et al., 2016).

Laut Ma, Burger, Hsiao and Chu (2012) weisen Aquaporin-basierte Membranen einen 5-1000 mal höheren Wasser Transmembranflux im Vergleich zu konventionelle Membranen auf. Gelöste Stoffe werden durch das hoch selektive Aquaporin zurückgehalten. Die Firma Aquaporin A/S aus Dänemark, von welcher auch das in dieser Arbeit stammende Modul (vgl. Abbildung 3) verwendet wurde, hat eine kommerziell erhältliche Membran erzeugt. Diese wird durch die Einbindung der Aquaporin-Proteine in einem zweilagigen porösen Lipid-Dünnsfilm („Lipid bilayer“) und einer Stützschiicht erzeugt. Die so entwickelte Membran wurde patentiert und wird unter der Bezeichnung Aquaporin Inside® vertrieben. Die natürliche Funktion des Aquaporin wird durch das Festhalten durch den dünnen Film gewährleistet (Nabeel et al., 2020).

In Chun et al. (2018) wurden zwei TFC-VO Membranen unter Verwendung von CaCl_2 als Zuglösung verglichen. Die eine war eine konventionelle HTI und die andere ein Aquaporin-Membran-Prototyp. Es wurden hier auch Ausführungen zum Aufbau der Membran gemacht. Die Wasserpermeabilität des Aquaporin Prototypen war um 62% höher im Vergleich zur Referenz. Bei Versuchen mit einer synthetischen Fouling-Lösung zeigte der Prototyp geringere Abnahme des Transmembranfluxes Die mechanische Stabilität und Integrität erwies sich bei wiederholtem Scaling-Versuchen mit entsprechenden Lösungen auch beim Prototypen als höher (Chun et al., 2018).

4.5 Reverse Salt Flux

Wie in den vorigen Abschnitten erwähnt, stellt bei der Vorwärts Osmose der Reverse Salt Flux (RSF) eine große Herausforderung für die VO-Membrantechnik dar. Dadurch dass sich Salze der Zuglösung auf der Seite der Feed-Lösung anreichern, kommt es zu einem verringerten Wasserfluss, weil die osmotische Differenz verringert wird (Ferby et al., 2020).

Der RSF wird in der Einheit/Notation (RSF) ($J_s, \frac{g}{m^2h}$, gMH) angegeben. Der stärkste Effekt des RSF zeigt sich im Verlust an Ionen aus der Zuglösung und einer Verringerung der Zugstärke im Sinne der Verringerung des Wasserflusses. Die Bezeichnung des „Solute Buildup“ bezieht nicht nur den zuvor besprochenen Effekt des RSF, sondern auch den Effekt der Aufkonzentrierung der gelösten Substanzen im Feed Strom mit ein. Die Aufkonzentrierung im Feed Strom wird auch als Konzentrationseffekt (concentration effect - CE) bezeichnet. In der Folge kommt es zu vermehrten Problemen durch Fouling. Diese äußern sich durch die verringerte Wasserausbeute, welche durch potentielle Blockade von Poren und dadurch erhöhtem Wassertransportwiderstand bewirken sowie erhöhter externer und interner Konzentrationspolarisation in der Polyamidmembran.

Der Aufbau der Salzkonzentration durch RSF sollte insbesondere gut verstanden werden, wenn VO mit biologischen Prozessen wie z.B. einem osmotic membrane bioreactor OMBR kombiniert werden sollte, da hohe Salzkonzentrationen für mikrobielle Prozesse meist inhibierend wirken. Dies würde etwa auch zu einer verringerten Abbauleistung beispielsweise in der biologischen Stufe einer Kläranlage führen (Ferby et al., 2020). Laut Munubarthi et al. (2020) ist speziell im Bereich von Membranen mit großer Oberfläche neben der inneren Konzentrationspolarisation die äußere Konzentrationspolarisation nicht zu vernachlässigen, da der Feed-Volumenstrom durch die Permeation verringert wird.

Der Unterschied zwischen den meist parallel ablaufenden Prozessen des „Solute Buildup“ und der „Salinity Buildup“ in der Vorwärts Osmose wird in Abbildung 6 dargestellt. Durch den RSF und die Entfernung von Wasser aus dem Feed kommt es zu einer Erhöhung des osmotischen Druckes der Feed-Lösung im Laufe des Durchtritts durch die Membran, dadurch wird die Treibende Kraft, die osmotische Druckdifferenz zwischen Feed- und Zuglösung stärker verringert (Ferby et al., 2020).

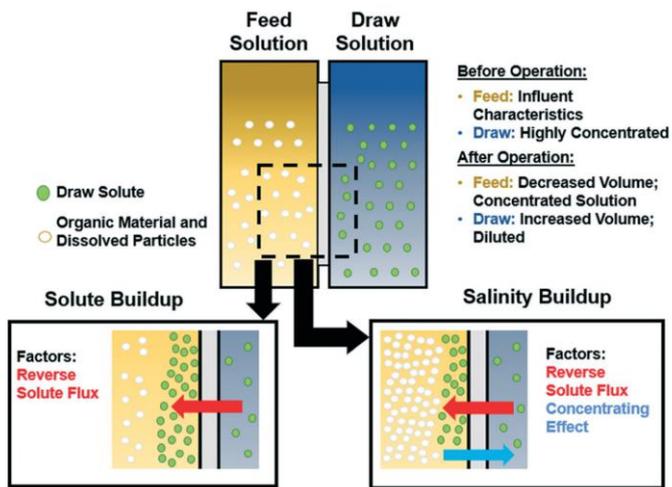


Abbildung 6 Gegenüberstellung Solute gegen Salinity Buildup (Ferby et al., 2020).

Durch die Verwendung von KNO_3 , das auch als Landwirtschaftsdünger eingesetzt wird als Zuglösung in Kombination mit einem anaeroben Membran Bioreaktor als Feed kam es aufgrund eines RSF von $12,21 \frac{g}{m^2h}$ (gMH) zu einem signifikanten „Solute Buildup“ und dadurch zu einer Verringerung der Methanausbeute um 75% im Vergleich zum Kontrollsystem. Des Weiteren kann es durch NaCl Akkumulation auch zu einer biologischen Hemmung der Abbauleistung von NH_4^+ kommen. Es wird auch in Ferby et al. (2020) angeführt, dass es in der Literatur eine wesentliche Lücke im Kenntnisstand zum RSF gibt, zumal die Reduktion, Beschreibung und Kontrolle des RSF wesentlich für die Kombination mit Bioprozessen ist (Ferby et al., 2020).

Wie in Holloway et al. (2015) angeführt wird, hat eine Kombination von verschiedenen Salzen in der Zuglösung einen Einfluss auf den RSF. Es wurden dazu zweiwertige Salze und organische Ionen verwendet. Am vielversprechendsten war jedoch eine Kombination von NaCl mit 10% $MgCl_2$. Die großen Mg-Kationen behindern die Rückdiffusion von Natrium-Kationen bzw. Chlorid, da sich diese bei den Poren der Membran befinden. Die Diffusion von Wasser wird dadurch nicht behindert bzw. teilweise sogar noch verstärkt (Holloway et al., 2015).

5 Material und Methoden

Um die Fragestellungen dieser Arbeit zu beantworten wurden eingehende Analysen durchgeführt. Die Anlagen, Geräte und Chemikalien hierzu werden im Folgenden aufgelistet.

In diesem Abschnitt wird eine Auflistung der verwendeten

- Messgeräte
- Teilsysteme des Versuch Aufbaus
- Chemikalien (vgl. Tabelle 1)
- Analyten und die Verwendeten Messprinzipien / Normen
- Bestimmungsgrenzen und Nachweisgrenzen der Analyten angeführt.

5.1 Messgeräte und Chemikalien

- Hohlfasermembranmodul Aquaporin Inside® HFFO.6 module (0,6m²)
- Ultrafiltrationsanlage:
2210257 Station Ultrafiltration der Firma Adiro Automatisierungstechnik GmbH (Deutschland). Diese wurde mit einer Ultrafiltrations Membran von Multibore® 1.5 Membran betrieben.
- Flow Analyser:
Skalar Continuous Flow Analyser (Niederlande)
- Messzylinder 2L (± 20mL bei 20°C)
- JULABO™ CORIO C Einhängethermostat (Deutschland)
- Schlauchpumpe
 - Watson Marlow 323 (Feedlösungs-Pumpe, Großbritannien)
 - Ismatec ISM1077 Ecoline (Zuglösungs-Pumpe, NYC)
- Magnetrührer Ika® RH basic 2
- WTW Multi 3630 IDS
 - Messketten:
 - pH-Elektrode SenTix® 925
 - Leitfähigkeit TetraCon® 925
- HPIC mit Ionensupressor und Lf (Detektor Metrohm) (Anionen)
 - Mobile Phase 7mM Na₂CO₃, Flussrate 0,6mL/min
 - Trennsäule Dionex AS9-HC (4x250 mm)
 - Ionensupressor 50mM H₂SO₄
- HPIC (Hitachi) mit Lf (Detektor Metrohm)
 - Mobile Phase 1 mM Pyridine-dicarbon Säure /4 mM Weinsäure, Flussrate 1,3mL/min
 - Trennsäule ReproSil 100 CAT 0,5, µm (125x4,6 mm)

Tabelle 1 Verwendete Chemikalien

| Chemikalie | Reinheit | Anbieter |
|----------------------|----------------------------|----------------------|
| $NaNO_3$ | For analysis | Merck |
| NH_4Cl | ACS reagent; $\geq 99,5\%$ | Sigma Aldrich |
| $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | Technical | Neubers Enkel (Wien) |
| $MgSO_4$ | Pro analysis, wasserfrei | Merck |
| $NaCl$ | ACS reagen, $\geq 99,0\%$ | Sigma Aldrich |
| KH_2PO_4 | For analysis | Merck |
| Humic Acid | Technical | Aldrich |

5.2 Analytik

Die im Rahmen der Arbeit entnommenen Wasserproben wurden im Labor des Institut für Wassergüte der TU Wien analysiert. Die untersuchten Parameter umfassen neben die Nährstoffe Orthophosphat ($PO_4 - P$) und Stickstoff ($NO_x - N$, $NO_2 - N$ und $NH_4 - N$ auch die Analyse von Cl^- und der Kationen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} . Zusätzlich wurde bei mehreren Proben die Säurekapazität bestimmt, welche als Hydrogencarbonatkonzentration angegeben wird.

Tabelle 2 gibt den Überblick über die verwendeten Analysenmethoden und Tabelle 3 die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen für die einzelnen Substanzen.

Tabelle 2 Übersicht über die gemessenen Analyten

| Parameter | Messprinzip | Messgerät | Norm |
|---|---|------------------------------------|---------------------|
| $PO_4 - P \left[\frac{mg}{L} \right]$ | Kolometrisch, fotometrisch | Skalar Continuous Flow Analyser | DIN EN ISO 6878 |
| $NO_x - N \left[\frac{mg}{L} \right]$ | | | DIN EN ISO 13395 |
| $NO_2 - N \left[\frac{mg}{L} \right]$ | | | DIN EN ISO 13395 |
| $NH_4 - N \left[\frac{mg}{L} \right]$ | | | DIN EN ISO 11732 |
| $Cl \left[\frac{mg}{L} \right]$ | HPIC Lf (Metrohm) | | DIN EN ISO 10304-1 |
| | HPIC (Hitachi) Lf(Metrohm) | | |
| $Na \left[\frac{mg}{L} \right]$ $K \left[\frac{mg}{L} \right]$ $Ca \left[\frac{mg}{L} \right]$ $Mg \left[\frac{mg}{L} \right]$ | | | DIN EN ISO 14911 |
| $HCO_3^- \text{ [}^\circ\text{dH]}$ | Titrimetrisch mit Maskierungsreagenz | | DIN 38409-7:2005-12 |

Tabelle 3 Derzeitige Werte aus dem Labor (BG, Bestimmungsgrenze; NG, Nachweisgrenze)

| $PO_4 - P \left[\frac{mg}{L} \right]$ | | $NH_4 - N \left[\frac{mg}{L} \right]$ | | $NO_3 - N \left[\frac{mg}{L} \right]$ | | $NO_2 - N \left[\frac{mg}{L} \right]$ | | $Cl \left[\frac{mg}{L} \right]$ | | $Na \left[\frac{mg}{L} \right]$ $K \left[\frac{mg}{L} \right]$ $Ca \left[\frac{mg}{L} \right]$ $Mg \left[\frac{mg}{L} \right]$ | |
|--|------|--|------|--|------|--|------|----------------------------------|-----|---|----|
| NG | BG | NG | BG | NG | BG | NG | BG | NG | BG | NG | BG |
| 0,08 | 0,16 | 0,17 | 0,35 | 0,32 | 0,62 | 0,04 | 0,08 | 0,25 | 0,5 | 0,5 | 1 |

Die Leitfähigkeit, Temperatur bzw. der pH-Wert wurde mit Handheld-Messgeräten der Firma Hach (USA) bzw. WTW (USA) gemessen.

5.3 Formeln

In diesem Abschnitt werden die Formeln für membranbezogenen Parameter, die im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendet wurden, angeführt. Es ist anzumerken, dass Volumina über das gemessene Gewicht berechnet wurden. Dies erfolgte mit einer angenommenen Dichte von 1 kg/L. Dies stellte sich aus praktischer Sicht als die geeignete Vereinfachung und Methode dar.

$$R = \frac{m_{f_{n_{1s}}}}{m_{f_{n_{0s}}}} * 100\% \quad n \geq 1$$

Formel 2 Rückhalt für Verdünnungsmodus (Bilanzierung über Knotenpunkt K)

Berechnung des Rückhaltes einer Stoffspezies im Verdünnungsmodus. Dabei stellt der Zähler die Endmasse und der Nenner die Startmasse an Analyten im Feed des Knotenpunktes dar. Der Buchstabe n steht hier für die Nummer des Knotenpunktes. Die Bilanzierung wie in Formel 3 ist hier nicht möglich, da immer neue Feed-Lösung verwendet wird und somit nicht entsprechend bilanziert werden kann.

$$R = \frac{m_{f_{n_s}}}{m_{f_{0_s}}} * 100\% \quad n \geq 1$$

Formel 3 Rückhalt für Konzentrationsmodus (Bilanzierung auf Startpunkt)

Berechnung des Rückhaltes im Konzentrationsmodus. Dabei stellt der Nenner die Endmasse nach des n ten Knotenpunktes dar. Der Zähler stellt die Masse am Start des Gesamtprozesses dar. Diese Berechnung wurde für den Konzentrationsmodus gewählt.

$$m_{f_{0_{korr_{n,s}}}} = m_{f_{0,s}} - \sum_1^{n-1} V_{Probe_n} * c_{n_s}$$

Formel 4 Korrektur bei Probenentnahme für Konzentrationsmodus

Um die durch Probennahme entnommene Masse aus dem System in der Berechnung zu kompensieren wurde die oben angeführte Formel verwendet. Dabei wird von der Startmasse die jeweilige entnommene Probenmasse je Knotenpunkt abgezogen und es ergibt sich eine korrigierte Masse je Stufe.

$$J_w(LMH) = \frac{V_{n_1} - V_{n_0}}{A * \Delta t} \rightarrow J_w = \frac{(m_{n_1} - m_{n_0}) * \rho}{A * \Delta t}$$

Formel 5 Wasserflux J_w , zur Quantifizierung des Transmembranen Wasserflusses. V_i (i initial) bezeichnet das Startvolumina und V_f (f final) das Endvolumina.

Der Transmembrane Fluss an Wasser wurde hier mit der Massendifferenz der eintretenden und austretenden Masse an Flüssigkeit berechnet. Dieser wurde anschließend durch die benötigte Zeit und die Membranfläche dividiert. Der Wasserflux ist ein wichtiger Parameter für die Leistungsfähigkeit einer Membran.

$$m_s = c_s * V$$

Formel 6 Masse des Analyten s in dem Volumen V

$$\frac{J_s}{J_w} \left(\frac{mg}{L} \right) = \text{spezifischer Flux des Analyten s}$$

Formel 7 Specific reverse solute flux (SRSF) J_s , zur Quantifizierung der Menge an Zuglösung welche in die Feedlösung gelangt.

Der Flux an Analyt s dividiert durch den Wasserflux stellt ein wichtiger Parameter zur Bewertung der Selektivität einer Membran dar. Dieser ist auch ausschlaggebend im Vergleich von verschiedenen Zuglösungen, da der Verlust an Zugsalz (RSF) ein wichtiger Kostenfaktor darstellt.

$$\frac{\frac{V[L]}{t [s]}}{3600 \left[\frac{s}{h} \right]} = \dot{V} \left[\frac{L}{h} \right]$$

Formel 8 Berechnung des Volumenstroms

$$J_s = \frac{c_1 V_1 - c_0 V_0}{A * \Delta t}$$

Formel 9 Solute Flux

Berechnung des Solute Flux des Analyten s. Dazu wird die Startmasse des Feed Stroms von der Masse im Feedstrom am Ende abgezogen und durch die Fläche der Membran und die benötigte Zeit

dividiert. Dieser Faktor stellt einen wichtigen Parameter in der Bewertung der Selektivität einer Membran dar.

$$\text{Wiederfindung (\%)} = \frac{m_{f1s} + m_{z1s}}{m_{f0s} + m_{z0s}} * 100\%$$

Formel 10 Wiederfindung wurde für jeden Knoten K (vgl. Abbildung 12 und Abbildung 13) einzeln berechnet.

Die Berechnung der Wiederfindung stellt eine Kontrolle aller möglichen Fehlerquellen dar. Dazu werden die Massen an Analyt im Feed und der Zuglösung am Ende des Prozesses und zu Beginn des Prozesses addiert und der Endwert durch den Anfangswert dividiert.

$$\text{Wiederfindung (\%)} = \prod_{i=1}^n \text{Wiederfindung}_{\text{Knoten}_n}$$

Formel 11 Wiederfindung bis inklusive des Knoten K_n . (Gesamtwiederfindung)

Die Gesamtwiederfindung des Prozesses stellt das Produkt der Wiederfindung der Einzelknoten dar. Diese Art der Berechnung wurde für den Konzentrationsmodus verwendet.

Wie in Formel 12 angeführt, gilt für den Zusammenhang zwischen Wasserflux, dem osmotischen Druck und dem hydraulischen Druck die folgende Beziehung (Rastogi, 2019). Dabei wird vom osmotischen Differenzdruck zwischen Zug- und Feed-Lösung der angelegte Differenzdruck abgezogen und das Ergebnis mit der membranspezifischen Wasserdurchlässigkeitskonstante multipliziert, man erhält den rechnerischen Wert für den Wasserflux. Diese Gleichung deckt den allgemeinen Fall von Osmose Prozessen ab.

$$J_W = A_K(\Delta\pi - \Delta P)$$

Formel 12 Allgemeine Formel für den Zusammenhang osmotischer Druck, hydraulischer Druck und Wasserflux

Diese Gleichung kann für den Fall der Vorwärts Osmose auf folgende Gleichung umgeschrieben werden ($\Delta P \sim 0$) (Rastogi, 2019). Hierbei wird zum besseren Verständnis der osmotische Differenzdruck in die zwei Teile, osmotischer Druck der Zug bzw. der Feed-Lösung aufgespalten.

$$J_W = A_K * \Delta\pi = A_K(\pi_d - \pi_f)$$

Formel 13 Adaptierte Formel für die Beschreibung des Vorwärts Osmose Prozesses.

Wie in Formel 13 angeführt, kann der osmotische Druck bei Mischungen bzw. Mehrkomponentensystem laut dem van't Hoff'schen Gesetz beschrieben werden (Feher, 2017). Diese Formel dient zur Berechnung des theoretischen osmotischen Druckes.

$$\pi = R * T * \sum_{i=1}^n C_s^i$$

Formel 14 Osmotischer Druck nach van 't Hoff'schem Gesetz

Konzentrationsfaktor des Analyten s, praktisch $K_{pr_n} = \frac{c_{n_s} - c_{0_s}}{c_{0_s}}$

Formel 15 Konzentrationsfaktor, praktisch

Diese Formel 14 stellt somit die Praktische Aufkonzentrierung des Analyten s im Feed dar. Dazu wird die die Startkonzentration von der Endkonzentration an Feed im jeweiligen Knoten abgezogen und auf die Startkonzentration des Prozesses bezogen.

Konzentrationsfaktor des Analyten s, theoretisch $K_{th_n} = \frac{\frac{m_{f_{0z}}}{V_{n1}} - c_{0_s}}{c_{0_s}}$

Formel 16 Konzentrationsfaktor, theoretisch

Der Konzentrationsfaktor theoretisch, stellt jenen Faktor der Aufkonzentrierung dar, welcher sich durch die reine Entfernung von Wasser aus der Feed-Lösung ergeben würde. Es wird die Startkonzentration von der Endkonzentration, welche sich bei reiner Entfernung von Wasser ergeben würde, abgezogen und auf die Startkonzentration bezogen. Eine Aussagekraft haben der theoretische und praktische Konzentrationsfaktor nur in Kombination.

Die vorhergehenden Formel wurden (wenn nicht anders angeführt) aus Ferby et al. (2020) bzw. der supplementary Infos dieser Literatur adaptiert bzw. selbst hergeleitet.

¹ C_s in osmol/L ; hier wird nur die Konzentration welche osmotisch aktiv ist gezählt, die ihrerseits wieder in mol/L angegeben werden kann und somit einheitenkonsistent ist

5.4 Versuchsaufbau und Durchführung

Im Folgenden werden die für die Versuche verwendeten Anlagen dargestellt. Ziel des Versuchsaufbaus ist es Versuche durchführen zu können, um die Fragestellungen dieser Arbeit zu beantworten. Die Grundsätzliche Funktionsweise besteht darin, dass die Feed-Lösung, mittels Schlauchpumpe in das VO Modul geleitet wird. Im Gegenstrom wird die Zuglösung von einer anderen Schlauchpumpe in das VO Modul geleitet. Aus der Feed-Lösung wird aufgrund des geringeren osmotischen Druckes Wasser entzogen. Das entzogene Wasser gelangt durch die Membran und verdünnt die Zuglösung auf der anderen Seite der Membran. Beide Lösungen werden anschließend in zwei Separate Behälter geleitet. Zu Beginn und am Ende werden Teilvolumina entnommen um die notwendigen Analysen durchzuführen.

Der in Abbildung 7 abgebildete orange Behälter stellt den Behälter B1 aus Abbildung 8 dar. Von diesem Behälter wird die Zuglösung durch das Membranmodul geleitet (helblauer Pfeil), die Zuglösung dazu im Gegenstrom (dunkelblauer Pfeil) durch das Modul geleitet. Die Zuglösung wird dabei verdünnt und der Feed-Lösung Wasser entzogen.

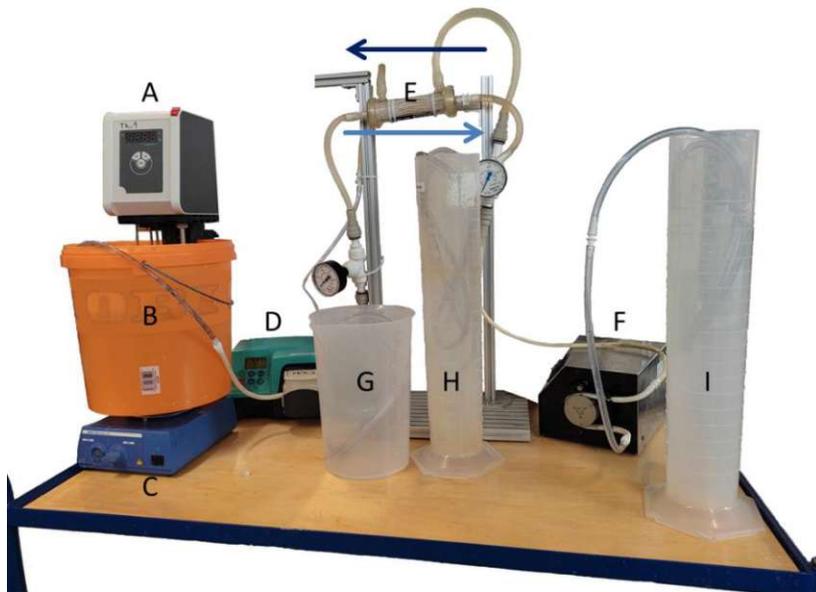


Abbildung 7 Foto des Versuchsaufbaues der Vorwärtsosmose-Anlage

In Abbildung 7 sind folgende Teile der Anlage abgebildet (A) Heizung mit integrierter Umwälzpumpe; (B) B1 (vgl. Abbildung 8); (C) Magnetrührer; (D) Schlauchpumpe (Watson) (vgl. 5 Material und Methoden); (E) Membranmodul; (F) Schlauchpumpe (Ismatec); (G) B4; (H) B3; (I) B2

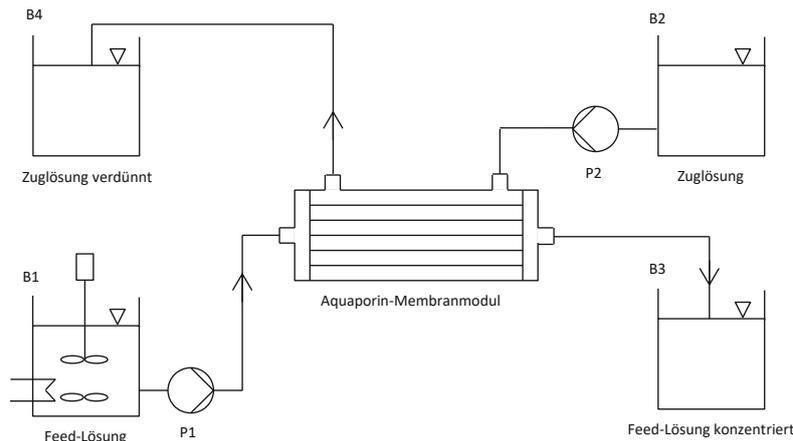


Abbildung 8 R&I-Schema der Versuchsanlage

In Abbildung 8 ist der Versuchsaufbau als R & I-Schema dargestellt. Der im Behälter B1 dargestellte Rührer symbolisiert die Kombination aus Umwälzpumpe, welche mittels eines Thermostats in der Heizung verbaut ist, und Magnetrührer.

Die Endvolumina wurden mittels einer Waage ermittelt und die Dichte 1 kg/L zu Grunde gelegt. Dies wird damit begründet, dass das Gewicht der in den Lösungen gelösten Stoffe im Vergleich zu der Masse des Wassers vernachlässigbar ist. Weiter ist zu beachten, dass die Messung mittels Waage genauer ist als die Ermittlung von Volumina.

5.4.1 Auslitern

Am Beginn jedes Versuchstages wurden die Fördermengen der Schlauchquetschpumpe jeweils durch auslitern bestimmt und jeweils die Fördermengen eingestellt. Es wurden für alle Versuche dieselben Durchflüsse eingestellt. Wie vom Membranmodulhersteller angegeben, wurde der Volumenstrom der Zuglösung (P2) auf 15 L/h und jener der Feedseite mit 25 L/h eingestellt. Die Schwankungen über einen Messtag waren durchaus beträchtlich. Gegenüber den Arbeiten von Ramsbacher (Ramsbacher, 2023) wurden größere Volumina gewählt, damit die Versuchsdauer verlängert werden konnte, und An- und Abfahrvorgänge einen geringeren Einfluss auf die Ergebnisse des Versuches haben. Die Volumina der Zug- und der Feedlösung haben in keinem Versuch 2L unterschritten. Zum Auslitern wurde jeweils die Zeit erfasst welche die Pumpe P1 für 2L respektive P2 für 1L benötigte.

5.4.2 Herstellung Zuglösungen

Für die Herstellung der Zuglösung wurde immer deionisiertes Wasser verwendet. Dieses wurde mit der in Abbildung 7 abgebildeten Heizung auf die entsprechende Versuchstemperatur gebracht. Da nur eine Heizung zur Verfügung stand, wurde diese jeweils beim Wechsel von Feed und Zuglösungsbeheizung gespült, um Kreuzkontamination der Feed- und der Zug-Lösung hintan zu halten.

Bei der Herstellung der Zuglösungen wurde die benötigte Menge an NaCl eingewogen bzw. für geringste Mengen an NH_4-N auf eine hergestellte Stammlösung (15 mg/L NH_4-N), welche aus NH_4Cl hergestellt wurde zurückgegriffen. Die Gesamtkonzentration wurde immer (außer bei 0,5 bzw. 1,5 mol/L NaCl) auf 1 mol/L (Ammonium und Zuglösungssalz) gesetzt um die Vergleichbarkeit auf die Menge der involvierten Ionenspezies gleich zu halten (bei Natriumchlorid als Zuglösung). Die eingesetzten Zuglösungen per durchgeführtem Versuch sind in Tabelle 13 im Anhang aufgelistet.

Tabelle 4 Konzentrationen und Van't Hoff Faktoren der untersuchten Salze für die Zuglösung

| Zuglösung | Konzentration | Idealer van't Hoff Faktor | Realer van't Hoff Faktor |
|--|---------------|---------------------------|--------------------------|
| <i>NaCl</i> | 1 mol/L | 2 | 1,86 ^[a] |
| <i>MgCl₂</i> | 1 mol/L | 3 | 2,67 ^[a] |
| <i>MgSO₄</i> | 1 mol/L | 2 | 1,16 ^[a] |
| <i>NH₄Cl</i> | 1 mol/L | 2 | 1,9 ^[b] |
| [a]: (Feher, 2017); [b]: (Meng et al., 2020) | | | |

Die benötigte Menge an Stammlösung wurde in ein vorgelegtes Volumen an Deionat pipettiert. Um ein vollständiges Lösen des Salzes der Zuglösung zu gewährleisten, wurde die Lösung gerührt bzw. zwischen zwei Behältern wechselweise transferiert und anschließend im Messzylinder auf das gewünschte Volumen aufgefüllt. Bei der Herstellung von größeren Mengen an Zuglösung wurde gleich verfahren. Zur Bestimmung der Volumina wurde ein 2 L Messzylinder ($\pm 20\text{mL}$ bei 20°C) verwendet.

In Tabelle 4 sind die Idealen- und Realen-van't Hoff Faktoren für die verwendeten Salze angeführt. Es ist dabei zu beachten, dass die realen nicht nur eine Funktion des Salzes sind, sondern auch der Konzentrationen.

5.4.3 Herstellung Feed-Lösungen

Als Feed-Lösungen wurde entweder Deionat mit synthetischem Abwasser, oder der reale Ablauf der hauseigenen Versuchskläranlage bzw. Trübwasser aus der Schlammwässerung der kommunalen Kläranlage Klosterneuburg verwendet. Nähere Informationen zu den eingesetzten Feed-Lösungen sind unter Tabelle 12 im Anhang zu finden. Abbildung 9 zeigt das Nachklärbecken der Versuchskläranlage (A), von welchem Ablauf in die Ultrafiltrationsanlage(B) transportiert wurde um vorgereinigt zu werden (für die Daten der Anlage vgl. 5 Material und Methoden).

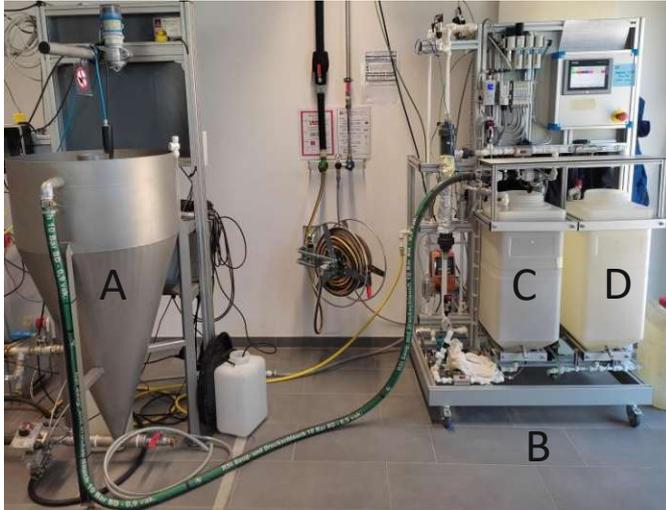


Abbildung 9 Nachklärbecken der Versuchskläranlage (A) und Ultrafiltrationsanlage (B) mit Vorlagebehälter(C) und Permeatbehälter (D)

5.4.4 Realproben

Die realen Proben (Trübwasser und Ablauf) wurden mit Hilfe der Ultrafiltrationsanlage (Abbildung 9) vorfiltriert um Ablagerungen in dem Vorwärtsosmose-Membranmodul gering zu halten. Die Ultrafiltration erfolgte im Kreuzstrom mit zeitlich gesteuertem Backflush.

5.4.5 Synthetisches Abwasser

Die Herstellung eines synthetischen Abwassers (Ablauf) folgte dem Ansatz, mit möglichst geringem Aufwand eine Probe herzustellen, welche eine im Vergleich zu realen Proben ähnliche Konzentrationsbereich von Nährstoffen sowie aus Huminstoffen bestehende organische Matrix aufweist (vgl. Tabelle 5). Die gewählten Konzentrationen lehnen sich an die Ablaufdaten der Versuchskläranlage an.

Tabelle 5 Zusammensetzung synthetischer Ablauf

| | |
|---------------------|--------------------------|
| 1 mg/L $NH_4 - N$ | In Form von NH_4Cl |
| 0,5mg/L $PO_4 - P$ | In Form von KH_2PO_4 |
| 4,5 mg/L $NO_x - N$ | In Form von $NaNO_3$ |
| 10 mg/L DOC | In Form von Huminstoffen |

Die Beziehung zwischen DOC zu Huminstoffen wurde aus Rohdaten der Arbeit Ramsbacher (2023) bezogen. Der pH-Wert der maximalen Löslichkeit war durch institutsinterne Versuche bekannt. Bei der Herstellung der Stammlösungen für jeweils 48 L Feed-Lösung wurden zu allererst die Huminstoffe „gelöst“. Dazu wurden diese in Deionat bzw. Wasser dispergiert und die Lösung unter Rühren mit einer 1 mol/L NaOH Lösung auf pH 9 gestellt. Dabei war zu beobachten, dass beim Lösen von Huminstoffen Base verbraucht wurde und diese kontinuierlich zu dosiert werden musste. Anschließend wurden die restlichen Komponenten zugegeben und gelöst.

Die Verwendung eines Ultraschallbades zur „Lösung“ (Mischung Suspension/Lösung) der Huminstoffe hat sich als hilfreich erwiesen (Abbildung 10). Aus der Abbildung ist erkennbar, dass es bei einem Weglassen der Verwendung des Ultraschallbades zur Bildung einer kolloidalen Suspension und nicht zum Auflösen der Huminstoffe kommt.



Abbildung 10 Feed-Seite des VO-Moduls nach dem Versuch Nr. 38 (links) und Nr. 39 (rechts) (NaCl+1mg/L NH₄-N[Ⓢ] A; vgl. Tabelle 13) beim linken wurde kein Ultraschallbad zum Lösen verwendet.



Abbildung 11 Abgesetzte Huminstoffe in einem Probenröhrchen (links); Niederschlag von Huminstoffen im Behälter B1

Die Bildung einer ungelösten Huminsäurefraktion, die zu partikulären Niederschlägen führt, war generell ein Thema. Wie in Abbildung 11 rechts zu erkennen, befindet sich in der Mitte des Feedbehälters (B1 Abbildung 7), an jener Stelle, an welcher sich der Magnetfisch (nach dem Abschalten) befunden hat, kein Niederschlag. Dieser hat sich erst nach dem Ausschalten des Rührers gebildet. In Abbildung 11 links ist die Ausbildung eines Niederschlages bei einer gezogenen Probe zu sehen. Das Verhindern des Absetzens der Suspension und die Sicherstellung einer homogenen Temperaturverteilung über die Höhe des Behälters waren schließlich ausschlaggebend, dass neben der Heizung mit integrierter Umwälzpumpe im unteren Bereich des Behälters noch ein zusätzlicher Rührer installiert wurde. Ein weiterer Vorteil der zusätzlichen Durchmischung ist die Vermeidung von Schichtungen mit unterschiedlicher Konzentration.

5.5 Verschaltungen der Anlage

Zur Durchführung der Versuche wurden zwei verschiedene Modi gewählt (siehe Abbildung 12 und Abbildung 13). Ein „Kasten“ (K1 – K3) stellt dabei einen Knotenpunkt in Analogie zu Kirchhoff'schen Knotenregel dar.

In Abbildung 12 ist die im Folgenden als „Verdünnungsmodus“ bezeichnete Verschaltung dargestellt. Damit wurde versucht, mit einer möglichst geringen Salzmenge möglichst viele Messpunkte zu generieren und die Veränderungen der Transportvorgänge zu erfassen. Bei diesem Modus wurde ständig frische Feed-Lösung eingeführt, wobei die Zuglösung konstant gehalten wurde. Das Volumen an Zuglösung wurde dadurch konstant gehalten, dass der über 2 L gehende Teil der verdünnten Zuglösung verworfen wurde. Dadurch wurde entlang der Versuchsreihe eine abnehmende osmotische Druckdifferenz generiert, die zu einem abnehmenden transmembranen Wasserflux führt. Es wurden somit 2 L Zuglösung und in ausreichendem Ausmaß Feed-Lösung verwendet. Dadurch wurden annähernd dieselben Zeitdauern für die Versuche je Stufe (K_n) erreicht.

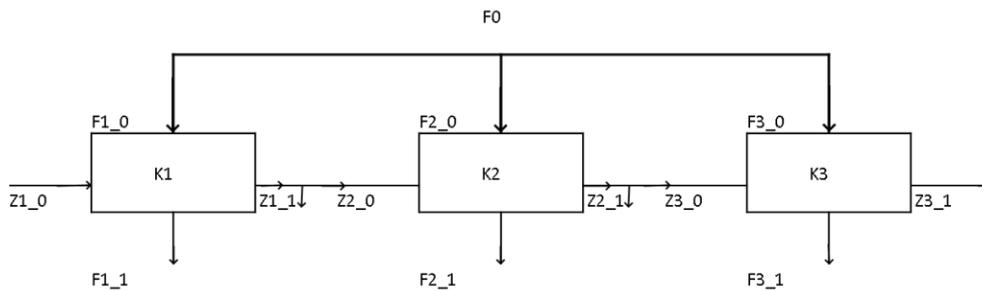


Abbildung 12 Verschaltungsmodus der Anlage im Zuglösung-Verdünnungsmodus

Die im Folgenden als „Konzentrationsmodus“ bezeichnete Verschaltung ist in Abbildung 13 dargestellt. Bei diesem Modus wurde ständig frische Zuglösung eingeführt, wobei als Feed des n-ten Durchlaufs, das Retentat des Knotenpunkts n-1 verwendet wurde. Bei mehreren Versuchen wurde diese um K4 bzw. bis K6 erweitert (Abbildung 13). Die Dauer der einzelnen Versuchsschritte nahm kontinuierlich ab, da der begrenzende Faktor hier der abnehmende Volumen des Retentats darstellte. Zuglösung wurde in diesem Modus unbegrenzt zur Verfügung gestellt.

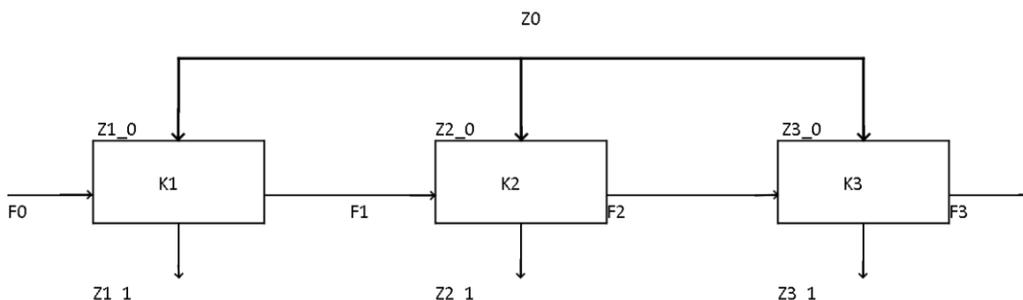


Abbildung 13 Verschaltung der Anlage im Feedlösung-Konzentrationsmodus

Bei der gewählten Berechnung des Rückhaltes (vgl. Abbildung 25) muss zwischen den Konzentrationsmodus und dem Verdünnungsmodus unterschieden werden. Beim Konzentrationsmodus stellt die Bezugsgröße die Ausgangsmasse an Analyten im Feed und im Verdünnungsmodus die Ausgangsmasse an Analyten im Feed des jeweiligen Durchlauf dar (vgl. Formel 4 & Formel 5). Diese Vorgangsweise wurde so gewählt, da ein Bezug auf eine Ausgangsmasse im Verdünnungsmodus nicht sinnvoll ist und dies nur im Konzentrationsmodus Sinn macht.

5.6 Zählrichtung der Substanzfluxe

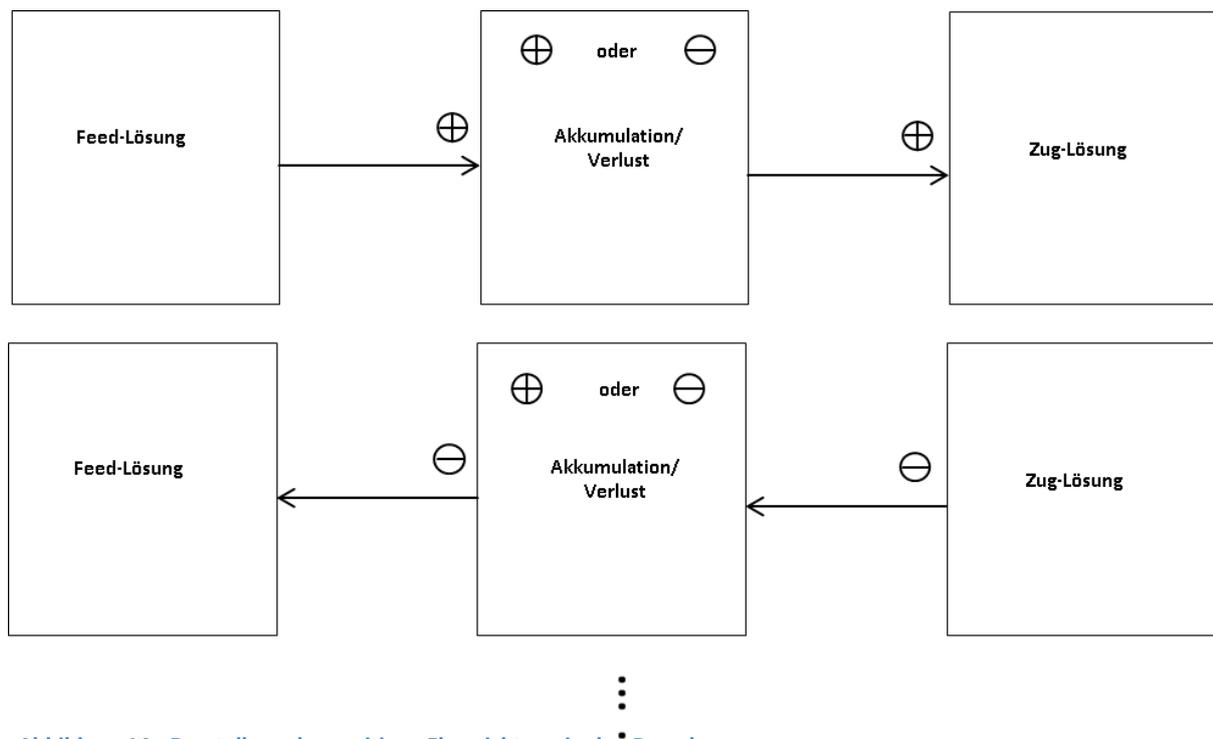


Abbildung 14 Darstellung der positiven Flussrichtung in den Berechnungen.

In der VO kommt es zu einem transmembranen Wasserflux von der Feed-Seite zur Zug-Seite, wobei die gelösten Substanzen idealerweise im jeweiligen Bereich – Feed oder Zug – zurückgehalten werden. Kommt es jedoch zu einem Substanzflux (J_s), sind die unterschiedlichen Flüsse in Abbildung 14 dargestellt. Dabei wird eine positive und eine negative Zählrichtung gegenübergestellt. Die positive Zählrichtung geht somit von einem Fluss von der Feed-Lösung zur Zug-Lösung. Der Akkumulations/Verlust-Block, welcher die Membran darstellt, zeigt die Differenz zwischen dem Stoffstrom der Feed-Lösung und der Zug-Lösung (dies beinhaltet des Weiteren alle Fehler/Schwankungen der Bilanzierung sowie der Analytik). Ein positives Vorzeichen deutet hier auf eine Akkumulation, Anlagerung (z.B. Adsorption an der Membran bzw. Behälter) oder ein Vorliegen des Analyten in einer nicht detektierbaren Form hin (bzw. werden alle Fehler hier als solche der Analytik akkumuliert). Ein negatives Vorzeichen deutet darauf hin, dass dieser Block als eine Art Quelle fungiert. Dabei ist die Summe der einströmenden Stoffströme geringer als die der ausfließenden.

5.7 Versuchsdurchführung

Die zuvor hergestellte Zuglösung und Feedlösung wurden in die dafür vorgesehenen Behälter gefüllt und so gut als möglich auf 25°C temperiert. Vor und nach dem Versuch wurden die Leitfähigkeit und der pH-Wert ermittelt. Bei den Versuchen im Verdünnungsmodus wurden nur 2 L der verdünnten Zuglösung für den nächsten Versuch verwendet. Im Konzentrationsmodus wurde die gesamte Feedlösung (ohne die für die Probennahme notwendigen Volumina) komplett mit frischer Zuglösung aufkonzentriert. In diesem Modus wurden als Feed-Lösung 10 L vorgelegt und konzentriert.

6 Ergebnisse

Zu Beginn wurden Versuche zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit der Membran durchgeführt. In der Folge, Versuche zur Erörterung des Ammontransportes im Verdünnungsmodus. Anschließend wurden Versuche im Konzentrationmodus mit Ablauf bzw. Trübwasser der Kläranlage durchgeführt, sowie mit anderen Zugsalzen (vgl. Tabelle 13 & Tabelle 12)

Struktur dieses Abschnittes

- Error Bars (grundlegende Aussagen zu den Experimenten)
- Transmembraner Wasserflux (Wassertransportraten aller Experimente)
- Massenbilanzen (Wiederfindung der gemessenen Analyten)
- Ammoniumflux (verschiedene Experimente zur Erörterung des Transportes von Ammonium)
- Rückhalt von Nährstoffen (N und P)

Die für die Versuche verwendeten Abkürzungen bestehen aus der Konzentration des verwendeten Zugsalzes (ohne Bezeichnung 1mol/L), der Konzentration an NH_4-N in der Zuglösung und der verwendeten Feed-Lösung (1), des Weiteren einem Zusatz _K im Falle der Aufkonzentrierungsversuche, wenn mehr als dreimal auf konzentriert wurde.

6.1 Error Bars

Die Höhe der Error Bars ergibt sich daraus, dass zwei mehrstufige Experimente je Stufe miteinander verglichen werden und durch den zeitlichen unterschiedlichen Verlauf der Experimente schon per se ein Unterschied entsteht. Dies führt zu einem erhöhten Fehler. Zu beachten ist, dass jegliche Konzentrationsänderungen durch Adsorption, Fouling, Desorption im Modul sowie Fehler/Schwankungen in der Analytik im Differenz Term zusammengefasst werden. Der Differenzterm entsteht rein durch die Bilanzierung (vgl. Akkumulation/Verlust Block in Abbildung 14 bzw. exemplarisch Abbildung 17 den Differenz Balken, diese stellen beide ein und dass selbe dar).

6.2 Transmembraner Wasserfluss

In Abbildung 15 werden die LMH aller verwerteten Versuche dargestellt. Die Ausgangswerte wurden mittels Wägung ermittelt und der LMH unter Verwendung der Formel 5 ausgewertet.

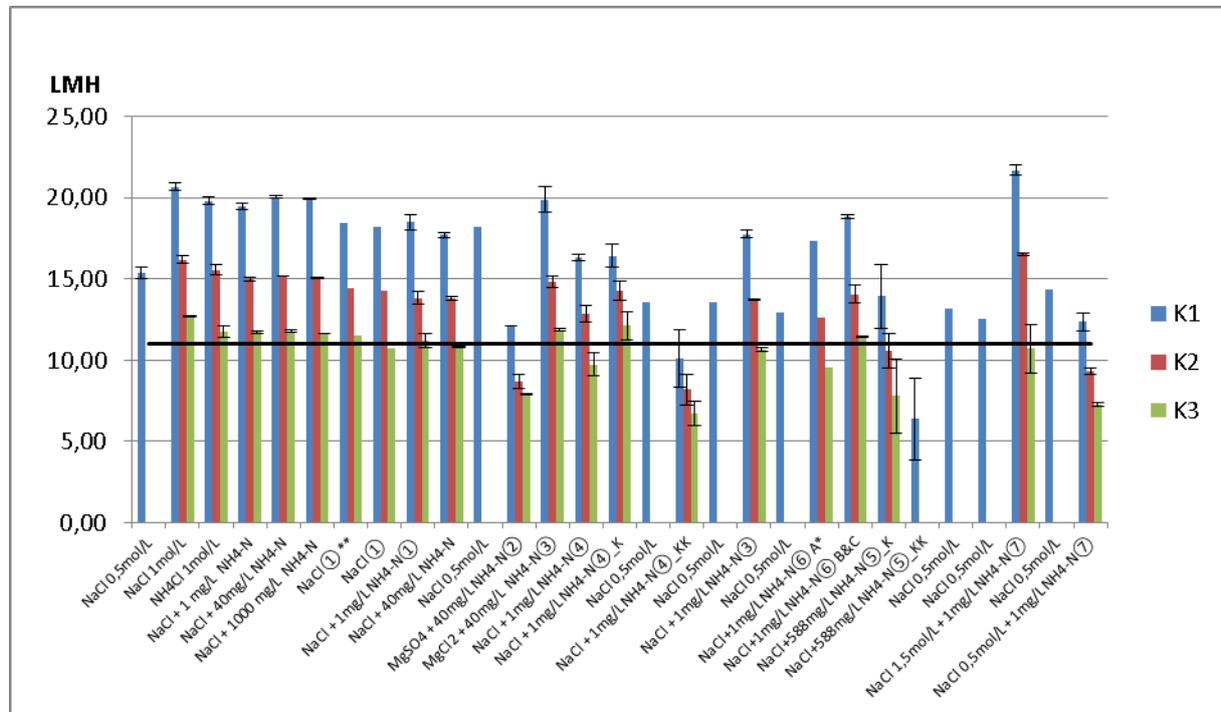


Abbildung 15 Zusammenfassung des Wasserflux über alle durchgeführten Experimente [** vgl Feed Konz. ; * vgl. Foto Abbildung 10 (rechts)]

In Abbildung 15 ist eine Zusammenfassung aller Wasserfluxe der verschiedenen Versuche dargestellt. Die NaCl 0,5 mol/L Versuche wurden durchgeführt, um die Membranspezifikationen laut Hersteller zu kontrollieren. Dies diente der Qualitätskontrolle, ob es über die Versuche hinweg zu einer Veränderung der Ausgangsbedingungen kam. Die Linie 11 LMH zeigt dass mindest-Soll des Herstellers bei 0,5 mol/L NaCl Zuglösung und Deionat als Feed an, sowie 15L/H Zuglösungs-Volumenstrom & 25L/H Feed-Lösungs-Volumenstrom. Die Balken wurden bei Mehrfachversuchen durch Berechnung des Mittelwertes zusammengefasst, die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung aus mindestens zwei Replikaten (Duplikaten) dar. Die Abfolge der Versuche ist chronologisch entsprechend der Durchführungsreihenfolge von links nach rechts geordnet.

6.4 Ammoniumflux

Die Daten in Abbildung 17 und Abbildung 18 wurden mittels ausgewogener Massen an Lösung und der Stoffanalysen berechnet (Formel 6), unter Zuhilfenahme der nach in Abbildung 14 dargestellten Bilanzierungsmethode bilanziert. Es handelt sich hier um die jeweils selben Verdünnungsversuche. Die mit Linien verbundenen Punkte liegen auf der Sekundärachse. (Die Fehlerbalken wurde bei den auf der Sekundärachse liegenden Datenpunkten aufgrund der Übersichtlichkeit eingespart.)

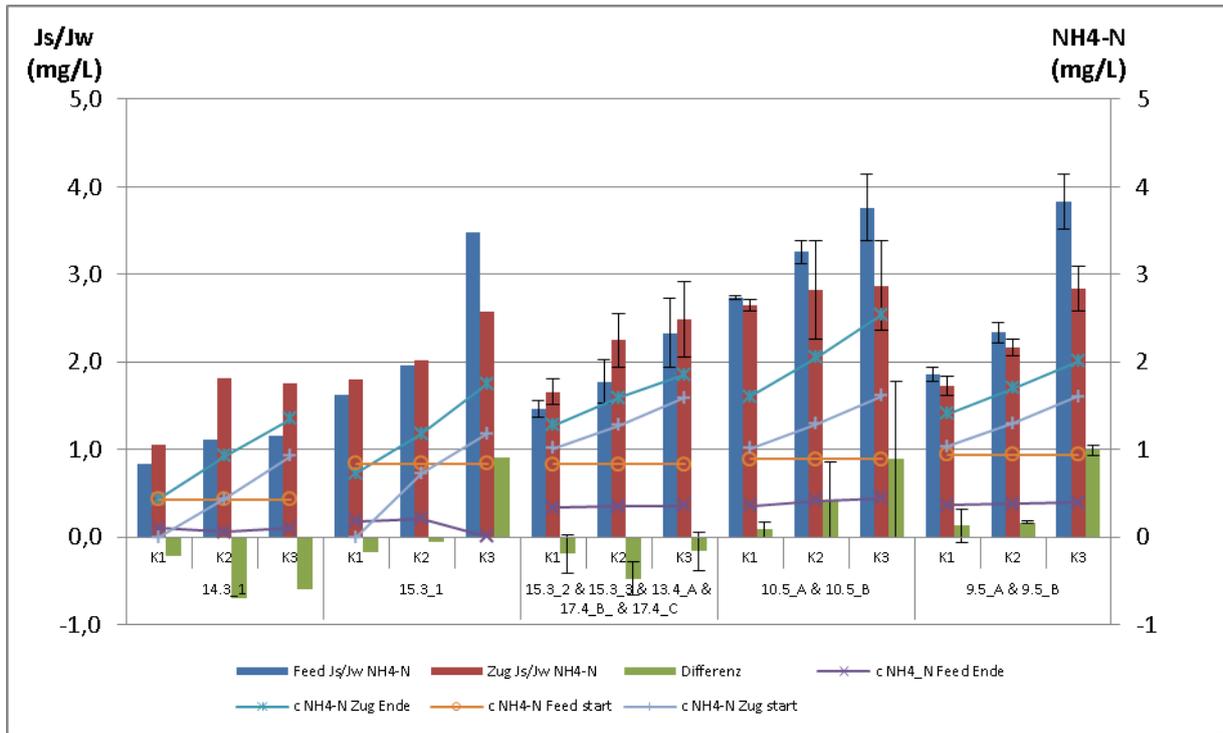


Abbildung 17 Übersicht über die Experimente zur Ermittlung des Transportmechanismus des Ammoniums.

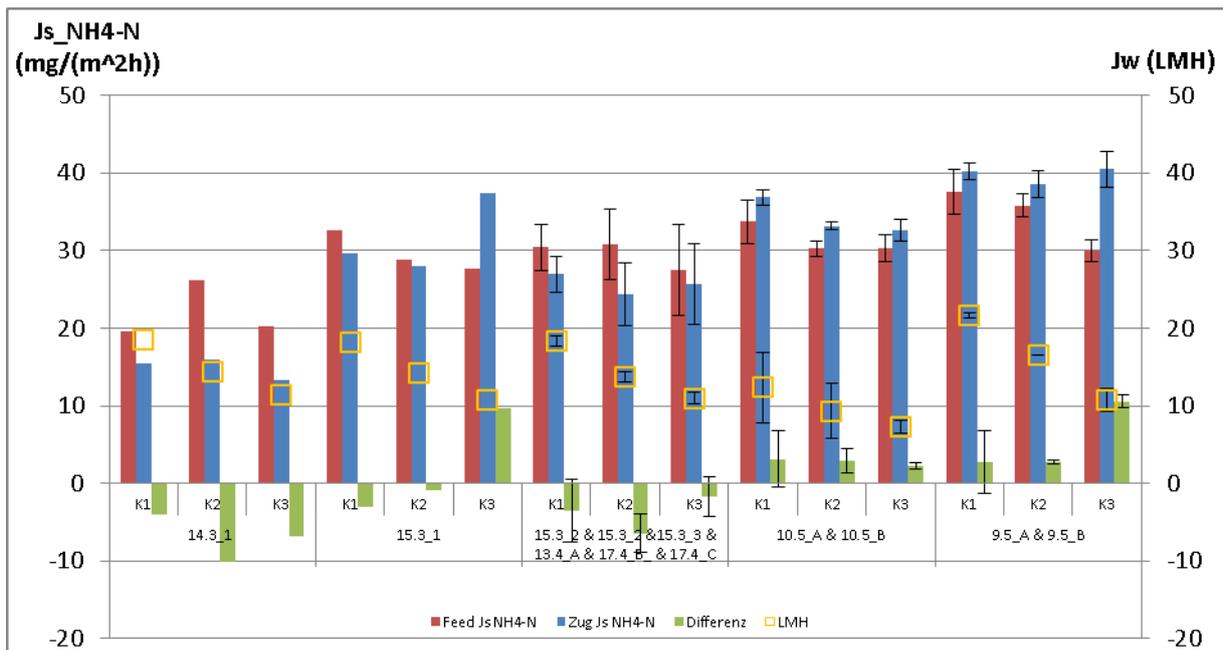


Abbildung 18 Übersicht über die Experimente zur Ermittlung des Transportmechanismus des Ammoniums. (LMH /ungefüllte Quadrate auf Sekundärachse)

In den Abbildung 17 und Abbildung 18, welche dieselben Experimente darstellen wurden die Zuglösungen laut Tabelle 6 verwendet. Die Zahl bei „Zuglösung/Feed Referenz“ gibt die verwendete Feed-Lösung an, welche Tabelle 12 zu entnehmen ist. Die Aufschlüsselung aller Experimente ist in Tabelle 13 zu finden.

Tabelle 6 Auszug aus Tabelle 13

| Nr. | Bezeichnung | Zuglösung/Feed Referenz | Zuglösung NH ₄ -N Gehalt | Feedlösung | Modus |
|-----|-------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------|------------------|
| 16 | 14.3_1 | NaCl ① | | 1mg/L NH ₄ -Syn | Verdünnungsmodus |
| 17 | 15.3_1 | NaCl ① | | 1mg/L NH ₄ -Syn | Verdünnungsmodus |
| 18 | 15.3_2 | NaCl ① | 1 mg/L | 1mg/L NH ₄ -Syn | Verdünnungsmodus |
| 19 | 15.3_3 | NaCl ① | 1 mg/L | 1mg/L NH ₄ -Syn | Verdünnungsmodus |
| 38 | 13.4_A | NaCl ⑥ | 1 mg/L | 1mg/L NH ₄ -Syn | Verdünnungsmodus |
| 39 | 17.4_B_ | NaCl ⑥ | 1 mg/L | 1mg/L NH ₄ -Syn | Verdünnungsmodus |
| 40 | 17.4_C | NaCl ⑥ | 1 mg/L | 1mg/L NH ₄ -Syn | Verdünnungsmodus |
| 47 | 9.5_A | NaCl 1,5mol/L ⑦ | 1 mg/L | 1mg/L NH ₄ -Syn | Verdünnungsmodus |
| 48 | 9.5_B | NaCl 1,5mol/L ⑦ | 1 mg/L | 1mg/L NH ₄ -Syn | Verdünnungsmodus |
| 50 | 10.5_A | NaCl 0,5mol/L ⑦ | 1 mg/L | 1mg/L NH ₄ -Syn | Verdünnungsmodus |
| 51 | 10.5_B | NaCl 0,5mol/L ⑦ | 1 mg/L | 1mg/L NH ₄ -Syn | Verdünnungsmodus |

Die verwendete Feed-Lösung hatte jeweils annähernd gleiche Zusammensetzung (vgl. Tabelle 5 bzw. Tabelle 12) (außer bei Versuch 14.3_1 die halbe Konzentration, da aus der Stammlösung weniger entnommen wurde). Alle Versuche wurden im Verdünnungsmodus gemacht (vgl. Abbildung 12).

In Abbildung 17 ist auf der Y-Achse der spezifische Fluss an NH_4 -N aufgetragen, bei Abbildung 18 wird auf der Y-Achse nur der Fluss an NH_4 -N aufgetragen. Es wurde eine Massenbilanz über die Feed- und Zug-Seite erzeugt, der dabei auftretende Fehler wird in der „Differenz“ dargestellt.

Zusätzlich sind die transmembrane Wasserfluxe (J_w) in Abbildung 18 und die Start- und Endkonzentrationen in Zug- und Feed-Lösung in Abbildung 17 auf der Sekundärachse aufgetragen. Da im Verdünnungsmodus immer frische Zuglösung verwendet wurde, ist der Startwert der Feed-Lösung (Konz. NH_4 -N) konstant.

In Abbildung 19 und den folgenden in diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Konzentrationsversuche (Verschaltung laut Abbildung 13) der realen Proben, Trübwasser und Ablauf aufgetragen. Diese wurden mittel der VO Anlage auf konzentriert. Dabei werden dieselben Daten in unterschiedlichen Arten dargestellt um ein möglichst vollständiges Bild der ablaufenden Prozesse zu zeichnen. Die dargestellten Ergebnisse wurden mittels Formel 3 und Formel 9 berechnet.

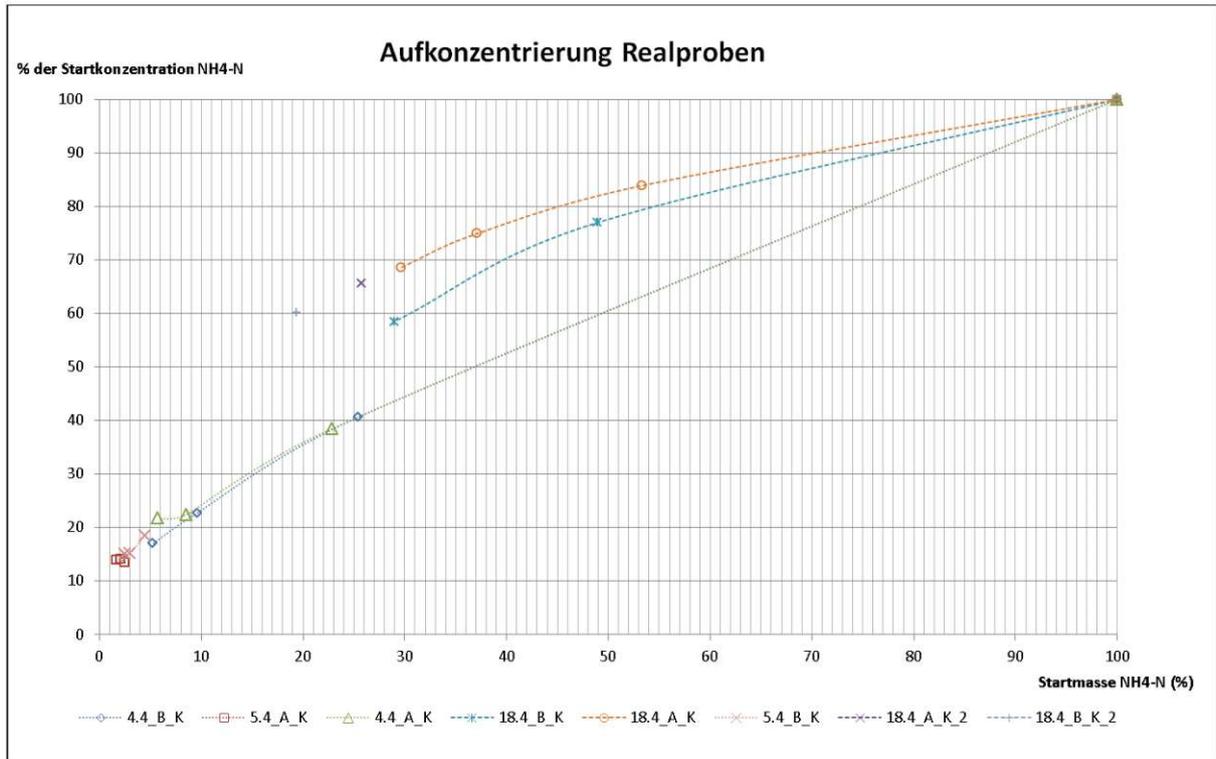


Abbildung 19 Verlust an NH₄-N bei der Aufkonzentrierung von Trübwasser bzw. Ablauf der Kläranlage

In Abbildung 19 sind die Konzentration und die Massen an NH₄-N des aufkonzentrierten Trübwassers (strichlinierte Linie) und die des Ablaufes der Versuchskläranlage (punktierter Linien) gegenüber deren Masseänderung aufgetragen. Die Masse bzw. Konzentration am Anfang stellt den Bezugspunkt dar. Die Differenz zwischen zwei Datenpunkten stellt den relativen Verlust an Masse bzw. Konzentration bezogen auf den Startwert dar.

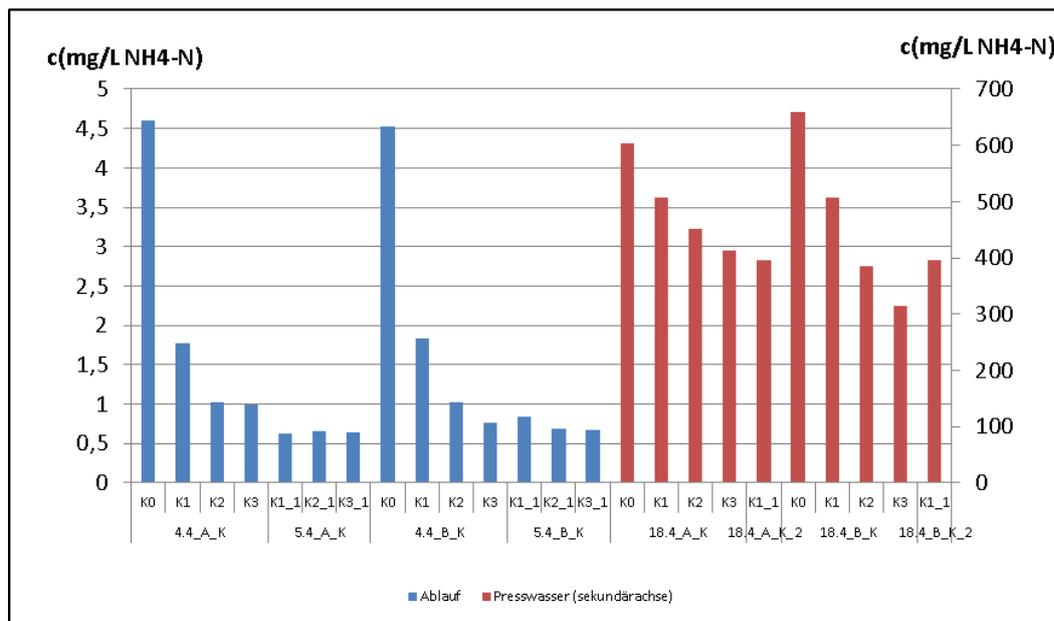


Abbildung 20 Übersicht über den Verlauf der Konzentrationen an NH₄-N in den aufkonzentrierten Realproben.

In Abbildung 20 ist der Verlauf der Konzentrationen an NH_4-N . Dies ist als zusätzliche Interpretationshilfe für Abbildung 19 gedacht. Dieses Diagramm liefert nämlich noch die Zusatzinformation auf welchem Konzentrationslevel sich die Versuche sich bewegt haben.

In den folgenden Abbildungen 20 bis 23, sind die Veränderungen der Konzentrationen bei den Versuchen der Aufkonzentrierung von Realproben aufgetragen, dabei ist sowohl die anfängliche Konzentration, sowie die jeweiligen Endkonzentrationen auf der Feed und der Zugseite aufgetragen

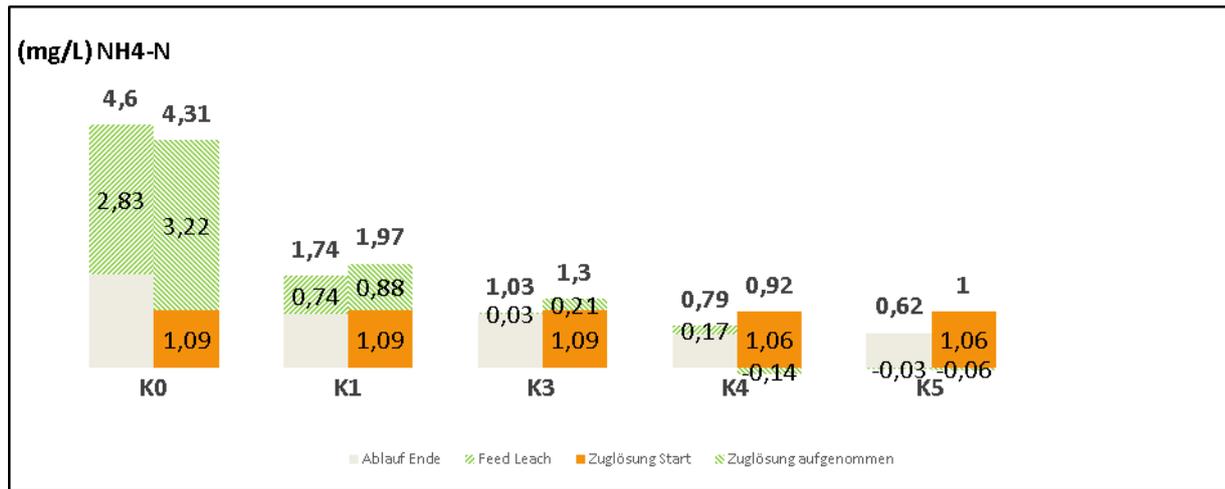


Abbildung 21 Ausschnitt aus dem Verlauf der Konzentrationen NH_4-N auf der Feed- und Zuglösungsseite der Ablaufproben. (4.4_A_K & 5.4_A_K)

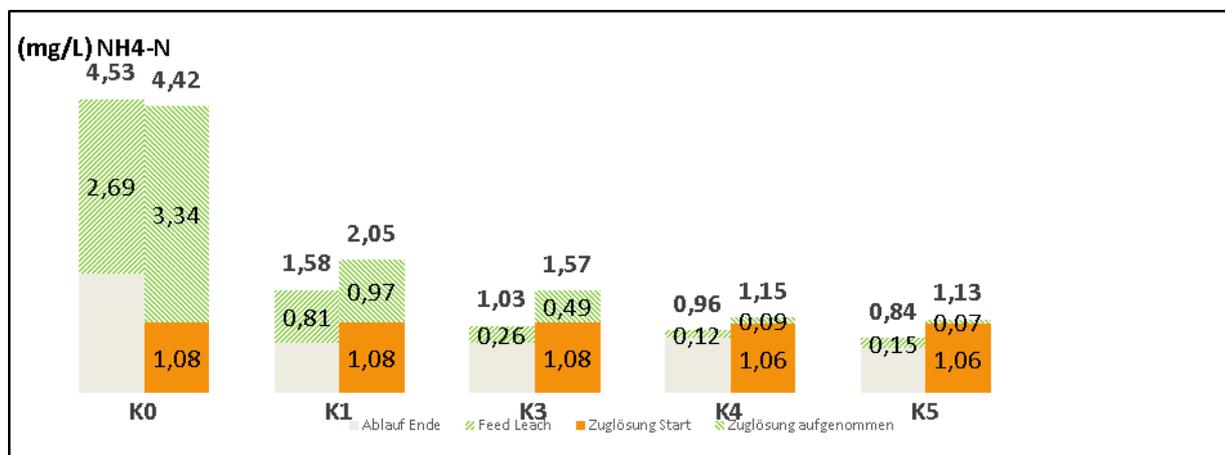


Abbildung 22 Ausschnitt aus dem Verlauf der NH_4-N Konzentrationen auf der Feed- und Zuglösungsseite der Ablaufproben. (4.4_B_K & 5.4_B_K)

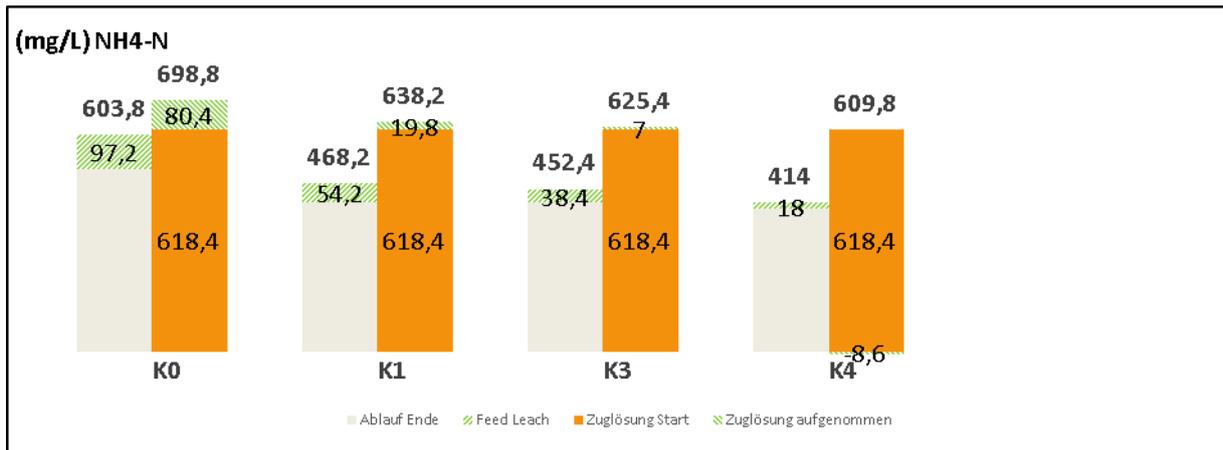


Abbildung 23 Verlauf der NH_4-N Konzentrationen auf der Feed- und Zuglösungsseite der Trübwasserproben. (18.4_A_K & 18.4_A_K_2)

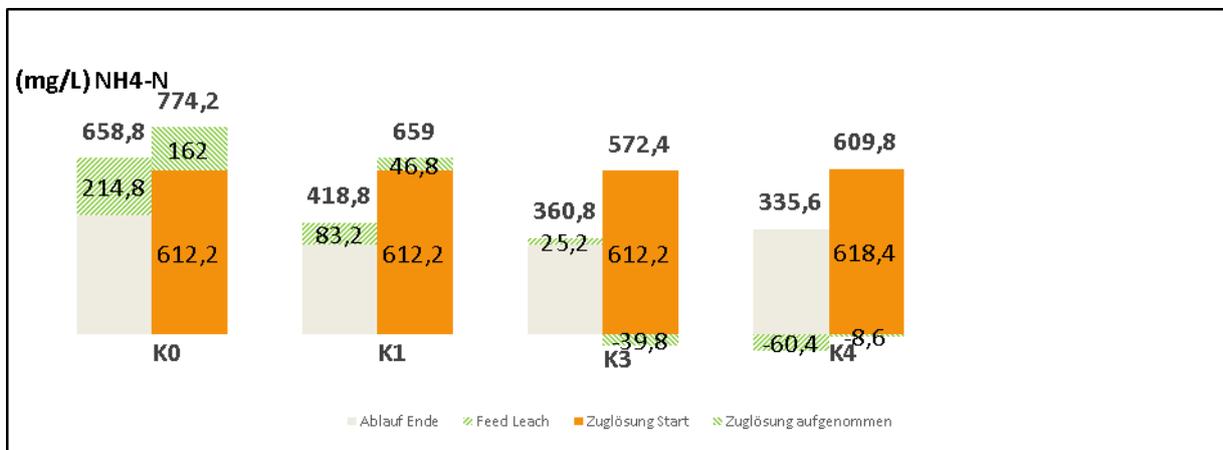


Abbildung 24 Verlauf der NH_4-N Konzentrationen auf der Feed- und Zuglösungsseite der Trübwasserproben. (18.4_B_K & 18.4_B_K_2)

In Abbildung 21, Abbildung 22, Abbildung 23, und Abbildung 24 ist der Verlauf der NH_4-N Konzentration auf der Feed- und der Zug-Seite zu sehen (Aufkonzentrierungsversuche vgl. Tabelle 13). Dabei stellt die Summe der linken Balken die gesamte NH_4-N Konzentration in der Feedlösung zu Beginn des Versuchs (fett formatiert) dar und der im Versuch in die Zuglösung permeierte Anteil schraffiert dargestellt wird. In Analogie dazu, stellen die orangenen Balken die gesamte NH_4-N Konzentration in der Zuglösung zu Beginn dar (Wert im orangenen Balken = Startkonzentration der Zuglösung) und der schraffierte Balken den aus der Feedlösung aufgenommenen Anteil. Der Zahlenwert über dem rechten Balken nennt die Endkonzentration der Zuglösung (fett formatiert). Bei einem positiven Wert wird der schraffierte Bereich auf der Feed-Seite der Feed-Lösung entzogen und der Zug-Lösung zugeführt, bei einem negativen Wert erfolgt der Transport in die andere Richtung. Relativ kleine Messwerte (Differenz zwischen Messwert der Start- und Endkonzentration) weisen aufgrund der Analysenmethode eine gewisse Unsicherheit auf.

6.5 Rückhalt von Nährstoffen (N und P)

In diesem Abschnitt werden der Rückhalt von NH_4-N und PO_4-P von verschiedenen Versuchen dargestellt. In Abbildung 25 wird ein Überblick über alle Experimente gegeben, in Abbildung 26 die Daten der Versuche mit verschiedenen Zuglösungssalzen und in Abbildung 27 die Konzentrationsfaktoren in realen Proben an PO_4-P .

Die dargestellten Werte wurden aus den Messungen der Analyten der Versuche berechnet. Zur Berechnung der dargestellten Werte in Abbildung 25 wurde für die Werte in den Boxen (Konzentrationsmodus) die Formel 3 und für die Werte ohne Box (Verdünnungsmodus) die Formel 2 zur Berechnung verwendet.

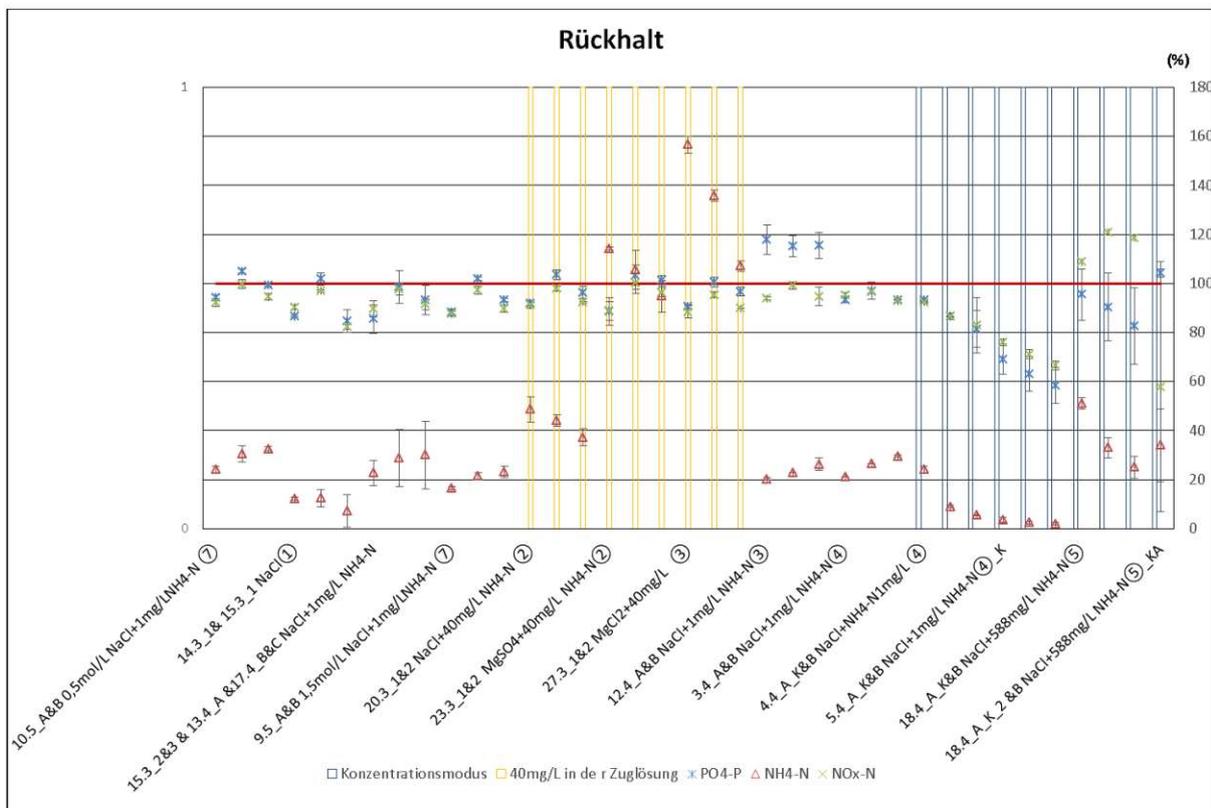


Abbildung 25 Darstellung der Rückhalte für alle gemachten Versuche. Alle Werte sind auf der Sekundärachse aufgetragen.

In Abbildung 25 werden die Rückhalte für die Nährstoffe N- und P- in den Versuchen dargestellt. Dabei sind die ersten vier Datensets mit ansteigender NaCl-Konzentration von 0,5 auf 1 bis 1,5 mol/L in der Zuglösung gegen synthetische Feedlösung mit 1 mg/L NH_4-N . Alle Feed-Lösungen der ersten vier Versuche enthalten 1 mg/L NH_4-N in der Zuglösung. Die orange umrahmten Datenpunkte enthalten 40 mg/L NH_4-N in der Zuglösung und 3 mg/L NH_4-N in der im Verdünnungsmodus betriebenen synthetischen Zuglösung. Dies wird gefolgt von 1 mol/L NaCl + 1 mg/L NH_4-N in der Zuglösung und 3 mg/L NH_4-N in der synthetischen Feedlösung im Verdünnungsmodus. Vor dem dunkelblauen Block liegt die Auswertung der 1 mol/L NaCl + 1 mg/L NH_4-N Zuglösung gegen

Kläranlagenablauf. Die ersten zwei Versuche im des dunkelblauen Blockes stellen die im Konzentrationsmodus betriebene Aufkonzentrierung von Kläranlagenablauf mit 1 mol/L NaCl + 1mg/L NH_4-N in der Zuglösung dar. Anschließend werden die letzten zwei Versuche im Diagramm mit selber Zugseiten Zusammensetzung mit Trübwasser auf der Feed Seite dargestellt.

Allgemein sieht man, dass der Rückhalt an NH_4-N in Versuchen (nicht in Boxen) die Tendenz hat auf niedrigem Niveau von Versuchsdurchlauf eins zu drei anzusteigen. Bei den Versuchen in den gelben Boxen ist ein starker Abfall ersichtlich. Selbes Erscheinungsbild zeigt sich bei den Datenpunkten in den blauen boxen, wobei hier die andere Berechnungsmethode zu erwähnen ist. Dies gilt auch für die PO_4-P und NO_x-N Datenpunkte der Versuche in den Blauen Boxen. Alle anderen Versuche zeigen Durchwegs hohe Rückhalte bei PO_4-P und NO_x-N .

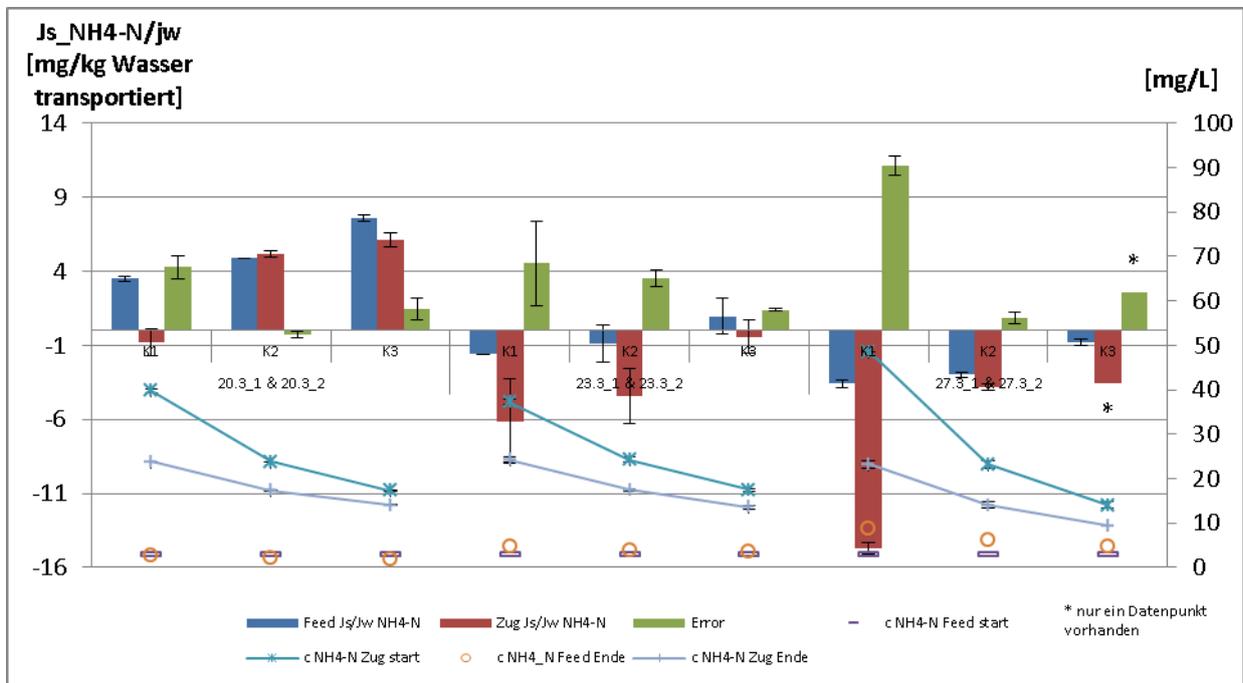


Abbildung 26 Versuche mit Natrium- & Magnesiumsalzen mit spezifischem NH_4-N Fluss und der Wiederfindungsrate des PO_4-P . Konzentrationen auf der Sekundärachse

In Abbildung 26 sind die Ergebnisse der in Duplikaten durchgeführten VO-Versuche abgebildet. Die Zuglösungen der Experimente sind in Tabelle 7 angeführt, die vollständige Übersicht über alle Experimente sind der Tabelle 12 zu entnehmen.

Tabelle 7 Auszug aus Tabelle 13

| Nr. | Bezeichnung | Zuglösung/Feed Referenz | Zuglösung NH_4-N Gehalt | Feedlösung | Modus |
|-----|-------------|-------------------------|---------------------------|------------------|------------------|
| 20 | 20.3_1 | NaCl (2) | 40 mg/L | 3mg/L NH_4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 21 | 20.3_2 | NaCl (2) | 40 mg/L | 3mg/L NH_4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 23 | 23.3_1 | MgSO4 (2) | 40 mg/L | 3mg/L NH_4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 24 | 23.3_2 | MgSO4 (2) | 40 mg/L | 3mg/L NH_4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 25 | 27.3_1 | MgCl2 (3) | 40 mg/L | 3mg/L NH_4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 26 | 27.3_2 | MgCl2 (3) | 40 mg/L | 3mg/L NH_4-Syn | Verdünnungsmodus |

Balken, die mit einem Stern markiert sind, weisen nur einen Messwert und keine Standardabweichung auf. Die Konzentration in allen Versuchen an $PO_4\text{-P}$ lag auf der Zugseite unter der Bestimmungsgrenze und wurde somit mit 0 angesetzt.

In Abbildung 27 sind die Aufkonzentrierungsfaktoren für die Realproben bezogen auf $PO_4\text{-P}$ dargestellt. Da es sich alles um Einzelversuche handelt sind keine Schwankungsbreiten angeführt.

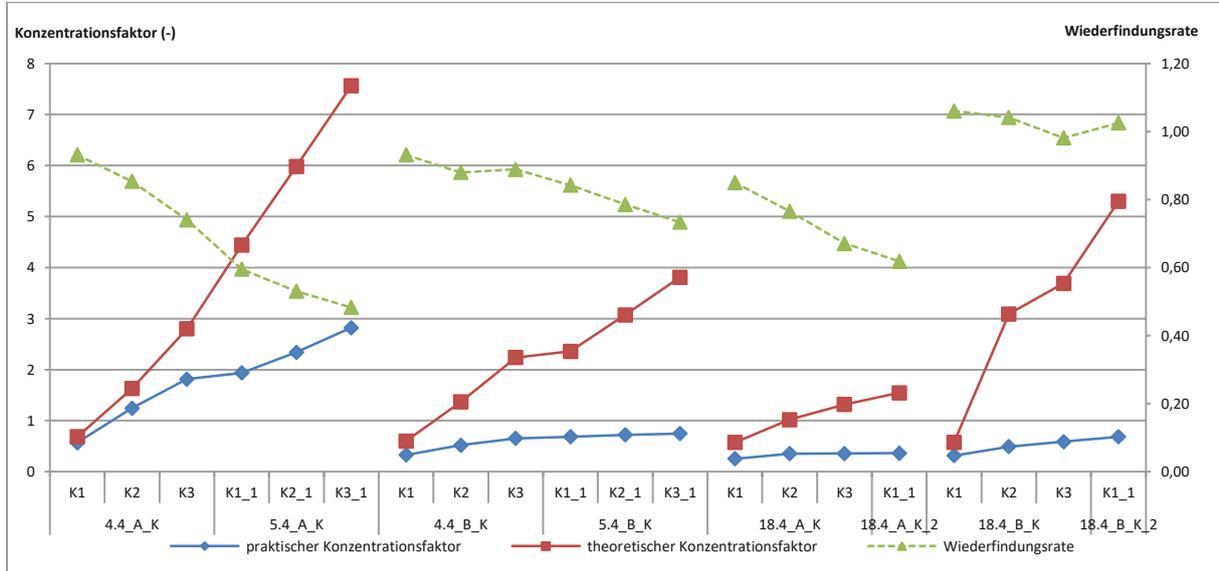


Abbildung 27 Darstellung des Konzentrationsfaktors für die Realproben für den Nährstoff $PO_4 - P$ (Datenpunkte mit gestrichelter Linie auf sekundär Achse)

Neben der Wiederfindungsrate wird der theoretische (reine Aufkonzentrierung durch Wasserentfernung) und der praktische Aufkonzentrierungsfaktor für $PO_4\text{-P}$ angeführt. Die dargestellte Wiederfindungsrate ist im Unterschied zu Abbildung 16 über die gesamten Versuchsschritte gezogen und nicht nur über einen Knotenpunkt (vgl. Formel 10 und Formel 11). Die Parameter der verwendeten Lösungen sind in Tabelle 8 ersichtlich.

Tabelle 8 Auszug aus Tabelle 13

| Nr. | Bezeichnung | Zuglösung/Feed Referenz | Zuglösung NH4-N Gehalt | Feedlösung | Modus |
|-----|-------------|-------------------------|------------------------|------------|---------------------|
| 29 | 4.4_A_K | NaCl ④ | 1 mg/L | Ablauf | Konzentrationsmodus |
| 30 | 4.4_B_K | NaCl ④ | 1 mg/L | Ablauf | Konzentrationsmodus |
| 32 | 5.4_A_K | NaCl ④_K | 1 mg/L | Ablauf | Konzentrationsmodus |
| 33 | 5.4_B_K | NaCl ④_K | 1 mg/L | Ablauf | Konzentrationsmodus |
| 41 | 18.4_A_K | NaCl ⑤A | 588 mg/L | Trübwasser | Konzentrationsmodus |
| 42 | 18.4_A_K_2 | NaCl ⑤_KA | 588 mg/L | Trübwasser | Konzentrationsmodus |
| 43 | 18.4_B_K | NaCl ⑤B | 588 mg/L | Trübwasser | Konzentrationsmodus |
| 44 | 18.4_B_K_2 | NaCl ⑤_KB | 588 mg/L | Trübwasser | Konzentrationsmodus |

7 Diskussion

In diesem Kapitel werden die im Abschnitt 3 gestellten Forschungsfragen basierend auf den Versuchsergebnissen und Literaturdaten behandelt und diskutiert, wobei diese zu Beginn der Kapitel der Übersicht wegen nochmals angeführt sind.

7.1 Forschungsfrage 1) & 2)

1. Welcher Anteil an NH_4-N geht bei der Aufkonzentrierung von Realproben verloren?
2. Was sind die Transportmechanismen von Ammonium durch die Membran?

In Abbildung 17 und Abbildung 18 wurden dieselben Experimente für die jeweils unterschiedlichen Parametern dargestellt. Ziel der Experimente war es, die Art des Transportes des NH_4-N durch die VO Membran zu ermitteln. Dazu wurde bei den Experimenten alle Betriebsparameter konstant gehalten und nur die Konzentration an NaCl variiert. Der sich dadurch ergebende Wasserflux ist in Abbildung 19 dargestellt.

Durch den Vergleich der beiden Abbildungen zeigt sich, dass eine Tendenz besteht, dass die sich über das Experiment verdünnende Zuglösung (und somit das Permeat) bei abnehmender osmotischen Druckdifferenz einen steigenden Ammonium-Gehalt aufweist. Eine mögliche Erklärung ist, dass es bei höheren osmotischen Druckdifferenzen zu einem höheren RSF von Na^+ kommt und somit der Transport von Ammonium gehemmt wird (durch gegenseitige Behinderung der Ionen), wohingegen bei niedriger osmotischen Druckdifferenz kommt es zu einem weniger gehemmten Solute-Flux von NH_4-N von dem Feed- in die Zuglösung. In der Literatur sind hemmende Effekte auf den RSF von NaCl bei der Dosierung von $MgCl_2$ in der Zuglösung (vgl. Holloway et al. (2015)), die den Transport von Na^+ von der Zug- in die Feedseite hemmen, evident. Somit wäre es möglich, dass sich eine höhere $NaCl$ Konzentration gleich wie $MgCl_2$ auswirkt, jedoch hier auf den Transport von NH_4-N von der Feed- in die Zugseite.

Die Vermutung (Hypothese 2), dass eine direkte Korrelation zwischen dem spezifischen Flux von NH_4-N und dessen Konzentrationsunterschied in der Feed- und Zugseite besteht, ist für dieses Setup somit nicht gültig. Die Überlegung hinter dieser Hypothese war, dass es bei einem höheren transmembranen Wasserflux zu einer Anreicherung an NH_4-N kommt. Damit wäre die entscheidende Konzentration an der Membran erhöht und somit würde NH_4-N eine Externe Konzentrationspolarisation bewirken, die als treibende Kraft für die NH_4-N Permeation dient Da es sich jedoch zeigte, dass die Membran in diesem Setup keine bzw. einen geringen Rückhalt aufweist spielt dieser Effekt wohl keine Rolle.

Bei Vergleich der zweiten und dritten Experimente in Abbildung 17 und Abbildung 18 wird kein signifikanter Unterschied beobachtet, ob Ammonium in der Zuglösung vorhanden ist. Daraus lässt sich schließen, dass der Stofftransport durch Diffusion nicht signifikant ist, da dies durch den Konzentrationsunterschied bestimmt wird. Bei Vergleich der 4. und 5. Experimente fällt auf, dass der spezifische NH_4-N Flux bei verringerter treibender Kraft (0,5 mol/L NaCl) höher ist, als bei höher konzentrierten Zuglösungen. Wie Tabelle 6 zu entnehmen ist, ist die Konzentration an NH_4-N auf der Feed- und der Zugseite gleich groß. Aus den Abbildungen kann lässt sich somit darauf schließen, dass der Transport auch nicht konvektiv ist und somit die Membran aller Voraussicht in diesem Setup folglich für NH_4-N permeabel ist.

Bei Betrachtung von Abbildung 19 ist ersichtlich, dass es auch bei der Aufkonzentrierung von realen Proben zu keiner Erhöhung der Konzentration an NH_4-N kommt (y-Achse), obwohl diese durch die Entfernung von Wasser ansteigen sollte. Wenn die Konzentration an NH_4-N des permeierenden Wassers gleich der Bulk Konzentration des Feed's wäre, würde der Graph (da Feed Konzentration konstant) eine Gerade bilden, bei einem Rückhalt der Membran für NH_4-N müsste der Konzentrationswert über die Zeit steigen.

Es bestätigt sich auch hier, dass der Massenverlust bei der geringer konzentrierten Ablaufprobe in der ersten Stufe prozentuell höher ausfällt als im höher konzentrierten Trübwasser. Eventuelle matrixbedingte Effekte sind hier jedoch im Hinterkopf zu behalten.

Bei Vergleich mit der Aufkonzentrierung von Realproben in Abbildung 20 ist deutlich zu erkennen, dass der relative Verlust an Ammonium von der Feed-Lösung in die Zug-Lösung bei feedseitig abnehmenden Ammonium-Konzentration höher ist. Dies lässt darauf schließen, dass der Mechanismus des Ammoniumtransportes in diesem Setup nicht diffusionsgetrieben ist. Des Weiteren ist in den jeweils letzten zwei Aufkonzentrierungen der Ablaufproben Abbildung 21 und Abbildung 22 zu sehen, dass sich hier ein Gleichgewicht der Ammoniumkonzentration zwischen der Feed- und der Zug-Lösung eingestellt hat. Bei Vergleich von Abbildung 21-23 werden die Vorgänge noch deutlicher ersichtlich. Ab einem gewissen Punkt wird eine Umkehr des Transportes beobachtet. Es ist jedoch überraschend, dass dies erst bei relativ höheren NH_4-N Konzentrationen (um die 600 mg/L NH_4-N in der Zuglösung zu rund 400 mg/L NH_4-N in der Feedlösung) in der Zuglösung passiert. Somit ist wider Erwarten die Endkonzentration an NH_4-N in der durch Wasseraufnahme verdünnten Zuglösung höher als in der Feedlösung zu Beginn.

Bei Vergleich von Abbildung 17 und Abbildung 18 sind folgende Aspekte auffällig. In den Experimenten zeigte sich wie zu erwarten, dass mit erhöhter osmotischer Druckdifferenz (NaCl Konzentration in der Zuglösung 0,5mol/L; 1mol/L; 1,5mol/L) der LMH stetig steigt. Es weisen jedoch die Experimente mit 0,5 mol/L NaCl + 1 mg/L NH_4-N einen höheren NH_4-N Soluteflux (J_s) auf als

jene mit 1 mol/L $NaCl$ + 1 mg/L $NH_4 -N$. Bei der Betrachtung des spezifischen Solutefflux übertrifft dieser sogar durchschnittlich jenen mit 1,5 mol/L $NaCl$ + 1 mg/L $NH_4 -N$.

Wie aus den Erkenntnissen der Arbeit zu erwarten, zeigte sich bei den Versuchen im Verdünnungsmodus (Abbildung 25), dass sich so gut wie immer (außer 14.3_1/15.3_1- K3 von 1 mol/L $NaCl$ gegen 1 mg/L $NH_4 -N$ Syn.) sich der Rückhalt an $NH_4 -N$ von einem zum nächsten Durchlauf erhöht. Da der Verdünnungsmodus verwendet wird, wird immer die gleiche Zuglösung verwendet. Die Feedlösung wird immer neu zugeführt. Es sinkt somit die osmotische Druckdifferenz, des Weiteren steigt der Ammoniumgehalt in der Zuglösung und somit sind die treibenden Kräfte verringert, welche dadurch zu einem verringerten Transport führen an Ammonium von der Feed- in die Zuglösung führt.

Es ist jedoch zu beachten, dass sich wie zuvor in Bezug auf Abbildung 17 und Abbildung 18 gezeigt wurde, die Konzentration an $NH_4 -N$ im permeierenden Wasser erhöht. Beim Vergleich ist zu unterscheiden, ob der Absolute- oder der Relative-Flux von Interesse ist. Diese Unterscheidung ist vor allem bei der Auslegung von größeren Anlagen entscheidend.

Somit kann Frage 1) zusammenfassend mit Abbildung 19 beantwortet werden. Bei Trübwasser verschwindet nach 4 Durchläufen rund 70% der Startmasse, die rund 30%iger Verlust an $NH_4 -N$ Startkonzentration entspricht. Bei den Ablauf-Proben verschwindet beim ersten Durchlauf durch das Membranmodul rund 75% der Startmasse und 60% der Startkonzentration. Nach dem vierten bis sechsten Mal erhöht sich der Wert des Verlustes auf rund 95% der Startmasse und 85% der Startkonzentration. Zu beachten sind einerseits die unterschiedlichen Anfangskonzentrationen Trübwasser $\sim 600-650\text{mg/L } NH_4 -N$ und Ablauf $\sim 4,5\text{mg/L } NH_4 -N$ und andererseits Matrixeffekte welche sich durch die Zusammensetzung der Lösungen ergeben können, welche sich potentiell auf Transportmechanismen auswirken können.

Frage 2) kann nicht abschließend beantwortet werden. Abbildung 19 zeigt eindeutig, dass der Verlust an Konzentration von $NH_4 -N$ deutlich schneller abläuft, als jener der Masse. Dies bedeutet, wie bereits oben ausgeführt, dass an $NH_4 -N$ schneller transportiert wird wie Wasser. Dies deckt sich mit den Ergebnissen in Hu et al. (2017) bei der Verwendung von $NaCl$ in der Zuglösung zur Aufkonzentrierung von Trübwasser (hier synthetisch erzeugt) (TFC-VO Membran).

Für den Transportmechanismus gibt es folgende möglichen treibenden Kräfte

- Ohne transmembranen Wasserflux
 - Konzentrationsgradient
 - Ladungsgradient / elektrisches Feld
- Mit transmembranen Wasserflux
 - Konvektion (osmotischer Druck)
 - Transport aufgrund von Temperaturgradient (spielt keine Rolle da temperiert)
 - Mischung von allen drei

Es zeigten sich auch höhere Diffusionsraten von $NH_4 - N$ als für Wasser. Somit muss es neben dem konvektiven Transportmechanismus noch ein weiterer existieren. Diffusion aufgrund von Konzentrationsunterschieden kann als weiterer Transportmechanismus ausgeschlossen werden, da sich Ammonium vom niedrigeren zum höheren Konzentrationsniveau bewegt (vgl. Abbildung 21-23). Der Transportmechanismus ist jedenfalls von dem Konzentrationsniveau abhängig. Bei geringerer Konzentration (Ablauf) wird ein relativ größerer Teil an Ammonium, als bei den höher konzentrierten Trübwasserproben transportiert. Wie bereits oben angeführt, korreliert ein hoher osmotischer Differenzdruck jedenfalls nicht mit der Menge des transportierten $NH_4 - N$. In Hu et al. (2017) wird als möglicher weiterer Transportmechanismus der Ladungsausgleich (Donnan-Effekt) angeführt. Dieser führte dort zu einem signifikant höheren Transport von $NH_4 - N$ in die Zuglösung bei der Verwendung von $NaCl$, bei der Verwendung von $MgCl_2$ wird dieser Transport deutlich verringert, jedoch ist das gezeigte höhere Fouling- und Scaling-Potential des Mg^{2+} im aktiven Layer der Membran durch leichtere Bindung des divalenten Kations mit Extrazelluläre Polymere Substanzen zu berücksichtigen, sofern die Vorbehandlung einen mikrobiellen Befall nicht verhindert.

7.2 Forschungsfrage 3)

3. Gibt es sichtbare Unterschiede bei der Verwendung von Magnesiumsalzen im Vergleich zu Natriumsalz beim Transport von Ammonium?

In Abbildung 26 ist der spezifische NH_4 -N Flux und die NH_4 -N Konzentrationen bei der Verwendung von Mg-Salzen ($MgCl_2$ und $MgSO_4$) als Zugsalze dargestellt. Bei der Verwendung von Magnesiumsalzen mit Lösungen welche Ammonium- und Phosphat-haltig sind, kann es zu einer Ausbildung von Magnesium-Ammonium-Phosphat Salzen (kurz MAP bzw. Struvit) kommen. In der Literatur wurde dieser Effekt in Ferby et al. (2020) (keine Aquaporin Membran) bei der Verwendung von $MgCl_2$ als Salz in der Zuglösung herangezogen, um den RSF durch Fällung (MAP Bildung) auf der Feedseite auszunützen. Somit wurde die osmotische Druckdifferenz zwischen Feed- und Zuglösung höher gehalten. Ohne Ausschleusung steigt der osmotische Druck auf der Feed-Seite und die osmotische Druckdifferenz und dadurch die treibende Kraft sinkt.

Wie aus Abbildung 25 zu entnehmen ist, ist jedoch weder bei der Wiederfindung von PO_4 -P noch von NH_4 -N eine signifikante Reduktion zu beobachten, was den Schluss zulässt, dass es bei den hier gemachten Versuchen zu keinen signifikanten Ausfällungen oder Adsorption kommt. Der Aquaporin-Porenradius, bei der verwendeten Aquaporin-Membran beträgt $0,29 \pm 0,03$ nm Li et al. (2020), damit ist davon auszugehen, dass der RSF gering ist. Vor allem liegt der Radius der hydratisierten Magnesium-Ionen laut Tansel et al. (2006) zwischen 0,3-0,428 nm, womit diese aufgrund des Größenausschlusses zurückgehalten werden sollte (vgl. Schneider et al. (2019)). Der Radius des hydratisierten NH_4^+ Ions liegt laut Tansel et al. (2006) bei 0,104-0,331 nm, was eine Permeation ermöglichen würde.

In Abbildung 26 sind die Verläufe der Konzentrationen in Feed- und Zuglösung sowie der Flux an NH_4 -N dargestellt. Während sich in den Zuglösungen zusätzlich zu den Mg-Salzen 40 mg/L NH_4 -N und in der Feed Lösung 3 mg/L NH_4 -N befinden, kommt es zu einem RSF des NH_4 -N von der Zug- in die Feedlösung. Dies ist deutlich an den negativen roten Balken zu erkennen, welche den RSF darstellen. Demgegenüber kann festgestellt werden, dass sich bei einer $NaCl$ -Zuglösung (Versuche 20.3) der Flux an NH_4 -N nach dem ersten Durchlauf wieder von der Feed- in die Zuglösung bewegt. Bei $MgSO_4$ (Versuche 23.3) verringert sich der RSF weniger schnell als jener des Versuches mit $NaCl$. Am stärksten ist der RSF bei der Verwendung von $MgCl_2$ (27.3.) hier ist RSF von NH_4 -N länger und stärker vorhanden.

In Camilleri-Rumbau et al. (2019); Schneider et al. (2019) werden unter Verwendung von Aquaporin Membranen Rückhalte von Ammonium von ~95 % festgestellt (Feed: verschiedene Vergärungsrestabläufe bzw. Faulschlamm der Biogasherstellung aus Schweinegülle). Bei Li et al. (2020) wurden bei der Anreicherung von vergorenem Schweinedung dagegen Rückhalte von < 40% TN bzw. NH_4 -N sowohl mit Aquaporin VO Membranen als auch mit konventionellen Membranen

(HTI) berichtet. Die Ursachen dafür sind laut Zhang et al. (2020) unklar. Der Erklärungsansatz in Schneider et al. (2019) hierfür ist, dass es sich bei der Zuglösung um $MgCl_2$ handelt und es durch den höheren RSF von Cl^- zu einem stärkeren Transport von Anionen in die Zugseite - und somit zum Ladungsausgleich – kommt, welche in den Ammonium-Rückhalt in der Feedlösung resultiert.

Ein „Kuriosum“ welches noch Abklärung bedarf ist, dass bei Schneider et al. (2019, p. 3 Table 1) (pH wurde mittels H_2SO_4 auf 6,7 gestellt) Messungen von Feed-Proben angegeben werden, in denen $TAN (NH_3 + NH_4^+) > TKN$ ist, was definitionsgemäß nicht möglich ist, da TAN ein Teil des TKN ist. Diese Argumentation wird auch in Schneider et al. (2019) ausgeführt. Des Weiteren wird der Rückhalt von TAN stets höher als jener des TKN angegeben. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass in beiden Camilleri-Rumbau et al. (2019); Schneider et al. (2019) die Kjeldahl Methode zur Stickstoffbestimmung herangezogen wurde und in Li et al. (2020) ein Flow Injection Analysis (FIA) System, wie in dieser Arbeit. Es liegt somit der Verdacht nahe, dass in Camilleri-Rumbau et al. (2019); Schneider et al. (2019) die ursprüngliche Bezugsgröße an ungelösten Stickstoff-Verbindungen so groß ist, dass die Größenordnung des Verlusts an Ammonium, welcher auf die Feedseite diffundiert, messtechnisch nicht signifikant ist und deshalb nicht erfasst wurde. Weiters kann das Fouling in Bezug zur Membranfläche so stark sein, dass es möglicherweise Effekte in Bezug auf den Transport von NH_4-N gab, ähnlich den erhöhten Rückhalt von Antibiotika durch einen Fouling Layer, wie dies bei Li et al. (2020) beobachtet wurde. Die Randbedingungen der besprochenen Paper's sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9 In der Literatur verwendete Aquaporin Set-Ups

| Paper | Zuglösung | Feedlösung | Membranfläche AQP | Modus | Ammoniumstickstoff- komponenten gemessen |
|--|------------------|-------------------|------------------------------|---------------------------------|---|
| (Li et al., 2020) | 1L | 1L | 50 cm^2 Flat Sheet | Kreislauf pumpen | NH_4-N TN |
| (Schneider et al., 2019) | 3L | 2L | 140 cm^2 Flat Sheet | Kreislauf pumpen | TAN TKN |
| (Camilleri-Rumbau et al., 2019) | - | - | - Flat Sheet | Kreislauf pumpen | TAN |
| (Engelhardt, Vogel, Duirk, Moore & Barton, 2019) | 2L | 2L | 2,3 m^2 Hohlfaser Modul | Kreislauf pumpen & andere | TN |

7.3 Forschungsfrage 4)

4. Wie hoch ist der Rückhalt an $PO_4\text{-P}$; $NH_4\text{-N}$ und $NO_x\text{-N}$ bei den gewählten Setups?

Wie in Abbildung 25 ersichtlich, ist der Rückhalt an $NO_x\text{-N}$ und $PO_4\text{-P}$ im Konzentrat durchwegs hoch und liegt bei $\sim 80\%$. Außer in den orange eingerahmten Datenpunkten geht der Fluss an $NH_4\text{-N}$ stets auf die Seite der Zuglösung. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass es hier durch eine höhere Konzentration von $NH_4\text{-N}$ in der Zuglösung zu einem RSF in die Feed-Lösung kommt. Die Aussage der geringen Permeation von Phosphat kann folgendermaßen unterstrichen werden: Die Menge an Phosphat, welches bei der Bilanzierung auf der Feedseite bei den Aufkonzentrierungsversuchen des Trübwassers bei K1 verschwindet bezogen auf die $PO_4\text{-P}$ Masse der Zuglösung am Ende von K1 liegt in einem Bereich von ng und ist somit analytisch nicht zugänglich.

7.4 Forschungsfrage 5)

5. Wie unterscheidet sich die theoretische $PO_4\text{-P}$ Konzentration von der praktischen bei einer gegebenem transmembranem Wasserflux, unter der Annahme, dass es zu keiner $PO_4\text{-P}$ Permeation kommt?

Wie in Abbildung 27 dargestellt, kommt es zu einer starken Abweichung der theoretischen und der in den Versuchen ermittelten Aufkonzentrierung für $PO_4\text{-P}$. Die Gründe hierfür können vielfältig sein. Eine Möglichkeit stellt die Bildung von schwerlöslichen Phosphatsalzen dar, welche durch das verwendete Analysesystem nicht detektierbar ist bzw. Ausfällungen. Eine andere Möglichkeit stellt die Permeation dar, wobei der Radius des hydratisierten PO_4^{3-} laut Tansel et al. (2006) bei 0,339 nm liegt und somit größer als der Radius der Aquaporin Poren ($0,29 \pm 0,03$ nm Li et al. (2020)) ist (PO_4^{3-} Durchmesser: 0,678 nm gegen Aquaporin-Durchmesser: $0,58 \pm 0,06$ nm). Auf der Zugseite wurde kein PO_4^{3-} über der Bestimmungsgrenze detektiert. Nikbakht Fini et al. (2020) kommt bei der Berechnung des Radius von Aquaporin Flat Sheet Membranen auf 0,827 nm und 0,733 nm bei Hollow Fibre. Xie et al. (2018) berechnet für die verwendete Aquaporin Inside® flat sheet einen Porenradius von 0,3 nm. Laut Chun et al. (2018) ist dieser jedoch zu gering, da das verwendete Model zur Beschreibung (sphärisch Model) die verschiedenen Längenausdehnungen des Moleküls nicht richtig abbildet, was zu geringen Porendurchmessern führt. Diese Behauptung der Unterschätzung des Porenradius wird bei Kiso et al. (2011) belegt. In Kiso et al. (2011) wird die Porengröße von UO Membranen mit Molekülen berechnet. Hierbei wurde sowohl der sphärische als auch der nicht sphärische Ansatz verwendet. Dabei stellte sich heraus, dass der nicht sphärisch Ansatz besser mit den beobachteten Ergebnissen übereinstimmt und der sphärisch Ansatz den Porendurchmessern unterschätzt.

Auch in Luo et al. (2018) werden hohe Rückhalte von PO_4^{3-} berichtet, hier wurde die Membran für einen OMBR verwendet. Der hohe Rückhalt liegt zudem auch mit der negativen Ladung von PO_4^{3-} begründet.

Bei Vergleich des ersten und zweiten Experimentes (4.4_A_K & 5.4_A_K sowie 4.4_B_K & 5.4_B_K) in Abbildung 27 fällt auf, dass bei höherer theoretischer Aufkonzentrierung, welche direkt mit dem LMH des Wassers verbunden ist, der Rückhalt bei stärker ansteigender theoretischer Aufkonzentrierung schneller abfällt. Diese Beobachtung wird jedoch durch das dritte und vierte Experiment widerlegt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass es sich hierbei (drittes und viertes Experiment) um Trübwasser handelt und somit um eine andere Matrix.

Da für die Beantwortung der Fragestellung im Konzentrationsmodus gearbeitet wurde, wird bei Durchlauf des zu konzentrierenden Feeds, dieser immer in Kontakt mit frischer Zuglösung gebracht. Wie erwähnt im Kapitel 7.3, sollte das Phosphat permeieren, wäre die resultierende Konzentration in der Zuglösung im ng/L Bereich und somit mit der vorhandenen Analytik (vgl. Tabelle 2) nicht detektierbar.

Wie anhand des letzten Abbildung 25 Versuchs (18.4_a_K & B) erkennbar ist, steigt die Wiederfindungsrate an, was einerseits auf die statische Schwankung bzw. Ungenauigkeit zurückgeführt werden kann, oder darauf, dass zuvor angelagertes Phosphat wieder desorbiert und damit wieder detektierbar wird. Unter der Annahme, dass kein Phosphat durch die Membran permeiert, verbleiben die beiden Möglichkeiten des Ausfallens (in Form von verschiedenen Apatiten (Kalziumphosphat-Salze)) oder der Adsorption.

7.5 Hypothesen

Im Folgenden wird mit den Ausführungen der Diskussion der Forschungsfragen begründet, wieso eine Hypothese angenommen wird bzw. verworfen wird. Der Übersichtshalber wird die Hypothese erneut angeführt.

1. Konvektiver Transportmechanismus: Der Flux an Ammonium, welches sich entweder in der Feed- oder Zugseite befindet, durch die Membran steigt mit steigender osmotischen Druckdifferenz an.
 - Wie bei Beantwortung von Forschungsfrage 1) & 2) ausgeführt wurde, zeigte sich, dass es durch eine höhere *NaCl* Konzentration und somit einer höheren osmotischen Druckdifferenz zwischen Zug- und Feedlösung zu einem geringeren NH_4 -N Flux kommt. Somit führt eine Erhöhung der osmotischen Druckdifferenz nicht zu einer Erhöhung des NH_4 -N Fluxes.
 - Bei der Beantwortung der Forschungsfrage 3) wurde Abbildung 26 besprochen. Darin sind die Versuche mit *NaCl*, *MgCl₂* und *MgSO₄* (1mol/L) mit jeweils 40 mg/L NH_4 -N in der Zuglösung abgebildet. Die Konzentrationen der Zugsalze wurden auf dieselbe molare Konzentration gebracht. Durch Vergleich mit Tabelle 4 sollte die Reihung des osmotischen Druckes wie folgt sein $\text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{MgSO}_4$. Man sieht, dass der Transport an NH_4 -N nicht mit dem osmotischen Druck korreliert. Ein Zusammenhang mit dem Donnan-Effekt ist hier wahrscheinlicher, da bei *NaCl* die entstehenden Ionen mobiler sind, gefolgt von *MgCl₂*. Bei *MgCl₂* wäre eine mögliche Erklärung für den starken RSF von NH_4 -N, dass die Cl^- Ionen durch die Membran hindurch treten, dadurch zu einer Ladungsdifferenz führen und diese von den NH_4^+ Ionen ausgeglichen wird. Bei *MgSO₄* sollte die Mobilität beider Ionenspezies durch ihre Größe eingeschränkt sein. Beim letzten genannten Salz soll es zu keinem RSF und somit zu keinem Ladungs- bzw. Konzentrationsgradient kommen.

Somit kann abschließend die Hypothese 1) verworfen werden.

2. Diffusiver Transportmechanismus: Der spezifische Ammonium Flux wird mit abnehmendem Konzentrationsunterschied an Ammonium zwischen Zug- und Feed-Seite verringert.
- Wie bei der Beantwortung von Forschungsfrage 1) & 2) ausgeführt wurde, ist bei Vergleich von Abbildung 17 und Abbildung 18 kein signifikanter Unterschied im Transport von NH_4 -N durch die Membran ersichtlich, in Abhängigkeit vom NH_4 -N Konzentrationsunterschied zwischen Zug- und Feed-Lösung. Somit ist man anhand der Versuche zum Schluss gekommen, dass der Stofftransport nicht diffusiv ist. Wie den Abbildung 19 bis 23 ersichtlich ist, ist der Transport von NH_4 -N bei geringeren Absolutkonzentrationen in Zug- und Feedlösung höher. Dies lässt darauf schließen, dass der Transportmechanismus nicht diffusionsgetrieben ist, diese Annahme wird auch dadurch verstärkt, dass NH_4 -N zu der höher konzentrierten Zuglösung transportiert wird (wird in fast allen Versuchen gezeigt).
 - Eine ähnliche Conclusio kann bei der Betrachtung der Behandlung der Forschungsfrage 3) gezogen werden. Bei der beschriebenen Abbildung 26 ist eindeutig ersichtlich, dass der Transport nicht von den Konzentrationen an NH_4 -N abhängt, sondern von den verwendeten Zugsalzen.

Somit kann abschließend die Hypothese 2) verworfen werden.

8 Ausblick

8.1 Verbesserungsmöglichkeiten

In den folgenden Absätzen sollen Möglichkeiten besprochen werden, welche in weitergehenden Arbeiten berücksichtigt werden sollten. Dies soll zu einer Verbesserung des in dieser Arbeit dargestellten Arbeitsweisen führen.

- Die Einbaulage des VO-Moduls könnte für eine bessere Durchmischung auf der Zugseite senkrecht montiert werden mit dem Einlass unten, wie dies auch in Engelhardt et al. (2019) angewendet wurde, um die Mengen an Luftblasen im Gleichstrom gering zu halten. Wenn dieses Setup im Gegenstrom betrieben wird, ist die Frage, welcher Stoffstrom von oben nach unten geführt wird.
- Alle Behälter (4 Stück) könnten mit Waagen für eine kontinuierliche Messung der Stoffströme ausgestattet werden.
- Durch die Verwendung einer Kationenchromatographie-Säule mit höherer Kapazität für Kationen (z.B. Na^+) könnte der Aufwand für die Analysen der Ionen-Konzentrationen (Na, Mg) verringert werden, da größere Konzentrationsbereiche in einer Analyse abgedeckt werden können und somit der Verdünnungsaufwand geringer ist. Von einer wie in der Literatur angewandte Praxis, die ausschließlich auf einer direkten Leitfähigkeitsmessungen basiert, kann nur abgeraten werden, wenn es sich nicht um eine reine Salz-Lösung handelt. Bei den verwendeten realen Proben könnten falsche Schlüsse gezogen werden, da verschiedene Salze einen unterschiedlichen Beitrag zur Leitfähigkeit in Abhängigkeit von ihrer Konzentration leisten. Eine andere Möglichkeit wäre die Bestimmung via AAS oder ICP bei Metallen.
- Der pH-Wert der Feed-Lösung könnte auf pH= 3 gesenkt werden (isoelektrischer Punkt laut Schneider et al. (2019) bei PH=2,9), um die negative Ladung der Membranoberfläche zu neutralisieren und somit den RSF der positiv geladenen Natrium- und Ammoniumionen zu verringern (Rückhalte $\geq 75\%$) (vgl. Tabelle 10; Zusammenhang pH-Wert / Oberflächenladung) (Engelhardt et al., 2019).

Laut dem Datenblatt von Aquaporin Inside[®] (siehe Anhang) ist der zulässige pH-Bereich zwischen 3 und 11. Ein negativer Effekt, der jedoch durch die Absenkung des pH-Wertes auftreten könnte, ist die Verringerung der guten Antifouling Eigenschaften der Aquaporin Dünnschicht Komposit Vorwärts Osmose Membran AQP im Vergleich zu einer konventionellen HTI VO Membran, welche in Li et al. (2020) berichtet wurden und auf die negativere Ladung der AQP zurückgeführt wird. Die Auswirkung auf den Rückhalt von Spurenstoffen wäre hier auch ein durchaus interessanter Teilaspekt.

Tabelle 10 Ladung der Membranoberfläche der Aquaporin Membran

| Membran | Zeta Potential |
|---|--|
| HTI Membran | $-8.1 \pm 1.94 \text{ mV @pH } 7^{[a]}$ |
| Aquaporin Membran | $\sim -8\text{mV @ pH } 9^{[b]}$ |
| Aquaporin Membran | $-13.6 \pm 1.76 \text{ mV @pH } 7^{[a]}$ |
| Aquaporin Membran | $\sim -7\text{mV @ pH } 6^{[b]}$ |
| Aquaporin Membran | $\sim 1\text{mV @ pH } 3^{[b]}$ |
| ^[a] : (Li et al., 2020) ; ^[b] : (Engelhardt et al., 2019) | |

Wie in Coday et al. (2014) berichtet wird, ist für die Öl- und Gas-Industrie eine negative Ladung der Membran von großer Bedeutung, da dadurch negativ geladenen organische Stoffe weniger an die Membran anlagern.

8.2 Steigerung der Versuchsgenauigkeit

Hier soll im Folgenden Maßnahmen besprochen werden, welche zu Versuchen mit höherer Wiederholgenauigkeit führen.

- Statt der Volumina wurden immer die Massen der Fluide bestimmt.
- Durch die größeren Volumina konnten die Fehler durch die Anfahr- und Abfahr-Vorgänge verringert werden.
- Verwendung von Spüllösung um Fehler durch Anfahrvorgänge zu verringern.
- Durch das Konstanthalten der Zusammensetzung der Zug- oder Feed-Lösung konnten Experimente mit definierten Startpunkten durchgeführt werden (vgl. Versuchsaufbau von Camilleri-Rumbau et al. (2019); Li et al. (2020); Ramsbacher (2023); Schneider et al. (2019))
- Die Auswirkungen des Chlorid Anions auf die die Analyse von NH_4-N , NO_x-N und PO_4-P via FIA wurden nicht ermittelt bzw berücksichtigt.

8.3 Mögliche Versuchsplanung um die Eigenschaften der Membran genauer zu spezifizieren.

In diesem Abschnitt sollen Versuche angeführt werden, welche die Eigenschaften der Membran noch genauer spezifizieren können. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt, da dies den zeitlichen Rahmen gesprengt hätte.

Tabelle 11 Zukünftige Versuche für die Charakterisierung der Membran

| Nr. | Feedlösung | Zuglösung | Ziel |
|-----|------------------------|------------------------|--|
| 1) | $NaCl + NH_4Cl$ | $NaCl + NH_4Cl$ | Membraneigenschaften / Ladungseffekte |
| 2) | NH_4Cl | NH_4Cl | Membraneigenschaften |
| 3) | $MgSO_4 + NH_4Cl + pH$ | $MgSO_4 + NH_4Cl + pH$ | Membraneigenschaften / Ladungseffekte |
| 4) | $NaCl + NH_4Cl + pH$ | $NaCl NH_4Cl + pH$ | Membraneigenschaften / Ladungseffekte |

Wie in Tabelle 11 sichtbar, wären diese weiteren Experimente notwendig um die Eigenschaften der Membran und des Ladungsausgleiches besser zu spezifizieren. Zur Erzeugung der Lösungen sollte Deionat verwendet werden. Bei den Versuchen sollten alle beteiligten Spezies detektiert werden (Ionenbilanzen) um Effekte durch den Donnan-Effekt auch sichtbar zu machen, bzw. wie es mit dem RSF aussieht.

Folgende Gedanken führen zu den Versuchen 1-4). Auf beiden Seiten der Membran dieselbe Lösung (gleicher osmotischer Druck), um mögliche Änderungen durch die Membran zu sehen. Um die Gleichgewichtseinstellung zu begünstigen wäre hier ein im Kreispumpen der Zug- und Feed-Lösung

möglicherweise von Vorteil. Durch die Verwendung von $MgSO_4$ sollte die Menge an diffundierenden Spezies (RSF) Aufgrund der Größe von Mg^{2+} und SO_4^{2-} gering gehalten werden. Der Transport von Mg^{2+} bei der Verwendung von $MgCl_2$ durch die Aquaporin Membran ist jedoch nicht null wie (vgl. Tabel 2 in) Schneider et al. (2019) zu entnehmen ist. Durch die Variation des pH Wertes kann sowohl die Ladung der Membran, als auch das Ammonium / Ammoniak Gleichgewicht beeinflusst werden.

8.4 Weitere Möglichkeiten und Einsatzmöglichkeiten

- Da gezeigt wurde, dass im derzeitigen Setup der Rückhalt von NH_4-N nicht ausreichend vorhanden ist und speziell im ersten Durchlauf immer ein signifikanter Anteil des NH_4-N aus der Feedlösung permeierte, könnte Trübwasser NH_4-N entzogen und ausgeschleust werden, um die Rückbelastung von Kläranlagen zu verringern. Der Anteil der Rückbelastung aus Trübwassern der Schlammbehandlung liegt bei etwa 16-21% NH_4-N_{zu} der Kläranlage; $\bar{x} = 18\% \rightarrow 0,54 \text{ kg} \frac{NH_4-N}{EW \cdot a}$ (Haber Kern et al., 2008). Der Energiebedarf zur Behandlung von NH_4-N beträgt 6,18-13,6 $\frac{kWh}{kg}$ (Ward et al., 2018) und somit laut dem Benchmarking in Krampe (2014) bei 12-25% des Gesamtenergiebedarfes von Kläranlagen mit Faulung (Median 29 $\frac{kWh}{EW \cdot a}$) und 8-17% des Gesamtenergiebedarfes von Kläranlagen ohne Faulung (Median 44 $\frac{kWh}{EW_{110} \cdot a}$). Zum Vergleich beträgt der Energiebedarf für die Herstellung von Ammoniak via Haber Bosch laut Maurer, Schwegler and Larsen (2003) 10,3(Erdgas)-12,5(Erdöl) $\frac{kWh}{kg} NH_4-N$. Um das so abgeschiedene Ammonium zu gewinnen und aufzukonzentrieren, sowie die Zuglösung zu regenerieren, wäre eine nachgeschaltete Elektrodialyse denkbar, welche (durch die VO) den Vorteil von Mikroorganismen freiem Feed hätte. Möglicherweise reicht die Energieeinsparung durch die geringere notwendige Belüftung, um die Elektrodialyse zu betreiben. Durch die Elektrodialyse könnte die Konzentration an Ammonium auf ein technisch verwertbares Niveau erhöht werden. Dieses Ammonium könnte dann entweder für die Weiterverarbeitung für Dünger oder als Transportmittel für Energie für die Industrie verwendet werden. Thyssenkrupp (2023) soll hier nur stellvertretend für eine von vielen Quellen stehen. Es sollte hierbei nicht nur die Energieeinsparung im Vergleich zum Haber-Bosch-Verfahren, sondern auch die Kohlendioxid Emissionen, sowie die Möglichkeit der zeitlichen Taktung des Verfahrens zur Ausnutzung von Spitzen im Stromnetz betrachtet werden. Ein weiter Punkt, wieso eine Kopplung von VO und ED angedacht werden sollte, ist die in Environment (2022) vorgeschlagenen Verschärfungen im Bereich der Abwasserbehandlung - insbesondere das erhöhte Recycling von Stickstoff. Das Retentat würde somit erhöhte Werte an Phosphat und Mikroschadstoffen aufweisen, die effizienter

behandelt werden könnten. Dies könnte mit dem restlichen Klärschlamm verbrannt werden, um einerseits das Phosphat aus dem Trübwasser ohne Umwege rückzugewinnen und gleichzeitig die Schadstoffe thermisch zu behandeln. Die Auswirkungen des RSF auf die gesamte Kläranlage sollten vertretbar gering sein, da dieser nur bei einem Vergleichsweise geringen Teilstrom auftritt. Bei der thermischen Verwertung des Retentats sollte jedoch der mögliche Chlorid-Gehalt bedacht werden.

- Für einen selektiven Rückhalt von Ammonium wäre es die einfachste Lösung, den pH-Wert des Feeds Richtung pH 3 abzusenken. Dadurch kommt es zu einer geringeren negativen Ladung der Membranoberfläche und die RSF von Ammonium und Natriumionen sollte verringert werden. Zuvor sollte jedoch festgestellt werden, wie und ob sich der pH-Wert im Feed verändert, damit es hier zu keinen unzulässigen Betriebszustände $\text{pH} < 3$ (außerhalb der Spezifikation der Membran) kommt. Des Weiteren sollte beobachtet werden ob durch die Reduktion der negativen Ladung der Membran die Antifouling Eigenschaften verringert werden.
- Die Analyse der Rückhaltekapazität von Fouling-Layer, welche sich auf Membranen bilden, für den Rückhalt von organischen Spurenstoffen zur Abklärung der erhöhten Rückhaltekapazität von HTI gegen AQP für Antibiotika (Li et al., 2020).
- Durch die Porengröße des Aquaporin kommt zu einem Rückhalt von Mikroorganismen und Viren. Laut Brendel-Thimmel, Jaenchen and Schlamp (2006) sind in der pharmazeutischen Industrie Filter mit $0,2 \mu\text{m}$ der Stand der Technik in der Sterilfiltration. Für die Abscheidung von Viren wurden Filter mit $0,05\text{-}0,02 \mu\text{m}$ entwickelt. Somit sollte das Permeat von Aquaporin Membranen mit einem Porendurchmesser von $\sim 0,58\text{-}1,47 \text{ nm}$ laut Li et al. (2020) bzw. Nikbakht Fini et al. (2020) mikrobiell sauber sein.
- In Li et al. (2020) wurde der Rückhalt einer breiten Palette von in der landwirtschaftlichen Viehzucht verwendeten Substanzen in Realproben (vergorene Gülle) mittels einer Aquaporin Membran demonstriert. Im Rahmen von strikteren Richtlinien im Abwasserbereich sollte mit unter dem Hintergrund der Akkumulation von Schwermetallen und Antibiotika in landwirtschaftlichen Böden, der Nährstoff Verfügbarkeit in der Gülle und des Nährstoffbedarfes der Feldfrüchten auch der landwirtschaftliche Bereich als Einsatzbereich betrachtet werden. Ein System zur Verringerung der Emissionen aus Gülle und Optimierung der Nährstoffzusammensetzung könnte auch mobil ausgeführt werden und vor allem im Winter, wenn keine Ausbringung von Gülle zulässig ist, den Überstand von Senkgruppen von Mikroschadstoffen reinigen (Retentat) und das Permeat aufarbeiten.

8.5 Mögliches Anlagenschema

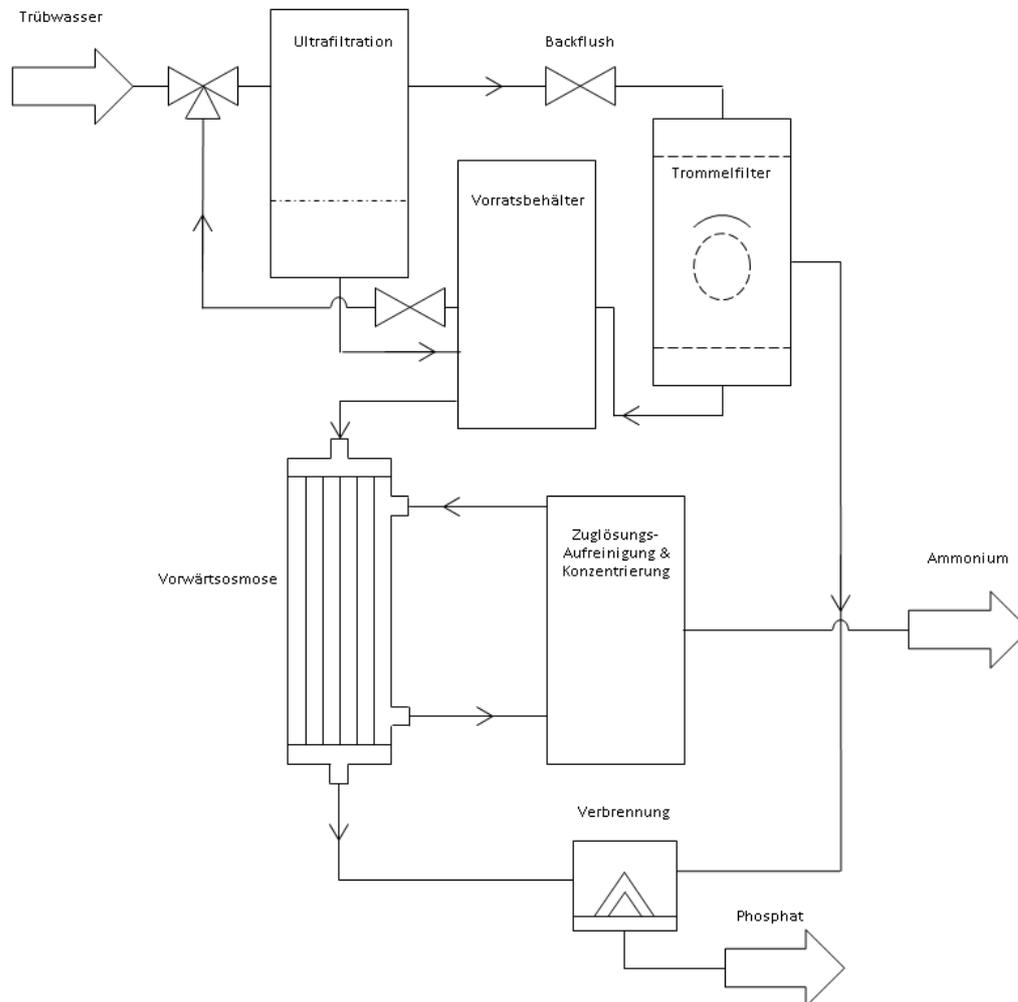


Abbildung 28 Mögliches Anlagenschema für die Einbindung in eine Kläranlage

Ein möglicher Einsatz der VO Technologie in Kläranlagen könnte wie in Abbildung 28 dargestellt ausgeführt werden. Es wäre möglich das Trübwasser als Quelle für den Feed des VO Moduls zu verwenden. Dies hätte den Vorteil, dass die zu behandelnden Volumenströme geringer sind als der direkte Zulauf und es zu einer Glättung und Entkoppelung des zu behandelnden Volumens vom Zulauf kommt (Zulaufspitzen,..). Zur Einordnung die ebsWien, weist bei Trockenwetter einen Zulaufstrom von $6 \frac{m^3}{s}$ ($518.000 \frac{m^3}{d}$) (Ges.m.b.H., 2023) auf. Der Trübwasseranfall liegt laut Fimml bei $1-3 \frac{L}{EW*d}$, somit liegt dieser in Wien bei $3100-9300 \frac{m^3}{d}$ (mittlere Belastung Wien 3,12 Mio. EW60) (0,6-1,8% des täglichen Zulaufstromes). Zur Vorreinigung des Trübwassers für das VO Modul wäre eine selbstreinigende Ultrafiltrationsanlage denkbar. Die Aufkonzentrierung von Schadstoffen und Phosphat würde im nachgeschalteten VO Modul / bzw. Serien/Reihenschaltung erfolgen. Die

Reinigung und Aufkonzentrierung der Zuglösung könnte beispielsweise via ED erfolgen oder je nach verwendeter Zuglösung auch mit thermischer Aufbereitung wie im Falle von TMA- CO_2 , bei der gleichzeitig auch das Ammonium als Ammoniak abgeschieden werden könnte. Das Ausschleusen des Retentats der VO, in welchem sich das Phosphat, sowie Schwermetalle und Schadstoffe angereichert haben, könnte gemeinsam mit dem Klärschlamm verbrannt werden, um die Schadstoffe zu vernichten und das Phosphat rückzugewinnen. Diese Verschaltung würde eine Möglichkeit bieten, das Recycling und somit die Stoffliche Nutzung von Stickstoff in Kläranlagen zu erhöhen.

Upscaling-Berechnungen von dem in dieser Arbeit verwendeten System wären unseriös, da der stündliche zu behandelnde Volumenstrom in der ersten Stufe $130-387 \frac{m^3}{h}$ betragen würde und in dieser Arbeit der Volumenstrom der Feedseite $25 \frac{L}{h}$ betrug (Faktor 5.200-15.480 bezogen auf den Volumenstrom). Eine Anlage, welche nach dem Upscaling eine ähnliche Leistungsfähigkeit hätte und nur einstufig ausgeführt würde, könne den Ammoniumgehalt schon deutlich reduzieren. ~40% Reduktion der Masse an NH_4-N (vgl. Abbildung 19), dies würde zu einer Einsparung von 4,8-10% des Gesamtenergiebedarfes von Kläranlagen mit Faulung und 3,2-6,8% des Gesamtenergiebedarfes von Kläranlagen ohne Faulung Brutto (ohne den Abzug der Energie, welche zum Betrieb der VO Anlage, Ultrafiltration bzw. der Rückgewinnung der Zuglösung) bedeuten.

9 Anhang

Tabelle 12 Feedlösungs Zusammensetzungen

| Bezeichnung | Stammlösung-Zusammensetzung | | | Feed-Zusammensetzung |
|-------------|-----------------------------|------------|----------|--|
| | Chemikalie | Soll | Ist | |
| Feed ① | NH4Cl | 0,183307 g | 0,1894 g | Stammlösung verdünnt mit Deionat auf 48 L |
| | KH2PO4 | 0,105449 g | 0,1019 g | |
| | NaNO3 | 1,310647 g | 1,3112 g | |
| | Huminsäure | 1,12728 g | 1,1252 g | |
| Feed ② | NH4Cl | 0,54992 g | 0,551 g | Stammlösung verdünnt mit Leitungswasser auf 48 L |
| | KH2PO4 | 0,105449 g | 0,1022 g | |
| | NaNO3 | 1,310647 g | 1,3283 g | |
| | Huminsäure | 1,12728 g | 1,1302 g | |
| Feed ③ | NH4Cl | 0,549929 g | 0,5535 g | Stammlösung verdünnt mit Leitungswasser auf 48 L |
| | KH2PO4 | 0,105446 g | 1,3072 g | |
| | NaNO3 | 1,310717 g | 1,1289 g | |
| | Huminsäure | 1,12728 g | 0,1074 g | |
| Feed ④ | | | | Ablauf Versuchskläranlage UF 30.3 |
| Feed ⑤ | | | | Trübwasser Klosterneuburg 22.4 |
| Feed ⑥ | NH4Cl | 0,183307 g | 0,1761 g | Stammlösung verdünnt mit Leitungswasser auf 48 L |
| | KH2PO4 | 0,105449 g | 0,1141 g | |
| | NaNO3 | 1,310647 g | 1,3143 g | |
| | Huminsäure | 1,12728 g | 1,2758 g | |
| Feed ⑦ | NH4Cl | 1,2728 g | 1,2752 g | Stammlösung verdünnt mit Leitungswasser auf 48 L |
| | KH2PO4 | 0,18331 g | 0,1884 g | |
| | NaNO3 | 0,105446 g | 0,1085 g | |

Tabelle 13 Übersichtstabelle aller Versuche

| Nr. | Bezeichnung | Zuglösung/Feed Referenz | Zuglösung NH4-N Gehalt | Feedlösung | Modus |
|-----|-------------|-------------------------|------------------------|---------------|---------------------|
| 1 | | NaCl 0,5mol/L | | Deionat | LMH |
| 2 | | NaCl 0,5mol/L | | Deionat | LMH |
| 3 | | NaCl 0,5mol/L | | Deionat | LMH |
| 4 | | NaCl | | Deionat | LMH |
| 5 | | NaCl | | Deionat | Verdünnungsmodus |
| 6 | | NaCl | | Deionat | Verdünnungsmodus |
| 7 | | NH4Cl | | Deionat | Verdünnungsmodus |
| 8 | | NH4Cl | | Deionat | Verdünnungsmodus |
| 9 | | NH4Cl | | Deionat | Verdünnungsmodus |
| 10 | | NaCl | 1mg/L | Deionat | Verdünnungsmodus |
| 11 | | NaCl | 1mg/L | Deionat | Verdünnungsmodus |
| 12 | | NaCl | 40 mg/L | Deionat | Verdünnungsmodus |
| 13 | | NaCl | 40 mg/L | Deionat | Verdünnungsmodus |
| 14 | | NaCl | 1000 mg/L | Deionat | Verdünnungsmodus |
| 15 | | NaCl | 1000mg | Deionat | Verdünnungsmodus |
| 16 | 14.3_1 | NaCl ① | | 1mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 17 | 15.3_1 | NaCl ① | | 1mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 18 | 15.3_2 | NaCl ① | 1 mg/L | 1mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 19 | 15.3_3 | NaCl ① | 1 mg/L | 1mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 20 | 20.3_1 | NaCl ② | 40 mg/L | 3mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 21 | 20.3_2 | NaCl ② | 40 mg/L | 3mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 22 | | NaCl 0,5mol/L | | Deionat | Verdünnungsmodus |
| 23 | 23.3_1 | MgSO4 ② | 40 mg/L | 3mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 24 | 23.3_2 | MgSO4 ② | 40 mg/L | 3mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 25 | 27.3_1 | MgCl2 ③ | 40 mg/L | 3mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 26 | 27.3_2 | MgCl2 ③ | 40 mg/L | 3mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 27 | 3.4_A | NaCl ④ | 1 mg/L | Ablauf | Verdünnungsmodus |
| 28 | 3.4_B | NaCl ④ | 1 mg/L | Ablauf | Verdünnungsmodus |
| 29 | 4.4_A_K | NaCl ④ | 1 mg/L | Ablauf | Konzentrationsmodus |
| 30 | 4.4_B_K | NaCl ④ | 1 mg/L | Ablauf | Konzentrationsmodus |
| 31 | | NaCl 0,5mol/L | | Deionat | LMH |
| 32 | 5.4_A_K | NaCl ④_K | 1 mg/L | Ablauf | Konzentrationsmodus |
| 33 | 5.4_B_K | NaCl ④_K | 1 mg/L | Ablauf | Konzentrationsmodus |
| 34 | | NaCl 0,5mol/L | | Deionat | LMH |
| 35 | 12.4_A | NaCl ③ | 1 mg/L | 3mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 36 | 12.4_B | NaCl ③ | 1 mg/L | 3mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 37 | 13.4_LMH | NaCl 0,5mol/L | | Deionat | LMH |
| 38 | 13.4_A | NaCl ⑥ | 1 mg/L | 1mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 39 | 17.4_B_ | NaCl ⑥ | 1 mg/L | 1mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 40 | 17.4_C | NaCl ⑥ | 1 mg/L | 1mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 41 | 18.4_A_K | NaCl ⑤A | 588 mg/L | Trübwasser | Konzentrationsmodus |
| 42 | 18.4_A_K_2 | NaCl ⑤_KA | 588 mg/L | Trübwasser | Konzentrationsmodus |
| 43 | 18.4_B_K | NaCl ⑤B | 588 mg/L | Trübwasser | Konzentrationsmodus |
| 44 | 18.4_B_K_2 | NaCl ⑤_KB | 588 mg/L | Trübwasser | Konzentrationsmodus |
| 45 | 20.4_LMH_ | NaCl 0,5mol/L | | Deionat | LMH |
| 46 | 9.5_LMH | NaCl 0,5mol/L | | Deionat | LMH |
| 47 | 9.5_A | NaCl 1,5mol/L ⑦ | 1 mg/L | 1mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 48 | 9.5_B | NaCl 1,5mol/L ⑦ | 1 mg/L | 1mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 49 | 10.5_LMH | NaCl 0,5mol/L | | Deionat | LMH |
| 50 | 10.5_A | NaCl 0,5mol/L ⑦ | 1 mg/L | 1mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |
| 51 | 10.5_B | NaCl 0,5mol/L ⑦ | 1 mg/L | 1mg/L NH4-Syn | Verdünnungsmodus |

10 Verzeichnisse

10.1 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------|---|
| AAS | ... Atomabsorptionsspektrometrie |
| A | ... Membranfläche (m ²) |
| A _K | ... Wasserdurchlässigkeitskonstante ($\frac{L}{m^2 \cdot h \cdot Pa}$) |
| AQP | ... Aquaporin Membran |
| BSB | ... biologischer Sauerstoffbedarf |
| c ₀ | ... Startkonzentration ($\frac{mg}{L}$) |
| c ₁ | ... Endkonzentration ($\frac{mg}{L}$) |
| c _{0s} | ... Konzentration des Analyten s am Start der Versuchsserie ($\frac{mg}{L}$) |
| c _{ns} | ... Konzentration des Analyten s am Ende des n-ten Versuches ($\frac{mg}{L}$) |
| c _s | ... Konzentration der gelösten, dissoziierten Teilchen der Substanz s ($\frac{osmol}{m^3}$) |
| CE | ... concentration effect |
| CTA | ... Cellulose Triacetat |
| d | ... Tag |
| ED | ... Elektrodialyse |
| EW | ... Einwohnerwert |
| EW ₆₀ | ... Einwohnerwert mit 60g BSB(5 Tage) pro Tag |
| FIA | ... Flow Injection Analysis |
| FTIR | ... Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie |
| gMH | ... $\frac{g}{m^2 h}$ |
| HTI | ... Hydration Technology Innovations Llc |
| ICP | ... Inductively coupled plasma |
| J _s | ... Substanzfluss s ($\frac{mg}{m^2 h}$) |
| J _w | ... Wasserfluss (J _w , $\frac{L}{m^2 h}$, LMH) |
| K _{pr_n} | ... Konzentrationsfaktor des Analyten s, praktisch |

| | |
|-----------------------|---|
| $K_{th,n}$ | ... Konzentrationsfaktor des Analyten s, theoretisch |
| M | ... $\frac{mol}{L}$ |
| m_{f1s} | ... Masse des Analyt s im Feed am Ende (mg) |
| m_{z0s} | ... Masse des Analyt s in der Zuglösung am Anfang (mg) |
| m_{z1s} | ... Masse des Analyt s in der Zuglösung am Ende (mg) |
| $m_{f0_{korrns}}$ | ... um Probennahme-Entnahmemasse korrigierte Bezugsgröße (mg) |
| m_{f0s} | ...Masse an Analyt s im Feed am Start im Konzentrationsmodus (mg) |
| m_{fn_s} | ...Masse an Analyt s im Feed am Ende im Konzentrationsmodus (mg) |
| m_{fn0s} | ...Masse an Analyt s im Feed am Start im Verdünnungsmodus (mg) |
| m_{fn1s} | ...Masse an Analyt s im Feed am Ende im Verdünnungsmodus (mg) |
| MD | ... Membrandestillation |
| MNPs | ... hydrophile magnetische Nanopartikel |
| NRDS | ... Non-Responsive Draw Solutions |
| OMBR | ... osmotic membrane bioreactor |
| ρ | ... angenommene Dichte ($\frac{kg}{m^3}$) |
| R | ... ideale Gaskonstante ($\frac{J}{mol \cdot K}$) |
| RSF | ... $J_s, \frac{g}{m^2 \cdot h}, gMH$ |
| SEM | ... scanning electron microscope |
| SRSF | ... specific reverse solid flux ($\frac{mg}{L}$) |
| T | ... absolute Temperatur (K) |
| Δt | ... Zeitdifferenz (s) |
| t | ... Zeit (s) |
| TDS | ... Total Dissolved Solids |
| TFC | ... Polyamid thin-film Composite |
| TKN | ... Total Kjeldahl Nitrogen |
| TMA | ... Trimethylamine |
| TMA – CO ₂ | ... Mischung aus Trimethylamine und Kohlendioxid |
| LXX | |

| | |
|----------------------|--|
| TRDS | ... Thermally responsive DS Draw Solutions |
| UO/RO | ... Umkehrosmose / Reverse Osmosis |
| \dot{V} | ... Volumenstrom ($\frac{L}{h}$) |
| V_0 | ... Startvolumen (L) |
| V_1 | ... Endvolumen (L) |
| V_{n_0} | ... Startvolumen des n-ten Versuches (L) |
| V_{n_1} | ... Endvolumen des n-ten Versuches (L) |
| V_{Probe_n} | ... Probenentnahmenvolumen am Ende des n-ten Versuches (L) |
| VO | ... Vorwärts Osmose |
| XPS | ... Röntgenphotoelektronenspektroskopie |
| ΔP | ... hydraulischer Druck (Pa) |
| $\Delta \pi$ | ... osmotische Druckdifferenz (Pa) |
| π_d | ... osmotischer Druck der Zuglösung (Pa) |
| π_f | ... osmotischer Druck der Feed-Lösung (Pa) |

10.2 Literaturverzeichnis

- Ali, M. T., Le-Clech, P., & Taylor, R. A. (2021). Assessment of physicochemical performance of draw compounds for desalination using multi-criteria analysis. *Desalination*, 507, 114859. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114859>
- Aquaporin. (2023). Forward Water proves economic viability of forward osmosis Zero Liquid Discharge. Retrieved from <https://aquaporin.com/forward-osmosis-proves-economic-viability/>
- <https://www.forwardosmosistech.com/forward-water-technologies-thermolytic-fo-draw-solution-moves-into-industrial-scale-piloting/>
- Attarde, D., Das, A. K., Racha, S. M., & Ghosh, S. (2019). Minimize energy consumption in water treatment with forward osmosis technology-Part 2. *Hydrocarbon Processing*, 83-86. Retrieved from <https://www.proquest.com/trade-journals/minimize-energy-consumption-water-treatment-with/docview/2296538881/se-2?accountid=39579>
- https://catalogplus.tuwien.at/openurl/UTW/UTW??url_ver=Z39.88-2004&rft_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:journal&genre=article&sid=ProQ:ProQ%3Aabitrade&atitle=Minimize+energy+consumption+in+water+treatment+with+forward+osmosis+technology-Part+2&title=Hydrocarbon+Processing&issn=00188190&date=2019-08-01&volume=&issue=&spage=83&au=Attarde%2C+D%3BDas%2C+A+K%3BRacha%2C+S+M%3BGhosh%2C+S&isbn=&jtitle=Hydrocarbon+Processing&bttitle=&rft_id=info:eric/&rft_id=info:doi/
- Brendel-Thimmel, U., Jaenchen, R., & Schlamp, F. (2006). Sterilfiltration von Flüssigkeiten und Gasen. *Chemie Ingenieur Technik*, 78(ISSN: 0009-286X), 1665. doi:10.1002/cite.200600086
- Camilleri-Rumbau, M. S., Soler-Cabezas, J. L., Christensen, K. V., Norddahl, B., Mendoza-Roca, J. A., & Vincent-Vela, M. C. (2019). Application of aquaporin-based forward osmosis membranes for processing of digestate liquid fractions. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 371(ISSN: 1385-8947), 592. doi:10.1016/j.cej.2019.02.029
- Chen, G. Q., Gras, S. L., & Kentish, S. E. (2019). Separation Technologies for Salty Wastewater Reduction in the Dairy Industry. *Separation and purification reviews*, 48(ISSN: 1542-2119), 353. doi:10.1080/15422119.2018.1496452
- Chun, Y., Qing, L., Sun, G., Bilad, M. R., Fane, A. G., & Chong, T. H. (2018). Prototype aquaporin-based forward osmosis membrane: Filtration properties and fouling resistance. *Desalination*, 445(ISSN: 0011-9164), 84. doi:10.1016/j.desal.2018.07.030
- Coday, B. D., Xu, P., Beaudry, E. G., Herron, J., Lampi, K., Hancock, N. T., & Cath, T. Y. (2014). The sweet spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater, and other complex and difficult liquid streams. *Desalination*, 333(1), 23-35. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.014>
- COM/2022/541_final. (2022). *Fragen und Antworten zu den neuen EU-Vorschriften für die Behandlung von kommunalem Abwasser*. Retrieved from https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/de/qanda_22_6281
- D'Arrigo, J. S. (1978). Screening of membrane surface charges by divalent cations: an atomic representation. *Am J Physiol*, 235(3), C109-117. doi:10.1152/ajpcell.1978.235.3.C109
- Dutta, S., & Nath, K. (2018). Prospect of ionic liquids and deep eutectic solvents as new generation draw solution in forward osmosis process. *Journal of Water Process Engineering*, 21, 163-176. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.012>
- Engelhardt, S., Vogel, J., Duirk, S. E., Moore, F. B., & Barton, H. A. (2019). Urea and ammonium rejection by an aquaporin-based hollow fiber membrane. *Journal of Water Process Engineering*, 32(ISSN: 2214-7144). doi:10.1016/j.jwpe.2019.100903
- Environment, D.-G. f. (2022). *Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL concerning urban wastewater treatment (recast)*. European Commission Retrieved from https://environment.ec.europa.eu/publications/proposal-revised-urban-wastewater-treatment-directive_en

- Fane, A. G., Wang, R., & Hu, M. X. (2015). Synthetic Membranes for Water Purification: Status and Future. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(11), 3368-3386.
doi:<https://doi.org/10.1002/anie.201409783>
- Feher, J. (2017). 2.7 - Osmosis and Osmotic Pressure. In J. Feher (Ed.), *Quantitative Human Physiology (Second Edition)* (pp. 182-198). Boston: Academic Press.
- Ferby, M., Zou, S., & He, Z. (2020). Reduction of reverse solute flux induced solute buildup in the feed solution of forward osmosis. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(3), 423-435. doi:10.1039/C9EW00775J
- Fimml, C. Schlammwässer, Belastung, Behandlung. Retrieved from
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwipmoL56ouAAxUX3giHHR6gDIwQFnoECACQAQ&url=http%3A%2F%2Fwww.aiz.at%2Fweb%2Fasset%2Ffiles%2FSchlammwsser-Belastung-Behandlung_AIZ-FIMML.pdf&usg=AOvVaw3KV0tOn93gv-H9RYic0q_8&opi=89978449
- Ges.m.b.H., e. k. t. (2023). Zahlen, Daten, Fakten. Retrieved from
https://www.ebswien.at/klaeranlage/technische_daten/
- Haber Kern, B., Maier, D. W., & Schneider, U. (2008). Steigerung der Energieeffizienz auf kommunalen Kläranlagen. *Forschungsbericht 205 26 307*, 226.
- Holloway, R. W., Maltos, R., Vanneste, J., & Cath, T. Y. (2015). Mixed draw solutions for improved forward osmosis performance. *Journal of membrane science*, 491(ISSN: 0376-7388), 131.
doi:10.1016/j.memsci.2015.05.016
- Hu, T., Wang, X., Wang, C., Li, X., & Ren, Y. (2017). Impacts of inorganic draw solutes on the performance of thin-film composite forward osmosis membrane in a microfiltration assisted anaerobic osmotic membrane bioreactor. *RSC advances*, 7(ISSN: 2046-2069), 16063.
doi:10.1039/C7RA01524K
- Jafari Kang, A., & Yuan, Q. (2017). Enhanced Anaerobic Digestion of Organic Waste. In Jorgensen, W. L., & Gao, J. (1986). Monte Carlo simulations of the hydration of ammonium and carboxylate ions. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(10), 2174-2182.
- Kiso, Y., Muroshige, K., Oguchi, T., Hirose, M., Ohara, T., & Shintani, T. (2011). Pore radius estimation based on organic solute molecular shape and effects of pressure on pore radius for a reverse osmosis membrane. *Journal of membrane science*, 369(ISSN: 0376-7388), 298.
doi:10.1016/j.memsci.2010.12.005
- Krampe, J. (2014). *Abwasserreinigung - Werte erhalten, Effizienz steigern und Ressourcen schonen : ÖWAV-Seminar Wien 2014, TU Wien, 25. - 26. Februar 2014* (Version of record ed.). Wien: Wien : Techn. Univ. Wien, Inst. f. Wassergüte, Ressourcenmanagement u. Abfallwirtschaft.
- Li, Y., Xu, Z., Xie, M., Zhang, B., Li, G., & Luo, W. (2020). Resource recovery from digested manure centrate: Comparison between conventional and aquaporin thin-film composite forward osmosis membranes. *Journal of membrane science*, 593(ISSN: 0376-7388).
doi:10.1016/j.memsci.2019.117436
- Lougheed, T. (2019). Alberta pilot plant marks the latest milestone for Forward Water Retrieved from
<https://www.cheminst.ca/magazine/article/alberta-pilot-plant-marks-the-latest-milestone-for-forward-water/>
- Luo, W., Xie, M., Song, X., Guo, W., Ngo, H. H., Zhou, J. L., & Nghiem, L. D. (2018). Biomimetic aquaporin membranes for osmotic membrane bioreactors: Membrane performance and contaminant removal. *Bioresour Technol*, 249(ISSN: 0960-8524), 68.
doi:10.1016/j.biortech.2017.09.170
- Ma, H., Burger, C., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2012). Highly Permeable Polymer Membranes Containing Directed Channels for Water Purification. *ACS Macro Lett*, 1(ISSN: 2161-1653), 726.
doi:10.1021/mz300163h
- Maurer, M., Schwegler, P., & Larsen, T. A. (2003). Nutrients in urine: Energetic aspects of removal and recovery. *Water Sci Technol*, 48(ISSN: 0273-1223), 46. doi:10.2166/wst.2003.0011
- McGovern, R. K., & Lienhard V, J. H. (2014). On the potential of forward osmosis to energetically outperform reverse osmosis desalination. *Journal of membrane science*, 469, 245-250.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.061>

- Meng, X., Zhuang, X., Fu, Y., Yuan, J., Li, S., & Chen, S. (2020). Local structure of NH₄Cl solution and its correlation with osmotic coefficient by molecular dynamics simulation and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 111, 103155. doi:<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103155>
- Mirshekar, L., Kamarehie, B., Jafari, A., Ghaderpoori, M., Karami, M. A., & Sahebi, S. (2021). Performance evaluation of aquaporin forward osmosis membrane using chemical fertilizers as a draw solution. *Environmental progress & sustainable energy*, 40(ISSN: 1944-7442), n/a. doi:10.1002/ep.13536
- MODERNWATER. Al Najdah Desalination Plant. Retrieved from https://www.modernwater.com/assets/downloads/Factsheets/MW_Factsheet_Al_Najdah_HIGHRES.pdf
- Munubarthi, K. K., Gautam, D. K., Anki Reddy, K., & Subbiah, S. (2020). Distributed parameter system modeling approach for the characterization of a high flux hollow fiber forward osmosis (HFFO) membrane. *Desalination*, 496, 114706. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114706>
- Nabeel, F., Rasheed, T., Bilal, M., Li, C., Yu, C., & Iqbal, H. M. N. (2020). Bio-Inspired Supramolecular Membranes: A Pathway to Separation and Purification of Emerging Pollutants. *Separation and purification reviews*, 49(ISSN: 1542-2119), 36. doi:10.1080/15422119.2018.1500919
- Netherlands, G. o. t. (2023). Christianne van der Wal-Zeggelink. Retrieved from <https://www.government.nl/government/members-of-cabinet/christianne-van-der-wal-zeggelink>
- 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(ISSN: 1383-5866). doi:10.1016/j.seppur.2020.116616
- Ouyang, W., Chen, T., Shi, Y., Tong, L., Chen, Y., Wang, W., . . . Xue, J. (2019). Physico-chemical processes. *Water Environ Res*, 91(ISSN: 1061-4303), 1377. doi:10.1002/wer.1231
- Perwitasari, D. S., Muryanto, S., Jamari, J., & Bayuseno, A. P. (2018). Kinetics and morphology analysis of struvite precipitated from aqueous solution under the influence of heavy metals: Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(ISSN: 2213-3437), 43. doi:10.1016/j.jece.2017.11.052
- Phuntsho, S., Shon, H. K., Majeed, T., El Saliby, I., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., . . . Lee, S. (2012). Blended Fertilizers as Draw Solutions for Fertilizer-Drawn Forward Osmosis Desalination. *Environmental Science & Technology*, 46(8), 4567-4575. doi:10.1021/es300002w
- Qin, Y., & Cabral, J. M. S. (2002). Review Properties and Applications of Urease. *Biocatalysis and Biotransformation*, 20(1), 1-14. doi:10.1080/10242420210154
- Ramsbacher, A. Q. A. (2023). *Weitergehende Behandlung von Kläranlagenablauf mittels Vorwärts-Osmose*. Wien: Wien.
- Randall, D. J., & Tsui, T. K. N. (2002). Ammonia toxicity in fish. *Marine Pollution Bulletin*, 45(1), 17-23. doi:[https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00227-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00227-8)
- Rastogi, N. K. (2019). Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. In (pp. 35).
- Reichardt, C., & Schmidt, A. (2022). Lösemittel. Retrieved from <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-12-01462>. Available from Thieme Gruppe RÖMPP Retrieved 2022/05/20, from Thieme Gruppe <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-12-01462>
- Ren, J., & McCutcheon, J. R. (2018). A new commercial biomimetic hollow fiber membrane for forward osmosis. *Desalination*, 442, 44-50. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.04.015>
- Riedel, E. (2010). *Allgemeine und anorganische Chemie*: de Gruyter.
- Safder, U., Ifaei, P., & Yoo, C. (2020). A novel approach for optimal energy recovery using pressure retarded osmosis technology: Chemical exergy pinch analysis – Case study in a sugar mill plant. *Energy conversion and management*, 213, 112810. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112810>
- Sahu, P. (2021). A comprehensive review of saline effluent disposal and treatment: Conventional practices, emerging technologies, and future potential. *Journal of water reuse and desalination*, 11(ISSN: 2220-1319), 65. doi:10.2166/wrd.2020.065

- Schneider, C., Rajmohan, R. S., Zarebska, A., Tsapekos, P., & Hélix-Nielsen, C. (2019). Treating anaerobic effluents using forward osmosis for combined water purification and biogas production. *Sci Total Environ*, 647(ISSN: 0048-9697), 1030. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.036
- Shaffer, D. L., Werber, J. R., Jaramillo, H., Lin, S., & Elimelech, M. (2015). Forward osmosis: Where are we now? *Desalination*, 356, 271-284. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.031>
- Sidey, V. (2016). On the effective ionic radii for ammonium. *Acta Crystallographica Section B*, 72(4), 626-633. doi:10.1107/S2052520616008064
- Sigurdarson, J. J., Svane, S., & Karring, H. (2018). The molecular processes of urea hydrolysis in relation to ammonia emissions from agriculture. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17(2), 241-258. doi:10.1007/s11157-018-9466-1
- Smits, M. C. J., Monteny, G. J., & van Duinkerken, G. (2003). Effect of nutrition and management factors on ammonia emission from dairy cow herds: models and field observations. *Livestock Production Science*, 84(2), 113-123. doi:<https://doi.org/10.1016/j.livprodsci.2003.09.014>
- Staff, C. (2012). Oman osmosis goes forward as \$650k plant completed. Retrieved from <https://www.constructionweekonline.com/projects-tenders/article-18387-oman-osmosis-goes-forward-as-650k-plant-completed>
- Taheri, R., Razmjou, A., Szekely, G., Hou, J., & Ghezlbash, G. R. (2016). Biodesalination—On harnessing the potential of nature’s desalination processes. *Bioinspiration & Biomimetics*, 11(4), 041001. doi:10.1088/1748-3190/11/4/041001
- Tansel, B., Sager, J., Rector, T., Garland, J., Strayer, R. F., Levine, L., . . . Bauer, J. (2006). Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes. *Separation and Purification Technology*, 51(ISSN: 1383-5866), 47. doi:10.1016/j.seppur.2005.12.020
- Thyssenkrupp. (2023). Das Potenzial von grünem Ammoniak für unser Klima. Retrieved from <https://www.thyssenkrupp.com/de/stories/nachhaltigkeit-und-klimaschutz/warum-die-energiewende-nur-mit-gruenem-ammoniak-gelingen-wird>
- Ward, A. J., Arola, K., Thompson Brewster, E., Mehta, C. M., & Batstone, D. J. (2018). Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis. *Water Res*, 135(ISSN: 0043-1354), 65. doi:10.1016/j.watres.2018.02.021
- Wingender, J. (2014). Fischsterben. Retrieved from <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-06-00925>. Available from Thieme Gruppe RÖMPP Retrieved 2014/10/30, from Thieme Gruppe <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-06-00925>
- Wingender, J., & Weiland, P. (2014). anaerobe Abwasserbehandlung. Retrieved from <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-01-02307>. Available from Thieme Gruppe RÖMPP Retrieved 2014/10/30, from Thieme Gruppe <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-01-02307>
- Xie, M., Luo, W., Guo, H., Nghiem, L. D., Tang, C. Y., & Gray, S. R. (2018). Trace organic contaminant rejection by aquaporin forward osmosis membrane: Transport mechanisms and membrane stability. *Water Res*, 132(ISSN: 0043-1354), 98. doi:10.1016/j.watres.2017.12.072
- Zhang, Z., Xu, Z., Song, X., Zhang, B., Li, G., Huda, N., & Luo, W. (2020). Membrane Processes for Resource Recovery from Anaerobically Digested Livestock Manure Effluent: Opportunities and Challenges. *Current Pollution Reports*, 6(2), 123-136. doi:10.1007/s40726-020-00143-7

10.3 Abbildungsverzeichnis

| | | |
|--------------|---|----|
| Abbildung 1 | Abbildung des temperaturabhängigen Verhältnisses von Ammonium und Ammoniak (Jafari Kang & Yuan, 2017)..... | 4 |
| Abbildung 2 | Darstellung verschiedener Eigenschaften und Ansichten einer Aquaporin Membran. (A)-(D) (Xie et al., 2018) (Hohlfaser); (E)-(G) (Camilleri-Rumbau et al., 2019)(Flat Sheet); (H)-(J)(Ren & McCutcheon, 2018) (Hollow-Fibre)..... | 20 |
| Abbildung 3 | Foto des verwendeten Membranmoduls | 21 |
| Abbildung 4 | Schemata der ablaufenden Prozesse bei der Verwendung der Membran | 21 |
| Abbildung 5 | Generelle Struktur und Funktionsweise des Ausschluss Mechanismuses von Aquaporin (Taheri et al., 2016)..... | 23 |
| Abbildung 6 | Gegenüberstellung Solute gegen Salinity Buildup (Ferby et al., 2020). | 25 |
| Abbildung 7 | Foto des Versuchsaufbaues der Vorwärtsosmose-Anlage | 32 |
| Abbildung 8 | R&I-Schema der Versuchsanlage | 33 |
| Abbildung 9 | Nachklärbecken der Versuchskläranlage (A) und Ultrafiltrationsanlage (B) mit Vorlagebehälter(C) und Permeatbehälter (D) | 35 |
| Abbildung 10 | Feed-Seite des VO-Moduls nach dem Versuch Nr. 38 (links) und Nr. 39 (rechts)(NaCl+1mg/L NH ₄ -N [Ⓞ] A;vgl. Tabelle 13) beim linken wurde kein Ultraschallbad zum Lösen verwendet. | 36 |
| Abbildung 11 | Abgesetzte Huminstoffe in einem Probenröhrchen (links); Niederschlag von Huminstoffen im Behälter B1 | 36 |
| Abbildung 12 | Verschaltungsmodus der Anlage im Zuglösung-Verdünnungsmodus..... | 37 |
| Abbildung 13 | Verschaltung der Anlage im Feedlösung-Konzentrationsmodus | 37 |
| Abbildung 14 | Darstellung der positiven Flussrichtung in den Berechnungen. | 38 |
| Abbildung 15 | Zusammenfassung des Wasserflux über alle durchgeführten Experimente [** vgl Feed Konz. ; * vgl. Foto Abbildung 10 (rechts)]..... | 40 |
| Abbildung 18 | Darstellung der Wiederfindungsraten bezogen auf die Anfangsmassen je Knotenpunkt K. | 41 |
| Abbildung 17 | Übersicht über die Experimente zur Ermittlung des Transportmechanismus des Ammoniums..... | 42 |
| Abbildung 18 | Übersicht über die Experimente zur Ermittlung des Transportmechanismus des Ammoniums. (LMH /ungefüllte Quadrate auf Sekundärachse) | 42 |
| Abbildung 19 | Verlust an NH ₄ -N bei der Aufkonzentrierung von Trübwasser bzw. Ablauf der Kläranlage | 44 |
| Abbildung 20 | Übersicht über den Verlauf der Konzentrationen an NH ₄ -N in den aufkonzentrierten Realproben..... | 44 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 21 Ausschnitt aus dem Verlauf der Konzentrationen NH ₄ -N auf der Feed- und Zuglösungsseite der Ablaufproben. (4.4_A_K & 5.4_A_K) | 45 |
| Abbildung 22 Ausschnitt aus dem Verlauf der NH ₄ -N Konzentrationen auf der Feed- und Zuglösungsseite der Ablaufproben. (4.4_B_K & 5.4_B_K)..... | 45 |
| Abbildung 23 Verlauf der NH ₄ -N Konzentrationen auf der Feed- und Zuglösungsseite der Trübwasserproben. (18.4_A_K & 18.4_A_K_2) | 46 |
| Abbildung 24 Verlauf der NH ₄ -N Konzentrationen auf der Feed- und Zuglösungsseite der Trübwasserproben. (18.4_B_K & 18.4_B_K_2) | 46 |
| Abbildung 25 Darstellung der Rückhalte für alle gemachten Versuche. Alle Werte sind auf der Sekundärachse aufgetragen. | 47 |
| Abbildung 26 Versuche mit Natrium- & Magnesiumsalzen mit spezifischem NH ₄ -N Fluss und der Wiederfindungsrate des PO ₄ _P. Konzentrationen auf der Sekundärachse | 48 |
| Abbildung 27 Darstellung des Konzentrationsfaktors für die Realproben für den Nährstoff PO₄ – P (Datenpunkte mit gestrichelter Linie auf sekundär Achse) | 49 |
| Abbildung 28 Mögliches Analgschema für die Einbindung in eine Kläranlage | 65 |

10.4 Tabellenverzeichnis

| | |
|---|---------|
| Tabelle 1 Verwendete Chemikalien..... | 27 |
| Tabelle 2 Übersicht über die gemessenen Analyten..... | 27 |
| Tabelle 3 Derzeitige Werte aus dem Labor (BG, Bestimmungsgrenze; NG, Nachweisgrenze) | 28 |
| Tabelle 4 Konzentrationen und Van´ t Hoff Faktoren der untersuchten Salze für die Zuglösung | 34 |
| Tabelle 5 Zusammensetzung synthetischer Ablauf..... | 35 |
| Tabelle 6 Auszug aus Tabelle 13..... | 43 |
| Tabelle 7 Auszug aus Tabelle 13..... | 48 |
| Tabelle 8 Auszug aus Tabelle 13..... | 49 |
| Tabelle 9 In der Literatur verwendete Aquaporin Set-Ups | 55 |
| Tabelle 10 Ladung der Membranoberfläche der Aquaporin Membran..... | 61 |
| Tabelle 11 Zukünftige Versuche für die Charakterisierung der Membran..... | 62 |
| Tabelle 12 Feedlösungs Zusammensetzungen | LXXVII |
| Tabelle 13 Übersichtstabelle aller Versuche | LXXVIII |

10.5 Formeln

| | |
|---|----|
| Formel 1 Abbaumechanismen des Harnstoffes (Sigurdarson, Svane & Karring, 2018)..... | 3 |
| Formel 2 Rückhalt für Verdünnungsmodus (Bilanzierung über Knotenpunkt K)..... | 28 |
| Formel 3 Rückhalt für Konzentrationsmodus (Bilanzierung auf Startpunkt)..... | 28 |
| Formel 4 Korrektur bei Probenentnahme für Konzentrationsmodus..... | 29 |
| Formel 5 Wasserflux J_w , zur Quantifizierung des Transmembranen Wasserflusses. V_i (i initial) bezeichnet das Startvolumina und V_f (f final) das Endvolumina. | 29 |
| Formel 6 Masse des Analyten s in dem Volumen V | 29 |
| Formel 7 Specific reverse solute flux (SRSF) J_s , zur Quantifizierung der Menge an Zuglösung welche in die Feedlösung gelangt. | 29 |
| Formel 8 Berechnung des Volumenstroms..... | 29 |
| Formel 9 Solute Flux..... | 29 |
| Formel 10 Wiederfindung wurde für jeden Knoten K (vgl. Abbildung 12 und Abbildung 13) einzeln berechnet..... | 30 |
| Formel 11 Wiederfindung bis inklusive des Knoten K_n . (Gesamtwiederfindung)..... | 30 |
| Formel 12 Allgemeine Formel für den Zusammenhang osmotischer Druck, hydraulischer Druck und Wasserflux..... | 30 |
| Formel 13 Adaptierte Formel für die Beschreibung des Vorwärts Osmose Prozesses..... | 30 |
| Formel 14 Osmotischer Druck nach van't Hoff'schem Gesetz..... | 31 |
| Formel 15 Konzentrationsfaktor, praktisch..... | 31 |
| Formel 16 Konzentrationsfaktor, theoretisch..... | 31 |